



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Facultad de Ingeniería Química

Análisis del comportamiento de catalizadores heterogéneos tipo zeolita (HZSM-5 y HBETA) en la transesterificación de aceite de soya modificado con ácidos grasos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

Isaac Nava Bravo

Dirigida por: Doctor Horacio González Rodríguez

M.C. Alfredo F. Fuentes Gutiérrez

Morelia Michoacán

Mayo de 2012

RESUMEN

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS TIPO ZEOLITA (HZSM-5 Y HBETA) EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA MODIFICADO CON ÁCIDOS GRASOS.

Por

Isaac Nava Bravo

Marzo del 2012

Ingeniero Químico

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez

M.C. Alfredo F. Fuentes Gutiérrez

Una fuente renovable de energía importante en la actualidad es la biomasa y dentro de esta alternativa energética, la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales o animales es de gran relevancia para el país. El biodiesel es un producto de la reacción de transesterificación de los triglicéridos de los aceites vegetales o de las grasas animales, y está conformado por largas cadenas de alquil-ésteres de ácidos grasos, dando como subproducto glicerina. Sus propiedades tales como viscosidad, contenido energético, número de cetano y cambio de fase a ciertas condiciones, lo hacen similar al diesel de petróleo. Pequeños y grandes productores de biodiesel generalmente usan NaOH como catalizador. Sin embargo si los aceites a tratar contienen 0.5% en peso o más, de ácidos grasos libres, y además contienen residuos de agua, puede ocurrir una segunda reacción con el aceite conocida como saponificación, produciendo jabones y una emulsión difícil de purificar. Una alternativa interesante para la producción de biodiesel consiste en utilizar un catalizador heterogéneo. Este tipo de catalizadores producen ésteres y glicerol de alta calidad, que pueden ser separados sin mayor problema de la mezcla de reacción. Además, el catalizador se puede recuperar con procesos físicos como centrifugación y filtración.

En esta tesis se estudió la conversión ácida de aceite de soya comercial enriquecido con un total de 0.5% de ácidos grasos (oleico y linoleico) utilizando zeolitas HZSM-5 y HBETA como catalizadores. Con este análisis será factible determinar las rutas probables de reacción durante la conversión catalítica de este aceite vegetal modificado. Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y adsorción de piridina analizada por FT-IR. Para el estudio de la reacción de transesterificación se usó un reactor de cristal a una temperatura de 75 °C, presión atmosférica y 1000 rpm de mezclado por 8 horas de reacción. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases.

Los resultados obtenidos indican que las zeolitas HZSM-5 y HBETA son capaces de generar productos metil ésteres de ácidos grasos (FAMEs por sus siglas en inglés) por medio de reacciones de transesterificación y esterificación del aceite de soya con

metanol. Además se obtuvieron productos de alto valor agregado de más de 18 carbonos en la cadena del metil éster del ácido graso. Los productos FAMEs de más de 18 carbonos se produjeron vía reacciones secundarias, después de la generación de los productos primarios FAMEs que se obtuvieron a partir de los ácidos grasos disponibles del aceite de soya modificado. Este tipo de especies FAMEs son benéficas para el biodiesel, ya que permiten mejorar su número de cetano y viscosidad. De esta manera, los catalizadores HZSM-5 y HBETA tiene el potencial para ser usados en este tipo de reacciones, por el tipo de distribución de productos de alto valor agregado que se puede obtener.

ABSTRACT

ANALYSIS OF THE BEHAVIOR OF ZEOLITE HETEROGENEOUS CATALYSTS (HZSM-5 AND HBETA) IN THE TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL MODIFIED WITH FATTY ACIDS.

By

Isaac Nava Bravo

March 2012

Chemical Engineer

Directed by: Dr. Horacio González Rodríguez

M.C. Alfredo F. Fuentes Gutiérrez

Nowadays a renewable source of energy is biomass and within this energetic alternative, biodiesel production from vegetable or animal oils is of great importance for the country. Biodiesel is produced by transesterification of triglycerides present in vegetable oils or animal fats, and is comprised of long chain alkyl esters of fatty acids, giving as a byproduct glycerin. Its properties such as viscosity, energy content, cetane number and phase change to certain conditions, make it similar to petroleum diesel. Small and large biodiesel producers generally use NaOH as catalyst. However if oils to be treated contain 0.5% by weight or more of free fatty acids, and also contain residual water, a secondary reaction with the oil can occur, known as saponification, producing an emulsion difficult to purify. An interesting alternative for the production of biodiesel is the use of heterogeneous catalysis. This type of catalysts can produce high quality esters and glycerol, which can be separated without difficulty from the reaction mixture. Further, the catalyst can be recovered with physical processes such as centrifugation and filtration.

In this thesis the acid conversion of commercial soybean oil enriched with 0.5 weight % of fatty acids (oleic and linoleic) using HZSM-5 and HBETA zeolites as catalysts was studied. From this analysis will be feasible to determine the probable reaction pathways during the catalytic conversion of the modified vegetable oil. The physicochemical properties of the catalysts were analyzed by X-ray diffraction (XRD), ²⁷Al nuclear magnetic resonance and pyridine adsorption analyzed by FT-IR. The transesterification reaction was performed in a glass reactor at 75 °C, atmospheric pressure and 1000 rpm for 8 hours. The reaction products were analyzed by gas chromatography.

The results showed that HZSM-5 and HBETA zeolites are capable to generate Fatty Acid Methyl Esters (FAMES) by transesterification and esterification reactions of

soybean oil with methanol. In addition important products containing more than 18 carbons in the chain of the fatty acid methyl ester were obtained. FAMEs products of more than 18 carbons were produced via secondary reactions, after the generation of primary FAMEs products. Such species are beneficial for biodiesel, improving its cetane number and viscosity. Thus HZSM-5 and HBETA catalysts have the potential to be used in these reactions due to the product distribution of high added value that can be obtained.

Dedicatoria.

Antes que nada, quiero agradecer ante todo a Dios por permitirme llegar hasta donde estoy, y darme esa fortaleza que cada día me ayudó a salir adelante con aquella esperanza de encontrar una luz que me ilumine en mi camino.

A mis Padres Antonio Isaac Nava Salinas y María Blanca Bravo Evide, por la educación que me heredaron, el apoyo en mi formación profesionalista y como persona, por la dedicación y trabajo que ambos hicieron por mi, por todos los consejos y su sonrisa que me mostraban cuando las pruebas de ácido nos comían y nunca se dejaron vencer en el trayecto de esta etapa. Gracias por la Fe que tuvieron en mí.

Al Doctor Héctor Hugo Nava Bravo, por enseñarme lo que es hacer un verdadero trabajo de investigación, y los regañones que me daba para despertar de esa burbuja creada tiempo a tras, así como a mis dos sobrinos, Isaac Nava Lucke, Gabriel Nava Lucke y Eliseo Nava Luke por compartir esa sonrisa que me embriagaba cada vez que los veía.

A mi hermano Eloy Tomás Nava Bravo por enseñarme a exigir más a la vida, a pensar con el corazón y no dejar que la sociedad se interponga en mis sueños. Gracias hermanito te quiero mucho, eres una gran persona.

A la Lic. Lizeth Lucke por enseñarme que no todo en la vida eran cosas malas, que siempre hay nuevas oportunidades para ser alguien diferente y disfrutar los frutos del día.

A la Doctora María Antonieta Goytia Gutiérrez, por darme la confianza en trabajar en su laboratorio, y enseñarme que los errores nos enseñan a ser alguien en la vida, por ser un gran ejemplo y su sonrisa que me decía todo en cuestiones de la vida.

A la Doctora Cynthia Armendariz por abrir las puertas de su corazón y confianza, que en muchas ocasiones me ayudaba a sonreír al día y corregir mis dudas de los demás.

A ti mi hermosa Ada, por estar siempre sonriéndome y compartiendo tu vida conmigo, además de ser también como mi mano derecha y un gran apoyo en toda ocasión. Contigo conocí las grandes facetas de la vida y el amor.

A mis colegas Ingenieros Víctor Romero, Ulises Montes Mares, Salvador Sánchez Álvarez y Fátima Alcantar Gama, por estar al pendiente de mí, y compartir un buen vino y comida en las situaciones en que el hambre y la desesperación golpeaban mi vida. Rogelio Lachino Lachino mi gran amigo y gran investigador antropólogo, quien también me dio grandes consejos acerca de cómo ser alguien y pelear por lo que uno quiere, gracias a ti, que siempre me has apoyado desde que nos conocimos en la licenciatura, he salido adelante.

Al ingeniero Eladio Nambo que me enseñó a respetarme, ver el significado de la vida en muchas facetas en el último año de la carrera.

Al laboratorio de bioenergía del CIEco, UNAM-Campus Morelia, por permitirme ser participe en sus proyectos de trabajo en la licenciatura de ciencias ambientales donde pude prepararme como académico apoyando en la asignatura de Energía y Medio Ambiente, así como tener la suerte de trabajar a lado de grandes personas como el M.C. René Bravo Martínez, el biólogo Pavka Patiño, Iván Cumana, el doctor Carlos García, y Montse Serrano encontrando grandes amigos.

Al Doctor Omar Masera Cerutti por enseñarme la problemática del Cambio Climático, y las nuevas alternativas de fuentes energéticas que puede hacer nuestro país un lugar sustentable.

A mis grandes compañeros de trabajo el licenciado Jorge Ortiz y Tania Arroyo, por enseñarme a trabajar con gran profesionalismo, por su ejemplo de responsabilidad, y su gran empeño en sacar adelante un tema importante para nuestro país: Las ecotecnologías.

Gracias a todos.

Agradecimientos.

Agradezco a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por haberme brindado las herramientas y conocimientos necesarios para mi formación académica, principalmente, a la facultad de ingeniería química, cuyo cuerpo académico de excelencia me brindó un panorama enorme para explotar mi ingenio y creatividad en mi formación profesional.

A la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH por el apoyo obtenido por medio del proyecto 20.3.

Al doctor Horacio González Rodríguez, por su ayuda, tiempo, grandes consejos y espacio que me brindó en su laboratorio para yo poder concluir este proyecto de investigación, el cuál aprendí mucho. Doctor siempre tuvo la razón, la exigencia que mostró en trayecto del desarrollo de esta tesis me ha ayudado a tener mejor cuidado en cuestiones de nuevas investigaciones que sigo desarrollando. Gracias doctor.

A mi coasesor M.C. Alfredo F. Fuentes Gutiérrez por ser como un hermano y amigo que supo entenderme en el mismo lenguaje Ingenieril y como un buen mentor en la vida, corrigiéndome cuando me equivocaba y llegaba hablar de más de las cosas. Además de la atención, asesoramiento y espacio brindado para trabajar la tesis y otras investigaciones en la temática de biocombustibles en el laboratorio de Ecotecnologías.

Al laboratorio de Ecotecnologías del Centro de Investigaciones en Ecosistemas (CIEco) de la UNAM campus Morelia por la inversión que hizo para que yo pudiera viajar y relacionarme con investigadores que han trabajado en esta línea de investigación de las fuentes renovables, especialmente la producción de biodiesel.

A la doctora María del Carmen Chavez Parga por su gran ayuda utilizando el equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier del Posgrado de Ingeniería Química.

A los miembros de la mesa de sinodal por las observaciones realizadas a este trabajo y su interés que me mostraron en estos temas de biocombustibles.

ÍNDICE.

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iv
Dedicatoria.....	vi
Agradecimientos.....	viii
Lista de figuras.....	xi
Lista de tablas.....	xiii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Justificación.....	2
1.4 Alcance.....	3
1.5 Hipótesis.....	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Biodiesel.....	5
2.2 Impacto ambiental del biodiesel.....	8
2.3 Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.....	9
2.3.1 Producción de biodiesel sin catalizador.....	10
2.3.2 Producción de biodiesel en dos etapas: catálisis ácida seguida de catálisis básica.....	11
2.3.3 Producción de biodiesel vía catálisis homogénea básica (convencional).....	12
2.4 Catálisis heterogénea.....	12
2.5 Mecanismo de reacción de los catalizadores.....	13
2.6 Catalizadores heterogéneos tipo zeolita.....	15
2.6.1 Características generales de las zeolitas.....	16
2.6.2 Relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	17
2.6.3 Naturaleza del catión.....	17
2.6.4 Influencia de la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	18

2.6.5	Selectividad de forma.....	19
2.6.6	Selectividad de forma por exclusión de tamaño.....	20
2.6.7	Selectividad de forma por difusión configuracional	20
2.6.8	Selectividad de forma hacia estados de transición.....	21
2.7	Estructuras de las Zeolitas	21
2.7.1	Zeolita HZSM-5	21
2.7.2	Zeolita HBETA.....	22
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		24
3.1	Caracterización de los catalizadores	24
3.1.1	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al.....	25
3.1.2	Difracción de rayos X (DRX).....	25
3.1.3	Adsorción de piridina analizada por FT-IR.	26
3.2	Modificación del aceite de soya comercial.	27
3.2.1	Estudio de la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado	29
3.3	Cromatografía de gases.....	30
CAPITULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....		33
4.1	Caracterización de los catalizadores.....	33
4.1.1	Propiedades texturales.	33
4.1.2	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al.....	33
4.1.3	Difracción de rayos X (DRX).....	34
4.1.4	Adsorción de piridina analizada por FT-IR.	35
4.2	Modificación del aceite de soya comercial.	36
4.2.1	Estudio de la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado	37
4.2.2	Estudio de reacción usando NaOH como catalizador.	37
4.2.3	Estudio de la conversión ácida de aceite de soya modificado mediante catálisis heterogénea con zeolitas HZSM-5 y HBETA	40
4.2.4	Distribución de productos FAMEs usando zeolitas HZSM-5 y HBETA.....	42
4.2.5	Distribución de productos FAMEs por grupos.	43
4.2.6	Rutas probables de reacción.....	48
CONCLUSIONES		53
Bibliografía		54

Lista de figuras.

Figura 2.1 Consumo de fuentes primarias de energía de algunos países (Fuente: Energy Information Administration, EUA).....	6
Figura 2.2 Reacción de transesterificación de los triglicéridos de los aceites vegetales....	9
Figura 2.3 Reacciones reversible y consecutiva de la transesterificación de los aceites vegetales.....	10
Figura 2.4 Reacción de esterificación.....	11
Figura 2.5 Reacción del catalizador homogéneo básico Brønsted.....	13
Figura 2.6 Creación de un alcóxido a partir de un catalizador heterogéneo (zeolita) básico Brønsted y metanol.....	14
Figura 2.7 Formación de un grupo alcóxi a partir de un catalizador heterogéneo básico Lewis.....	14
Figura 2.8 Protonación del grupo carbonilo del éster por parte de un catalizador ácido.....	15
Figura 2.9 Dos estructuras primarias de zeolita donde los tetraedros están unidos por un vértice.....	17
Figura 2.10 Sitios ácidos de la zeolita.....	18
Figura 2.11 Efecto de la polarización del Aluminio “Extrared” (EFAL) sobre los sitios tipo Brønsted generado por tratamientos térmicos o químicos.	19
Figura 2.12 Selectividad de forma hacia los reactivos.	20
Figura 2.13 Selectividad de forma hacia productos.....	20
Figura 2.14 a) Dirección de los canales que forman la zeolita HZSM-5 (Kokotalio y Col., 1978 y Olson y Col., 1981) y b) Vista de la estructura MFI a lo largo [010] (Atlas de las zeolitas).....	22
Figura 2.15 a) Dirección de los canales que forman a la zeolita HBETA (Newman y Col., 1983 y Olson y Higgins y Col., 1988) y b).- Vista a lo largo de la estructura BEA [010] (Atlas de las zeolitas).....	23
Figura 3.1 Sistema de reacción.	29
Figura 3.2 Cromatógrafo de gases de la Universidad Autónoma de Chapingo	31
Figura 4.1 Espectros de RMN de ²⁷ Al, para las muestras de zeolita	

HBETA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$) y HZSM5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$).	34
Figura 4.2 Difractogramas para las zeolitas HZSM5 y HBETA.	35
Figura 4.3 Espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre HZSM-5 y HBETA después de la evacuación a diferentes temperaturas: (a) 100 °C y (b) 200 °C.....	36
Figura 4.4 Producto final de la reacción de transesterificación del aceite de soya con catálisis homogénea. (A) Formación de dos fases: la glicerina como fase pesada y la ligera que es biodiesel. (B) Biodiesel con trazas de jabón. (C) Biodiesel que al lavarse creó una emulsión de jabón que no se separó en distintas fases.....	38
Figura 4.5 Esquema para la formación de los productos FAMEs obtenidos en la transesterificación con NaOH como catalizador.....	40
Figura 4.6 Producto final obtenido con catálisis heterogénea con zeolita HZSM-5.....	41
Figura 4.7 Producto final obtenido con catálisis heterogénea con zeolita HBETA.	41
Figura 4.8 Distribución de productos por grupo obtenida con el catalizador HZSM-5	44
Figura 4.9 Distribución de productos por grupo obtenida con el catalizador HBETA.	45
Figura 4.10 Grupo PP FAMEs que se formaron en altos porcentajes en cada muestra de reacción con el catalizador HZSM-5.....	46
Figura 4.11 Grupo PP FAMEs constituidos por especies que aparecieron en porcentajes menores del 7% con el catalizador HZSM-5.....	46
Figura 4.12 Grupo PP FAMEs constituidos por especies que aparecieron en porcentajes apreciables con el catalizador HBETA.....	47
Figura 4.13 Reacciones del aceite de soya: (a) transesterificación y (b) esterificación mediante catálisis heterogénea ácida con las zeolitas HZSM-5 y HBETA.....	49
Figura 4.14 Etapas en la formación de metil ésteres de ácidos grasos de más de 18 carbonos.	50

Lista de tablas.

Tabla 2.1	Propiedades físicoquímicas del biodiesel obtenido con diferentes aceites vegetales en comparación con el diesel de petróleo.....	7
Tabla 2.2	Composición (% peso) de diferentes ácidos grasos contenidos en aceites y grasas animales*	8
Tabla 3.1	Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas.....	24
Tabla 3.2	Especies de ácidos grasos en el aceite de soya reportado en el libro <i>Química Orgánica</i> de Robert Thorton Morrison, página 1242.....	29
Tabla 3.3	Especies metil ésteres de ácidos grasos (FAMES) estándar del Cromatógrafo de gases.	32
Tabla 3.4	Características del cromatógrafo de gases.....	32
Tabla 4.1	Propiedades texturales de los catalizadores.....	33
Tabla 4.2	Distribución de productos FAME (Fatty Acid Methyl Ester) obtenida por transesterificación del aceite de soya modificado utilizando catálisis homogénea (NaOH) a 75 °C por cinco horas de reacción.	39
Tabla 4.3	Distribución de metil ésteres de ácidos grasos (FAMES por sus siglas en inglés) en la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado utilizando zeolita HZSM-5.	42
Tabla 4.4	Distribución de metil ésteres de ácidos grasos en la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado, utilizando zeolita HBETA.	43
Tabla 4.5	Productos metil ésteres de ácidos grasos (FAME) de cadena larga.....	47
Tabla 4.6	Propiedades de número de cetano y poder calorífico de algunas especies de metil ésteres de ácidos grasos (Handbook of Chemistry and Physics, 2005)	52

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Generalidades.

Dentro del alcance del hombre existen varias fuentes alternas de energía que poseen potencial para cubrir nuestras necesidades básicas, estas fuentes son el sol, el viento, las mareas, las olas y la biomasa vegetal; esta última ha cobrado gran importancia en los últimos años y dentro de ella se encuentran los biocombustibles líquidos tales como el biodiesel y bioetanol (García-Costa y Col., 2009).

El biodiesel es un producto de la reacción de transesterificación de los triglicéridos de los aceites vegetales o de las grasas animales con metanol, y está conformado por largas cadenas de Metil Ésteres de Ácidos Grasos (FAME por sus siglas en inglés). En esta reacción se produce glicerina como subproducto, que puede ser comercializada tanto en la industria farmacéutica, como en la jabonera. Las propiedades del biodiesel tales como viscosidad, contenido energético, número de cetano y cambio de fase a ciertas condiciones, lo hacen similar al diesel de petróleo.

El principal factor que determina el precio del biodiesel es su costo de refinación, dicho proceso representa el 88% del costo total de producción (Haas y Col., 2006). Pero no sólo el costo de refinación limita su producción, también el costo de purificación del biodiesel, tanto para separar el catalizador, como los subproductos obtenidos a partir de esta reacción con los aceites vegetales.

Los pequeños y grandes productores de biodiesel usualmente usan como catalizador hidróxido de sodio, por ser muy eficaz en acelerar la reacción de transesterificación del aceite. El problema con este catalizador es que si no se usan aceites bien refinados con un porcentaje menor de 0.5 %peso de ácidos grasos libres y libre de agua, puede ocurrir una segunda reacción, conocida como saponificación, obteniendo al final una emulsión de jabones, aceite que no reaccionó, sosa y biodiesel, siendo necesario recurrir a los procesos costosos de lavado y purificación del biodiesel (Di Serio y Col., 2007).

Los costos de producción de biodiesel serían menores si se utilizara un catalizador heterogéneo en sustitución de uno homogéneo. Este tipo de catalizadores producen ésteres y glicerol de alta calidad (Bournay y col., 2005), que pueden ser separados sin ningún problema debido a que no existe formación de emulsión. Una ventaja adicional es que no se necesitan operaciones de purificación sofisticadas, además de que el catalizador se puede recuperar con procesos físicos como centrifugación y filtración.

Este proyecto de tesis se enfoca al estudio de la conversión ácida de aceite de soya modificado con un total de 0.5% de ácidos grasos (oleico y linoleico) mediante catálisis heterogénea con zeolitas HZSM-5 y HBETA. Para esto, se realizarán experimentos catalíticos en un reactor de cristal, a temperatura de 75 °C, presión atmosférica y 1000 rpm. El análisis de la distribución de productos obtenida durante la conversión ácida con este tipo de aceite, permitirá determinar el comportamiento catalítico de estos sistemas heterogéneos, y establecer las rutas probables de reacción. Adicionalmente las propiedades físico-químicas de los catalizadores serán analizadas por DRX, RMN de ²⁷Al, y adsorción de piridina analizada por FT-IR.

1.2 Objetivo

Determinar el comportamiento catalítico y las rutas probables de reacción de las zeolitas HZSM-5 y HBETA en la conversión ácida del aceite de soya comercial modificado con ácidos grasos libres oleico y linoleico (0.5%) y analizar la factibilidad de producción de metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) mediante el uso de estos catalizadores.

1.3 Justificación.

En la transesterificación de los aceites vegetales con metanol tradicionalmente se han utilizado catalizadores básicos homogéneos, tanto a escala laboratorio como a nivel industrial. Una limitación de estos catalizadores alcalinos es su sensibilidad a altas concentraciones de ácidos grasos libres y al contenido de agua en los aceites vegetales reciclados de cocina, así como en los refinados (Bournay y Col.,2005), corriendo el riesgo de una segunda reacción que produce jabones, y al final del proceso una emulsión que es costosa de purificar para obtener finalmente biodiesel. Cuando se usa hidróxido de sodio como catalizador, este tiene ciertas limitaciones, por ejemplo, el aceite no debe contener más de 0.5% de ácidos grasos libres y tampoco agua (Di Serio y col., 2007), además de que en el producto final se tiene que neutralizar la sosa con un ácido, para producir una sal y ser separado del biodiesel. Este proceso resulta muy costoso en el proceso de producción de biodiesel. Cuando se usa NaOH como catalizador, la distribución de productos contiene típicamente metil ésteres de ácidos grasos Oleico y linoleico en gran porcentaje. Por ende, los productos de estas dos especies por lo regular, dan las propiedades físico-químicas al biodiesel (Knothe 2005).

Como es bien sabido, las zeolitas, por ser efectivas como catalizadores heterogéneos, se han usado en diferentes procesos, principalmente en la desintegración catalítica del petróleo para la producción de ciertos productos de alto valor agregado. Por ello, el presente trabajo está dirigido a estudiar el comportamiento

y posibles rutas de reacción de las zeolitas HZSM-5 y HBETA como catalizador heterogéneo en la conversión ácida de aceite de soya modificado con 0.5% en peso de ácidos grasos oleico y linoleico. Este estudio permitirá verificar si es posible generar productos FAMES distintos a los que se obtienen cuando se usa NaOH como catalizador en este tipo de reacciones. Además resulta benéfico utilizar catalizadores heterogéneos en estas reacciones, ya que se evita la formación de jabón y resulta más fácil la separación de los productos de la mezcla de reacción.

1.4 Alcance.

Para modificar la concentración de ácidos grasos libres (lo cual le proporciona la característica ácida a los aceites vegetales) del aceite de soya, se medirá el porcentaje de ácidos grasos libres en este aceite mediante técnicas de titulación con fenolftaleína y NaOH al 0.1 N; después de dicha determinación se le agregarán ácidos grasos oleico y linoleico (Aldrich) según la cantidad necesaria para tener 0.5% de ácidos grasos libres en el aceite de soya.

Las zeolitas HZSM-5 y HBETA con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 y 75 respectivamente, serán tratadas térmicamente a una temperatura de 400 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, con el propósito de tener las zeolitas en su forma ácida. Después, se determinarán sus propiedades fisicoquímicas: estructura cristalina (DRX), coordinación del aluminio presente en las zeolitas HZSM5 y HBETA (RMN de ^{27}Al) y acidez superficial (FT-IR de piridina adsorbida). Esto permitirá relacionar el comportamiento catalítico de las zeolitas empleadas con sus propiedades físico-químicas.

La conversión catalítica del aceite de soya modificado, se realizará en un reactor de cristal, provisto de un termómetro para poder monitorear la temperatura de la mezcla, y un refrigerante con agua de enfriamiento. La relación molar metanol/aceite será de 14, con un total de 0.5% en peso de ácidos grasos libres, y posteriormente se estudiará el comportamiento de los catalizadores HZSM-5 y HBETA en este aceite modificado, a una temperatura de 75 °C, 1000 rpm, presión atmosférica, y 4 gramos de catalizador. Los productos obtenidos se analizarán por cromatografía de gases para determinar la distribución de productos en cada muestreo.

Por último, en base a la distribución de los principales grupos de productos, se identificarán las principales rutas de reacción durante la conversión ácida del aceite de soya modificado y se relacionará el comportamiento catalítico de las zeolitas con sus propiedades fisicoquímicas.

1.5 Hipótesis.

Basándonos en la literatura sobre el uso de las zeolitas HZSM-5 y HBETA en diferentes tipos de reacciones, se ha visto que la alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en ellas, proporciona una gran actividad catalítica debido a su alta densidad de sitios ácidos (Chen y Col., 1996). Además, su arreglo cristalino permite tener selectividad para la difusión de reactivos y productos dentro de sus cavidades (Sharma y Col., 2008), permitiendo obtener un mayor rendimiento de compuestos de alto valor. Estas características de las zeolitas permitirán obtener un biodiesel de alta calidad, que será competitivo con el diesel de petróleo. Las propiedades deseables del biodiesel serán el resultado de las rutas de reacción que promoverán las zeolitas a través de la catálisis ácida.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

El presente capítulo aborda las generalidades acerca del biodiesel, su importancia, y el tipo de catálisis que se ha usado para mejorar el proceso de su producción. Así como la importancia que tiene al usar los catalizadores heterogéneos en este tipo de reacciones y las características de las zeolitas como una buena alternativa en este tipo de reacciones químicas.

2.1 Biodiesel.

El sector que más consume diesel de petróleo es el de transporte, el cual es uno de los principales factores que hacen que los problemas del calentamiento global aumenten, debido a los gases de efecto invernadero que los automóviles expulsan después de la combustión. Hoy en día existen alrededor de 800 millones de automóviles, que consumen el 50% de la energía producida en el mundo, además el transporte individual va aumentando alarmantemente, teniendo como ejemplo en los Estados Unidos de América que por cada 1000 personas, 776 manejan su propio automóvil (Bravo, 2006).

El petróleo es una de las principales fuentes de energía que más se ha consumido en la última década, siendo los países como Estados Unidos, México, España, Tailandia, entre otros los que se han hecho más dependientes de esta fuente energética (ver figura 2.1).

Por ejemplo, nuestro país es muy dependiente del combustible fósil, más por el sector transporte que ha incrementado en los últimos años de manera desmedida, siendo el 50% el consumo del petróleo por parte de México (ver figura 2.1).

Otro combustible muy consumido en nuestro país es el gas natural, sabiendo que muchas familias cuyo proceso de cocción de alimentos es mediante esta fuente energética en mayor porcentaje con respecto a otros métodos de cocina, como el microondas u parrillas eléctricas.

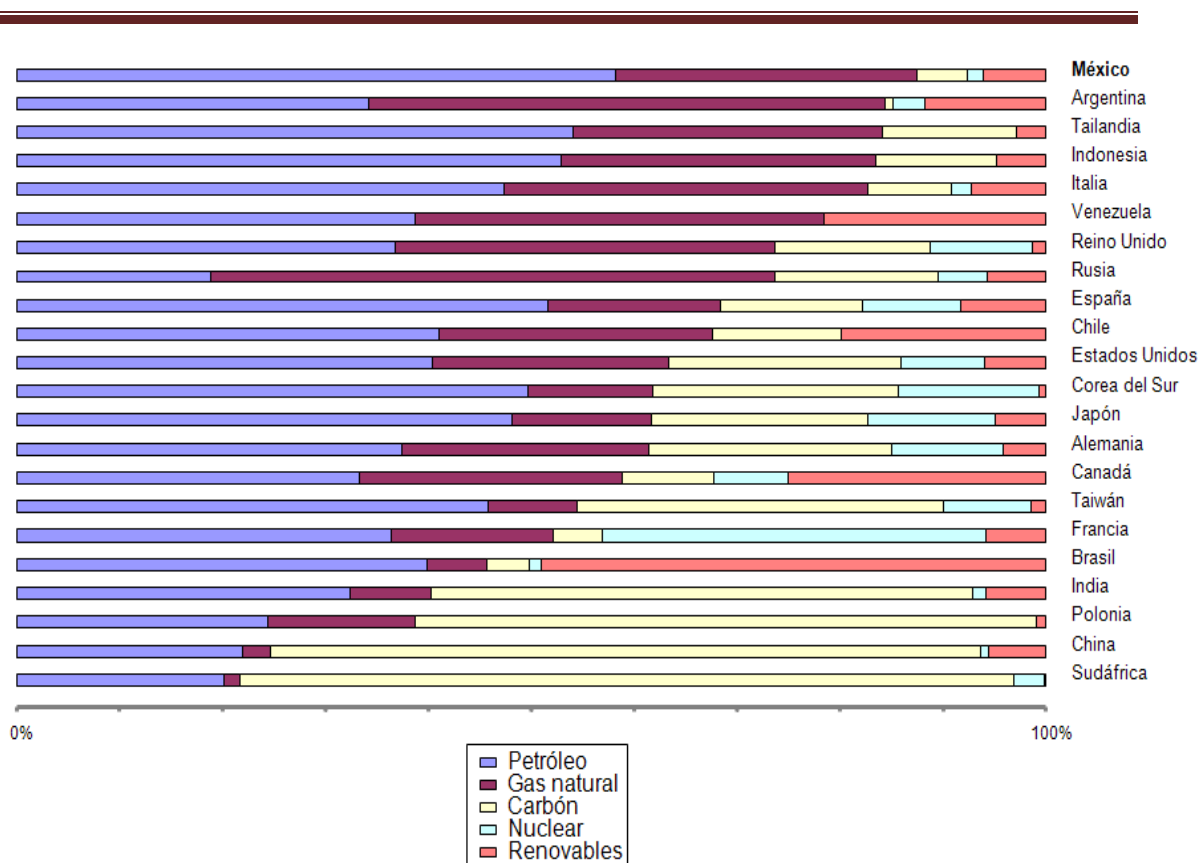


Figura 2.1 Consumo de fuentes primarias de energía de algunos países. (Fuente: Energy Information Administration, EUA).

Actualmente se siguen encontrando nuevos yacimientos de petróleo, pero con pocas cantidades de este combustible fósil, llevándonos en estos últimos años a la búsqueda de nuevas formas alternas de energía que además de satisfacer nuestras necesidades energéticas, ayudarán a disminuir el cambio climático.

En 1990 Rudolf Diesel en una exposición mundial demostró el funcionamiento de su máquina con aceite de maní. En esa presentación dijo que la utilización de los aceites vegetales como combustible para los motores puede parecer insignificante hoy, pero que estos aceites pueden llegar a ser tan importantes como el petróleo en el futuro (Bravo, 2006). El problema es que los aceites vegetales no se pueden usar directamente en los motores debido a que son muy viscosos, además de proveer una pobre atomización, combustión incompleta y deposiciones de carbono en el inyector y en los asientos de las válvulas (Demirbas, 2008). Actualmente existe una nueva opción que es el biodiesel, el cual se puede producir a partir del aceite vegetal, siendo una buena alternativa energética, renovable y amigable con el medio ambiente. La reacción de transesterificación de los aceites vegetales nos permite obtener este biocombustible líquido, que no es más que *metil ésteres de ácido graso*, obteniendo bajas viscosidades y propiedades parecidas a las del diesel de petróleo (ver tabla 2.1).

El biodiesel puede obtenerse con diferentes tipos de aceites vegetales tales como el aceite de colza, soya, aceite de palma, girasol, o grasas animales y ser utilizado como un sustituto total o parcial del diesel de petróleo. Una ventaja de utilizar este combustible es que la mayoría de los motores convencionales de diesel no necesitan ser modificados a la hora de usar este sustituto bioenergético (Bravo, 2006).

Tabla 2.1 Propiedades físico-químicas del biodiesel obtenido con diferentes aceites vegetales, en comparación con las del diesel de petróleo.

propiedad	diesel	aceite de girasol	metil éster de girasol	aceite de colza	metil éster de colza
Densidad (15°C) (kg/l)	0,84	0,92	0,89	0,9	0,883
Punto de ignición (°C)	63	215	183	200	153
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	3,2	35	4,2	39	4,8
Número de cetano	45 – 50	33	47 – 51	35 - 40	52
Calor de combustión (Mj/kg)	44	39,5	40	----	40
Punto de enturbiamiento(°C)	0	-6,6	3	----	-3
Azufre (% peso)	0,3	<0,01	<0,0 1	<0,01	<0,0 1
Residuo de carbón (% peso)	0,2	0,42	0,05	----	----

El número de cetano es una propiedad y medida de la calidad de la volatilidad del combustible diesel, basado en el retraso de encendido cuando este es inyectado en un motor de compresión diesel (Knothe y Col., 2003). El alto número de cetano en el combustible significa un corto retraso de ignición y mejor calidad del biodiesel. Un estudio realizado por la EPA (Environmental Protection Agency) reveló que el biodiesel tiene un número de cetano cercano al diesel del petróleo. Siendo el número de cetano del biodiesel entre 47-51 vs 45-50 del diesel (Villegas y Col., 2005).

El diesel está compuesto por hidrocarburos con números de carbono entre C₁₀ y C₂₂ (Knothe y Col., 2003); mientras que el biodiesel está compuesto por metil ésteres de ácidos grasos provenientes de los triglicéridos del aceite vegetal, que son ácidos grasos unidos a un grupo de glicerol. Estos ácidos grasos también tienen un número de carbonos fijo (ver tabla 2.2), dependiendo del tipo de aceite que se use. Algunos de ellos, como el aceite de soya, puede proporcionar ácidos grasos con alto número de carbonos, entre C₁₆ y C₁₈ que al transesterificarse nos dará al final un biodiesel con altos números de cetano y calor de combustión aceptables (Knote, 2005), el cual hará que este derivado del aceite vegetal sea competitivo con el diesel de petróleo, dando mejores resultados a la hora de usarse en los motores de diesel.

Tabla 2.2 Composición (% en peso) de diferentes ácidos grasos contenidos en aceites y grasas animales*

% en peso de los ácidos grasos sustituyentes en diferentes aceites y grasas						
Materia prima	Palmítico (16:0)	Esteárico (18:0)	Palmitoleico (16:1)	Oleico (18:1)	Linoleico (18:2)	Otros ácidos
semilla de algodón	28.6	0.9	0.1	13	57.2	0.2
semilla de amapola	12.6	4	0.1	22.3	60.2	0.8
Colza	3.5	0.9	0.1	64.1	22.3	9.1
semilla de cártamo	7.3	1.9	0.1	13.5	77	0.2
Semilla de girasol	6.4	2.9	0.1	17.7	72.8	0.1
aceite de soya	11	4	No	24	54	7
Aceite de canola	4	2	No	62	22	10
Aceite de coco	9	3	No	6	2	71
Aceite de maíz	11	2	No	28	58	1
Aceite de oliva	13	3	No	71	10	1
Aceite de palma	45	4	No	40	10	1
Sebo vacuno	24	19	No	43	3	4

*Para el 16:1 del ácido graso palmitoleico, el 16 indica que está conformado por 16 carbonos y el 1 indica que es mono-insaturado; es decir, este es un ácido graso insaturado (Pinnarat y Col.,2008).

Muchos países desarrollados están dando prioridad a la producción de biodiesel, principalmente los países europeos. Muestra de ello es que la Unión Europea publicó la norma 2003/30/EC, que exige el uso de mezclas de biodiesel con diesel entre el 2% en el 2005 al 5.75% para el 2010, y se espera que esta proporción de mezclas aumente para su comercialización en el mercado del transporte de todos los países miembros de la Unión Europea (Canoira y Col., 2008).

2.2 Impacto ambiental del biodiesel.

Una ventaja del biodiesel sobre el diesel de petróleo radica en sus propiedades amigables al ambiente. En primer lugar, el biodiesel es renovable y biodegradable, emite menos CO₂, CO y SO_x. Por ejemplo, al usar biodiesel, las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y de dióxido de azufre (SO₂) se reducen casi en su totalidad; las

emisiones de hollín se reducen 40-60%; los hidrocarburos 10-50%; las emisiones de monóxidos de carbono se reducen 10-50%; los hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos (PAHs), y en particular de los derivados cancerígenos como el fenantreno un 97%; Benzoflúorantreno 56%; Benzopirenos 71%; finalmente, las emisiones de los compuestos aromáticos como benceno y antraceno se reducen en un 50%. Los óxidos nitrosos (NO_x) se reducen o aumentan de 5% a 10%, de acuerdo con el desgaste del motor y la calibración de la bomba de inyección. Además se estima que en menos de 21 días desaparece toda traza de biodiesel en la tierra, mientras que en solución acuosa, el 95% tarda en desaparecer en 28 días (Villegas y Col.,2005).

2.3 Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.

La reacción química de la que se obtiene biodiesel se llama transesterificación, no es más que el intercambio de un grupo alcoxi de un éster por otro de un alcohol. Esto sucede con los triglicéridos contenidos en el aceite, que reaccionan con tres moléculas de metanol (ya que este es el más utilizado en este tipo de reacciones por ser más barato que otros alcoholes y fácil de conseguir) en un medio básico u ácido tal como se muestra en la figura 2.2.

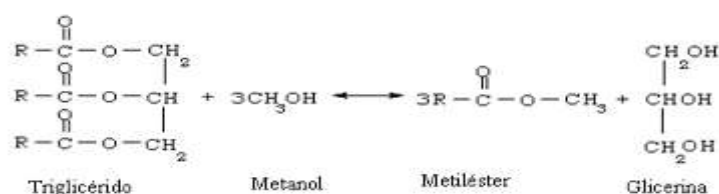


Figura 2.2 Reacción de transesterificación de los triglicéridos de los aceites vegetales.

La generación de metil ésteres de ácidos grasos ocurre en tres etapas reversibles consecutivas (ver figura 2.3) donde los triglicéridos se transforman en digliceridos, monoglicerios y finalmente el glicerol, mejor conocido como glicerina. Conforme avanzan estas reacciones, se producen gradualmente los metil ésteres, para que al final obtengamos tres moléculas de metil ésteres de ácidos grasos (Diasakou y Col., 1998).

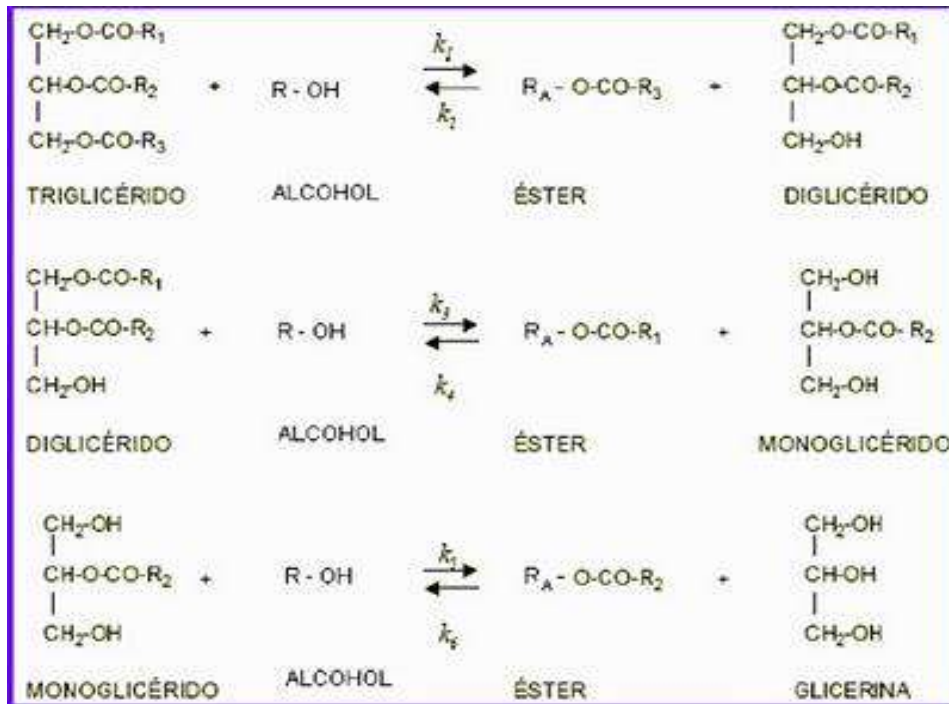


Figura 2.3 Reacciones reversible y consecutiva de la transesterificación de los aceites vegetales.

Esta reacción puede alcanzar el equilibrio, para esto se requiere adicionar un catalizador para que dicho equilibrio se desplace hacia los productos en menor tiempo, situación similar cuando se agrega en exceso metanol, obteniendo altas conversiones de metil ésteres de ácidos grasos, que son los que conforman al biodiesel. Existen varios métodos de reacción para poder llevar a cabo la transesterificación de los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal para obtener biodiesel:

- a) Producción de biodiesel sin catalizador.
- b) Producción de biodiesel llevado a cabo en dos etapas: catálisis ácida seguida de catálisis básica.
- c) Producción de biodiesel vía catálisis homogénea básico (convencional).

2.3.1 Producción de biodiesel sin catalizador.

Producir biodiesel sin catalizador es una opción prometedora debido a que al final del proceso no se necesita la etapa de purificación del producto, simplemente se requiere separar por decantación la glicerina formada como subproducto. El problema es que para llevar a cabo este proceso, se necesitan condiciones supercríticas como temperaturas mayores de 300 a 400 grados centígrados y presiones mayores de 100 a 450 bar obteniendo de 90 a 95% de conversión del aceite en un tiempo de reacción de 45 minutos, pero con proporciones molares de metanol/aceite de 42:1 (Pinnarat y col., 2008), haciendo muy costoso el proceso.

2.3.2 Producción de biodiesel en dos etapas: catálisis ácida seguida de catálisis básica.

Una opción para hacer al biodiesel competitivo frente al diesel de petróleo, es utilizar aceites vegetales usados o grasas animales. El único inconveniente es que tienen una gran concentración de ácidos grasos libres. Cuando se hace uso de esta materia prima es cuando se recurre al proceso de catálisis ácida, para esterificar los ácidos grasos libres (ver figura 2.4), siguiendo con la reacción de transesterificación mediante catálisis básica.

Por lo regular se hace uso del ácido sulfúrico (H_2SO_4) para disminuir el nivel de ácidos grasos libres de la materia prima, y después se recurre al NaOH u KOH para lograr la reacción de transesterificación del aceite vegetal.

Recientes investigaciones han demostrado que al usar sólo catalizadores ácidos pueden promover también ambas reacciones: esterificación y transesterificación (Zhang y Col., 2003).

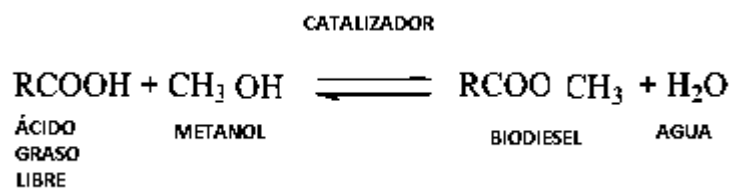


Figura 2.4 Reacción de esterificación.

Si se considera emplear aceite usado de cocina como materia prima regularmente este contiene agua en un 3% en peso del aceite y 6% en peso de ácidos grasos libres (Loterio y Col., 2005), y antes de usarse, se requiere reducir al menos por debajo de 0.5% en contenido de ácidos grasos libres y de preferencia no contener agua, para evitar la formación de jabón, cuando se usa hidróxido de sodio o de potasio para la reacción (Tesser y Col., 2005).

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte que libera especies H^+ para protonar la parte carboxílica de los ácidos grasos libres contenidos en el aceite (Aranda y Col., 2008). Con sólo 0.1 % de H_2SO_4 es suficiente para llevar a cabo la reacción, obteniendo 90% de rendimiento a 130 °C (Aranda y Col., 2008). A menor temperatura (50 °C) se necesita mayor cantidad de este catalizador homogéneo (> 2% en peso), de acuerdo con Marchetti y col., 2008. Una desventaja de este proceso es la neutralización y purificación del aceite para separar el ácido sulfúrico remanente, y además, el tiempo de vida de los reactores usados serán menores de lo usual, ya que se trabaja con sustancias demasiado corrosivas.

2.3.3 Producción de biodiesel vía catálisis homogénea básica (convencional)

El proceso con NaOH como catalizador básico es el más utilizado por pequeños y grandes productores de biodiesel. Las condiciones de reacción usando sosa como catalizador son: temperatura entre 50 a 60 °C y presión atmosférica, obteniendo altas conversiones en menos de 1 hora de reacción y a bajas proporciones molares de alcohol/aceite.

También se ha usado hidróxido de potasio (KOH), obteniendo buenos resultados a condiciones típicas de operación. Por ejemplo, a una temperatura de 60 °C, concentración de catalizador de 1 % en peso, y una proporción molar de alcohol/aceite de 6:1, en una hora de reacción se obtiene 95% de rendimiento (Sing y col., 2006).

El problema de esta alternativa es que todos estos tipos de catalizadores son muy sensibles al agua y al contenido de ácidos grasos libres en la materia prima. No más del 0.06 % en peso de agua y menos del 0.5% en peso de ácidos grasos libres son permitidos para asegurar un alto rendimiento de biodiesel (Darnoko y Col., 2000 y 2004). Si se exceden estas condiciones, se provocará una segunda reacción consecutiva indeseable conocida como saponificación, creando al final del proceso una emulsión de jabón, glicerina, catalizador y biodiesel, haciendo muy costosa la purificación del biodiesel.

Al introducir catalizadores sólidos, (conocidos como catalizadores heterogéneos) al proceso, se podrían disminuir los costos de producción y purificación del biodiesel, obteniéndose ésteres y glicerol de alta calidad (Bournay y Col., 2005). Esta medida evitaría la reacción secundaria de saponificación la cual produce una emulsión difícil de tratar. Otra ventaja es que los catalizadores heterogéneos se pueden recuperar mediante filtración y centrifugación, siendo reutilizables con algún pre-tratamiento, haciendo al biodiesel económicamente más atractivo frente al diesel de petróleo.

2.4 Catálisis heterogénea

Este tipo de catalizadores son más fáciles de separar de la fase líquida de los productos, mediante procesos físicos como filtración y centrifugación. Además, pueden ser diseñados para dar alta actividad y selectividad. Se han desarrollado algunos catalizadores sólidos tanto básicos como ácidos para la producción de biodiesel. Algunos de los catalizadores básicos han mostrado altas velocidades de reacción, y también se han estudiado otros tipos de catalizadores, incluyendo zeolitas básicas, álcalis, carbonatos e hidrotalcitas (Bournay y Col., 2005).

Otra alternativa como catalizadores heterogéneos es el uso de enzimas. Una lipasa cataliza ambas reacciones: la de transesterificación y esterificación de ácidos grasos libres en una etapa (Bournay y Col., 2005 y Ono y Col., 2006), pero este método no puede ser implementado industrialmente debido a que las enzimas son muy costosas, además de correr el riesgo de sufrir desactivación catalítica debido a las impurezas que puede contener la alimentación de la materia prima (Kulkarni y Dalai, 2006, y Fukuda y col., 2001).

Fuentes bibliográficas han informado que usando CaO como catalizador (Granados y col., 2007) se puede obtener una conversión de aproximadamente 98%, con proporciones molares de metanol/aceite de 14:1, temperatura de 60 grados centígrados, a tres horas y media de reacción (Granados y Col., 2009). Otro caso es el uso del óxido de calcio, que a 65 °C, con 3% de catalizador y proporciones molares de metanol/aceite de 12:1, se obtiene 95% de conversión de biodiesel en una hora y media (Xuejun y col., 2008). Sin embargo existen dos puntos claves negativos para los catalizadores heterogéneos básicos:

1. Los catalizadores heterogéneos básicos muestran más bajas velocidades de reacción en comparación con los homogéneos.
2. Los sitios activos de la superficie de estos son rápidamente envenenados al ser expuestos al aire, debido a que ocurre adsorción de dióxido de carbono y agua, formando grupos carbonatos e hidroxilos, haciéndolos menos activos (Granados y Col., 2007).

2.5 Mecanismo de reacción de los catalizadores.

Muchos productores de biodiesel usan una mezcla de metanol e hidróxido de sodio, llamado metóxido de sodio (dicho nombre es proveniente del grupo alcóxido del metanol). Este reactivo siempre es suministrado al reactor donde se encuentra el aceite a transesterificar.

Por otro lado, todos los catalizadores ácidos y básicos tanto heterogéneos u homogéneos pueden ser clasificados como catalizadores Brönsted o Lewis. Cuando los catalizadores homogéneos básicos Brönsted, por ejemplo el NaOH, KOH o el Na₂CO₃, son mezclados con alcohol se forma un grupo alcóxido como ya ha sido mencionado (ver figura 2.5).

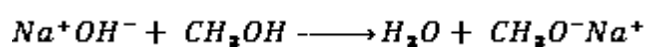


Figura 2.5 Reacción del catalizador homogéneo básico Brönsted

Este grupo alcóxido ataca al carbón del grupo carbonilo de la molécula del ácido graso que se encuentra en el triglicérido (Fangrui y Hanna, 1999 y Lotero y Col., 2006). A menudo el alcóxido es usado como catalizador: NaOCH₃, KOCH₃, CaOCH₂CH₃, etc. Otro ejemplo de la creación de un alcóxido pero con un catalizador heterogéneo tipo zeolita básica Brönsted y metanol que ha sido propuesto en la literatura se puede ver en la figura 2.6:

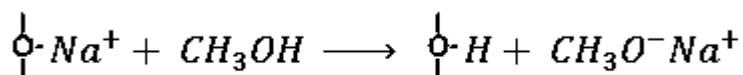


Figura 2.6 Creación de un alcóxido a partir de un catalizador heterogéneo (zeolita) básico Brönsted y metanol.

La formación de un grupo alcóxido también es una etapa fundamental para los catalizadores heterogéneos básicos Lewis. Por ejemplo en el caso de la transesterificación del etil-acetato, catalizada por MgO, la reacción ocurre entre la molécula de metanol adsorbida en sitios básicos del óxido de magnesio y las moléculas de etil-acetato provenientes de la fase líquida, según el mecanismo Eley-Rideal (Dossin y Col.,2006), como a continuación se presenta:

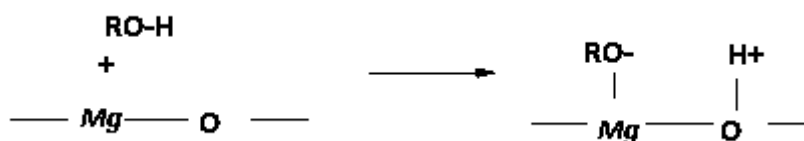


Figura 2.7 Formación de un grupo alcóxi a partir de un catalizador heterogéneo básico Lewis.

También se ha reportado que los catalizadores homogéneos ácidos Brönsted son más activos en las reacciones de esterificación, mientras que los catalizadores homogéneos ácidos Lewis son mejores para las reacciones de transesterificación (Di Serio y Col., 2008). Una desventaja de los catalizadores homogéneos ácidos Lewis es que sufren desactivación por formación de agua en la reacción de esterificación (Di Serio y Col., 2005).

Ambos tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos ácidos Brönsted siguen el mismo mecanismo de reacción. Este procede por la protonación del grupo carbonilo del éster del ácido graso del triglicérido, incrementando su carácter electrofílico y haciéndolo más susceptible a los ataques nucleofílicos del alcohol (Liu y Col., 2006) como se puede ver en la figura 2.8.



Figura 2.8 Protonación del grupo carbonilo del éster por parte de un catalizador ácido.

La formación de otras especies electrofílicas en la primera etapa de reacción también ocurre cuando se usan catalizadores ácidos Lewis tanto heterogéneos como homogéneos (Di Serio y Col., 2005). En este caso, la velocidad de esta etapa depende de la fuerza de acidez del catalizador Lewis. Se puede resumir el mecanismo en las siguientes etapas:

1. Se forma el complejo del catalizador ácido Lewis.
2. Se une el alcohol nucleofílico con el éster.
3. El nuevo éster formado es desorbido de los sitios ácidos Lewis del catalizador y el ciclo se repite.

Si la fuerza de los sitios ácidos es apreciable, no se favorece la desorción del producto, dando como resultado una baja velocidad de reacción (Parshall e Ittel, 2005). Este mecanismo fue confirmado para ambos tipos de catalizadores ácidos Lewis, heterogéneos y homogéneos. (Parshall e Ittel, 2005).

Muchos catalizadores heterogéneos, como las zeolitas, consisten de óxidos, donde la acidez de estos se relaciona con la electronegatividad del catión: entre más electronegativo sea el catión, más ácido es el óxido. Por ejemplo, algunos óxidos se clasifican según su acidez: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$. La serie anterior se basa en su dependencia con el tamaño del radio iónico y la electronegatividad, mientras que la disminución del carácter básico de los oxígenos se relaciona con el grado de covalencia de los compuestos, siendo finalmente el MgO básico y Al_2O_3 , TiO_2 y Fe_2O_3 ácidos y el SiO_2 como óxido neutro, basándose en la adsorción de piridina (Ocaña y De los Ángeles, 2005)

2.6 Catalizadores heterogéneos tipo zeolita.

Introducir catalizadores heterogéneos al proceso de transesterificación de aceites vegetales podría disminuir los costos de producción y purificación del biodiesel, obteniendo ésteres y glicerol de alta calidad y evitando la formación de jabón en el proceso (Villegas y col., 2005). Estos catalizadores pueden recuperarse por procesos de filtración y centrifugación, siendo reutilizables con algún pre-tratamiento, haciendo la producción de biodiesel más atractiva en términos de costos.

Las zeolitas tienen un gran interés industrial, y dependiendo que tipo de función se quiera realizar, pueden agruparse en tres categorías de uso: como absorbentes, como intercambiadores iónicos o como catalizadores heterogéneos. Actualmente se han encontrado nuevas aplicaciones en el campo de la fotónica y la electrónica concretamente relacionadas con la nanotecnología. Por el tamaño de canal y comportamiento hidrofílico, se han utilizado como tamices moleculares para la adsorción física de compuestos en el secado de gases, en separación de componentes en el aire, en la extracción de compuestos sulfonados en el gas natural o del petróleo, y en la separación de hidrocarburos isómeros lineales y ramificados (Herance, 2005). Además, como intercambiador iónico, se han usado como sustancias activas en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales de industrias o cationes radiactivos de aguas de centrales nucleares (Herance, 2005). También se han estudiado como soporte ácido dentro de catalizadores bifuncionales para la hidroconversión de poliaromáticos (Castillo Baltazar, 2006).

2.6.1 Características generales de las zeolitas

En muchas investigaciones se han usado las zeolitas en catalizadores bifuncionales, debido a sus características ácidas. Estas tienen ciertas ventajas con respecto a los soportes de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ amorfos (Castillo Baltazar, 2006):

- a) Presentan una gran actividad catalítica
- b) Presentan selectividad de forma.
- c) Baja deposición de coque.
- d) Resistencia al envenenamiento por la presencia de nitrógeno.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de composición variable. Su estructura primaria está conformada por átomos de silicio y aluminio (SiO_4 y AlO_4) rodeado de átomos de oxígeno (ver figura 2.9), formando tetraedros que comparten sus vértices (Herance, 2005). Estos tetraedros al unirse adoptan la forma de distintos poliedros formando así las estructuras secundarias (SBU's) (Herance, 2005), y finalmente dando lugar a una gran variedad de zeolitas con estructuras diferentes. La secuencia regular de estos tetraedros va formando canales y cavidades con estructuras mono y multidimensionales.

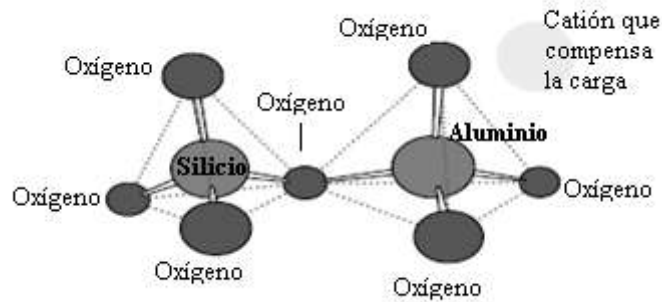


Figura 2.9 Dos estructuras primarias de zeolita donde los tetraedros están unidos por un vértice.

El hecho de sustituir isomórficamente un átomo de silicio por otro de aluminio en la estructura, origina un exceso de carga negativa y para compensarla se necesita de la presencia de cationes (Na^+ , K^+ , etc.).

La composición química de una zeolita viene definida mediante la fórmula $M_{x/n}^{n+}(Al_xSiO_{2(x+y)})^{x-} xzH_2O$, donde M son los cationes que suelen ser metálicos del grupo de los alcalinos o alcalinotérreos o del tipo NH_4^+ . La relación y/x puede estar comprendida entre 2 e ∞ . (Herance, 2005). Cuando la forma catiónica de cualquier zeolita se convierte a su forma protónica (H^+), se dice que la zeolita está acidificada y la acidez de Brönsted del aluminosilicato puede llegar a ser similar a la del ácido sulfúrico (Scherzer y Ballinger, 1996).

2.6.2 Relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

La composición química de la red de la zeolita puede modificarse introduciendo iones de elementos tales como Al, B, Ga, Fe, Sn, Ge, etc. Las zeolitas más empleadas debido a su estabilidad y propiedades son las que contienen Al y Si en su red. En algunas estructuras, el contenido de Al se puede regular, con lo que se pueden modular sus propiedades y adecuarlas a nuestras necesidades. Esta sustitución isomórfica de Al por Si se puede realizar por síntesis directa en un amplio rango de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tal es el caso de la zeolita beta (β) o ZSM-5. En otros casos, como por ejemplo la faujasita y mordenita, la estructura cristaliza sólo en un intervalo estrecho de relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel de síntesis (Herance, 2005).

2.6.3 Naturaleza del catión.

El catión que se usa para compensar la carga de la red se une a esta mediante un enlace iónico que permite el intercambio por el de otro catión orgánico o

inorgánico, sin que sea alterada la estructura cristalina. Por ejemplo, los cationes alcalinos como el Na^+ pueden ser sustituidos por cationes NH_4^+ si la zeolita se suspende en una solución que contenga tal catión. Al final se obtendrá una zeolita que contiene este ion. En otras palabras, el intercambio de un catión metálico alcalino por uno más grande hace que la zeolita sea más básica debido a la disminución de la acidez del catión asociado a la red (Herance, 2005).

2.6.4 Influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Las propiedades ácidas de la zeolita son debidas a los átomos trivalentes de aluminio que generan un defecto de carga en la red cristalina. Normalmente esta deficiencia suele ser compensada con cationes y si el catión es un protón (H^+), los sitios activos son ácidos de Brönsted (ver figura 2.10 a). Los sitios ácidos de Lewis corresponden a los átomos de aluminio de los grupos AlO_3 aceptores de electrones (ver figura 2.10 a) y pueden ser originados por deshidroxilación de los sitios Brönsted a temperaturas altas (ver figura 2.10 b).

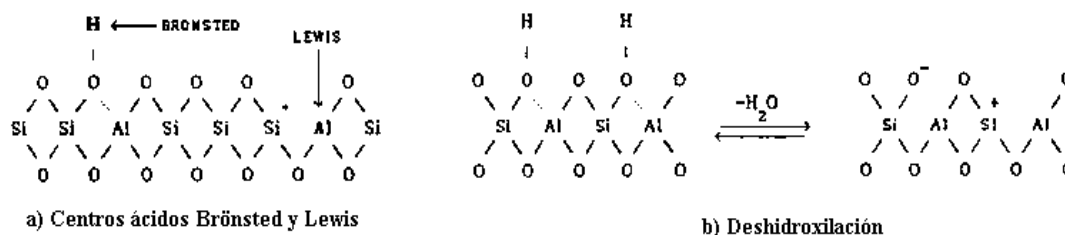


Figura 2.10 Sitios ácidos de la zeolita.

En otras palabras, el número de Al^{3+} presente en la red cristalina determina la acidez de la zeolita y la hace tener una mayor densidad de carga negativa. Los sitios ácidos tipo Brönsted están asociados a los protones que pertenecen a la estructura puente $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$. Se ha reportado que la fuerza ácida de un sitio activo $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ disminuye al aumentar el número de Al^{3+} presentes en la siguiente esfera de coordinación o $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ (Herance, 2005). Así, una disminución de aluminio en la red produce zeolitas con un menor número de sitios ácidos totales, pero de mayor fuerza ácida. Por lo tanto, el número de sitios ácidos decrece cuando se incrementa la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pero la zeolita tendrá una gran fuerza ácida (Castillo Baltazar, 2006).

Por otro lado, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ también determina el número de cargas negativas en la estructura de la zeolita, así como el número de cationes asociados. Además la densidad de átomos de Al en el interior de los canales define una mayor o menor polaridad de las cavidades, permitiendo así controlar el carácter hidrofóbico/hidrofílico del material. Una alta relación de Si/Al en la red hace que aumente la hidrofobicidad de la estructura de la zeolita (Herance, 2005). El hecho de que no existan incorporaciones de aniones en la estructura de la zeolita, se debe a la repulsión coulombica generada por las cargas negativas de la red. Estas cargas provocan que los aniones tengan que superar una barrera energética demasiado grande para poder difundirse hacia el interior de los poros, con lo que impide la incorporación de iones con carga negativa (García y Roth, 2002).

Si la zeolita recibe un calentamiento a $550\text{ }^\circ\text{C}$, los enlaces Si-O-Al se rompen, dando lugar a un sitio ácido Lewis y agua (Castillo Baltazar, 2006), de esta manera surge la presencia de Aluminio “extrared (EFAL)” (ver figura 2.11) en forma de polialuminatos oligoméricos generados por la pérdida de aluminio dentro de la red de la zeolita con este tipo de tratamientos térmicos (Corma y Col., 1988, y Corma y Col., 1990).

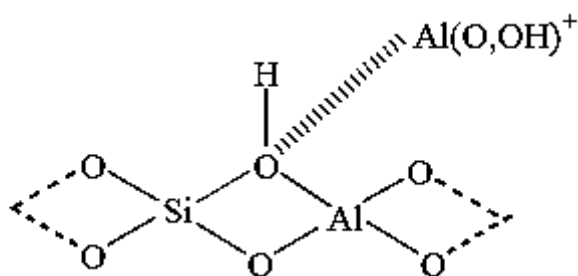


Figura 2.11 Efecto de la polarización del Aluminio “Extrared” (EFAL) sobre los sitios tipo Brønsted generado por tratamientos térmicos o químicos.

2.6.5 Selectividad de forma.

Cuando la zeolita es deshidratada y calcinada se obtiene una estructura con canales cuyos diámetros varían desde 3 a $\sim 10\text{ \AA}$ (Zenith y Col., 1981), permitiéndole interactuar con ciertas moléculas o iones en su interior, haciéndola como una especie de malla selectiva molecular. La forma y tamaño de los poros dependen principalmente del tipo de catión presente y del tratamiento térmico al que se le somete (Rane y Col., 1991). Estas formas de selectividad fueron estudiadas en 1960 por Weisz y Frillette (Castillo Baltazar, 2006), quienes fueron los primeros en describir la selectividad de forma. Existen tres tipos de selectividad generales en este tipo de catalizadores.

2.6.6 Selectividad de forma por exclusión de tamaño.

Selectividad de forma hacia los reactivos.- Esto resulta de la difusividad limitada de algunos reactivos que no pueden penetrar efectivamente y difundirse dentro del cristal. El poro de la zeolita es tal que admite solo ciertas moléculas pequeñas de los reactivos y excluye grandes moléculas y de esta manera en la mezcla de reacción sólo las moléculas que pueden penetrar en los poros reaccionan efectivamente (Chen y Col., 1996).

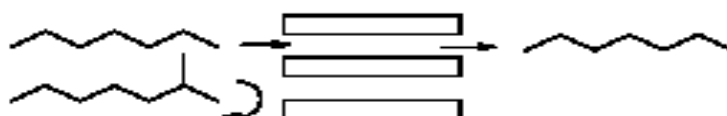


Figura 2.12 Selectividad de forma hacia los reactivos.

Selectividad de forma hacia los productos.- La selectividad se presenta cuando únicamente ciertos productos con el tamaño y formas apropiadas pueden difundirse a los poros de la zeolita. Por ejemplo, en la metilación del tolueno para-xileno es el producto principal en zeolitas modificadas, en comparación con los isómeros orto y meta, debido a las restricciones por el tamaño de poro (figura 2.13) (Chen y Col., 1996).

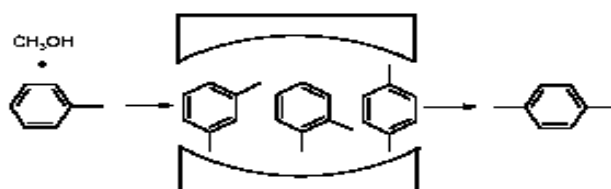


Figura 2.13 Selectividad de forma hacia productos.

2.6.7 Selectividad de forma por difusión configuracional.

Este tipo de selectividad se da gracias a la difusividad entre las moléculas y el espacio cristalino del catalizador, que está influenciada por las interacciones entre las moléculas difundidas y las paredes de los canales de la zeolita, a comparación de los otros tipos de catalizadores sólidos cuya interacción lo hace a base de concentración o presiones en los mesoporos (Castillo Baltazar, 2006).

Weisz en 1973 utilizó el término configuracional para identificar este régimen difusional. Dependiendo del tamaño de las moléculas que van a interactuar con los poros del catalizador, la difusividad intracristalina puede variar en el intervalo de 10^{-4} a menos de 10^{-6} cm^2/seg .

2.6.8 Selectividad de forma hacia estados de transición.

Este tipo de selectividad sucede cuando se difunde ambas moléculas (reactivos y productos) dentro de los canales cristalinos por ser muy pequeñas, pero los productos intermedios por ser más grandes, entonces las reacciones son inhibidas debido a las restricciones del tamaño del poro, en ocasiones, observando algunos cambios en los productos.

Csicsery en 1971 observó este tipo de selectividad, cuando observó la ausencia de trietilbencenos en los productos de dismutación de un alquilbenceno sobre H-modernita, una zeolita de poro grande. La H-modernita adsorbe fácilmente a los trietilbencenos sin difusión Configuracional. Entonces concluyó que la reacción de dismutación bimolecular era inhibida debido al tamaño del compuesto intermediario, el difenilmetano que requiere más espacio que el disponible dentro de los canales de la modernita. Sin embargo cuando los compuestos intermedios pueden difundirse por los canales de la zeolita se pueden llevar a cabo reacciones de dismutación generando moléculas de alto peso molecular (Castillo Baltazar, 2006).

2.7 Estructura de las zeolitas

Hasta la fecha, existen 191 estructuras de zeolitas identificadas (Atlas de la zeolita, 2007) y sólo 40 son conocidas de estructura natural. Estas fueron aprobadas por la International Zeolite Association Structure Commission (IZA-SC).

El Atlas de los tipos de estructura de zeolitas fue publicada por IZA-SC Structure Commission Assigns y tres tipos de códigos son usadas para identificar dichas topología de las estructuras, independientemente de la composición. Los códigos normalmente se derivan del nombre de la zeolita o “tipo de material”, por ejemplo LTA para la zeolita Linde A, FAU para los tamices moleculares con estructura de la faujasita; MOR para estructura de la mordenita, MFI para la estructura de ZSM-5 y silicatos, BEA para zeolitas tipo Beta, etc (Keeffe y Col.,2008)

2.7.1 Zeolita HZSM-5

La zeolita HZSM-5 está conectada en cadenas, las cuales se agrupan en forma de láminas que producen la estructura pentasil, ahí su nombre genérico. Tiene cavidades semejantes a una elipse (ver figura 2.14 a) y con un diámetro de poro aproximado de 5.4 Å. El tamaño de poro le permite actuar como un tamiz molecular,

además esta propiedad le confiere ciertas propiedades de selectividad de forma. Su estructura se distingue por poseer dos tipos de canales estructurales, formados por anillos de 10 miembros de oxígeno. Un tipo de canal zigzagueante con cavidades casi circulares con dimensiones de 5.1 x 5.6 Å y otro tipo de canal recto con una cavidad elíptica con dimensiones de 5.3 x 5.6 Å (ver figura 2.14 a). La intersección de los dos canales forma una cavidad que tiene un diámetro de aproximadamente de 9 Å, y es probablemente el lugar donde se encuentran los sitios ácidos. La unión de estos canales, en conjunto, forman la estructura global como se puede ver en la figura 2.14 b.

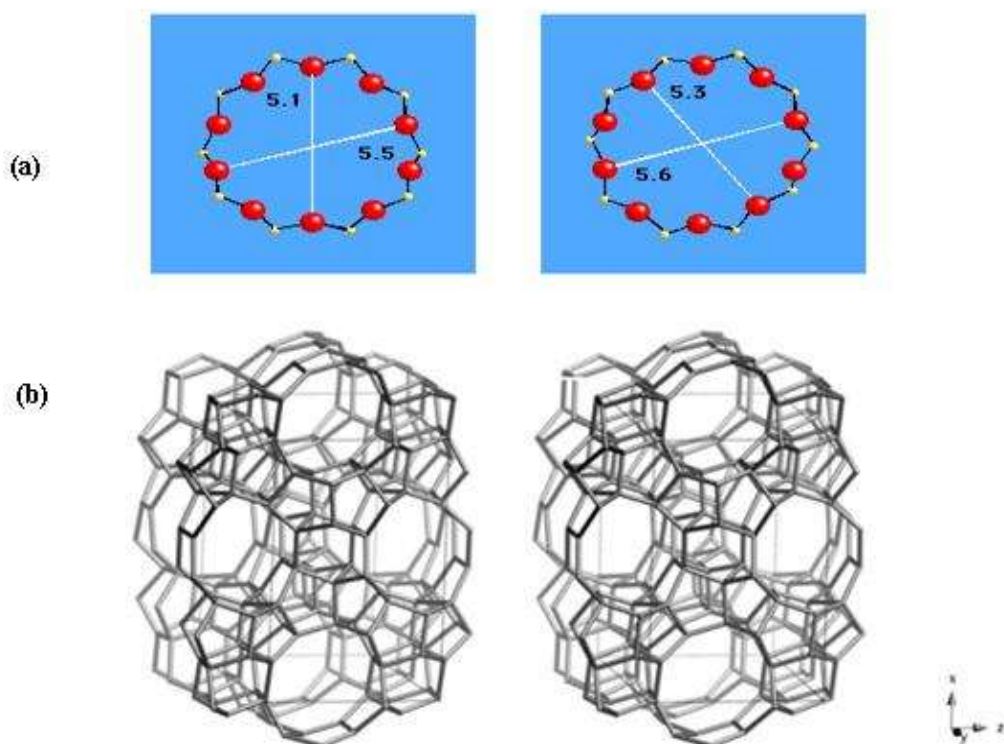


Figura 2.14 a) Dirección de los canales que forman la zeolita HZSM-5. (Kokotalio y Col., 1978 y Olson y Col., 1981) y b) Vista de la estructura MFI a lo largo [010] (Atlas de las zeolitas).

2.7.2 Zeolita HBETA.

La zeolita HBETA tiene un diámetro de poro más amplio que la zeolita HZSM-5, de aproximadamente 7.4 Å, lo cual le confiere una menor restricción estérica y difusional al tránsito de moléculas. La densidad de la estructura de la zeolita HBETA es más pequeño en comparación con el HZSM-5, como es bien sabido, la zeolita HBETA tiene microporos más grandes haciéndola muy fina y ligera en comparación de la HZSM-5. La zeolita HBETA está conformada por anillos de 12 miembros de oxígeno. En

la figura 2.15 se puede apreciar que la zeolita HBETA posee una estructura más amplia, con espacios y cavidades mayores a los que presenta la zeolita HZSM-5.

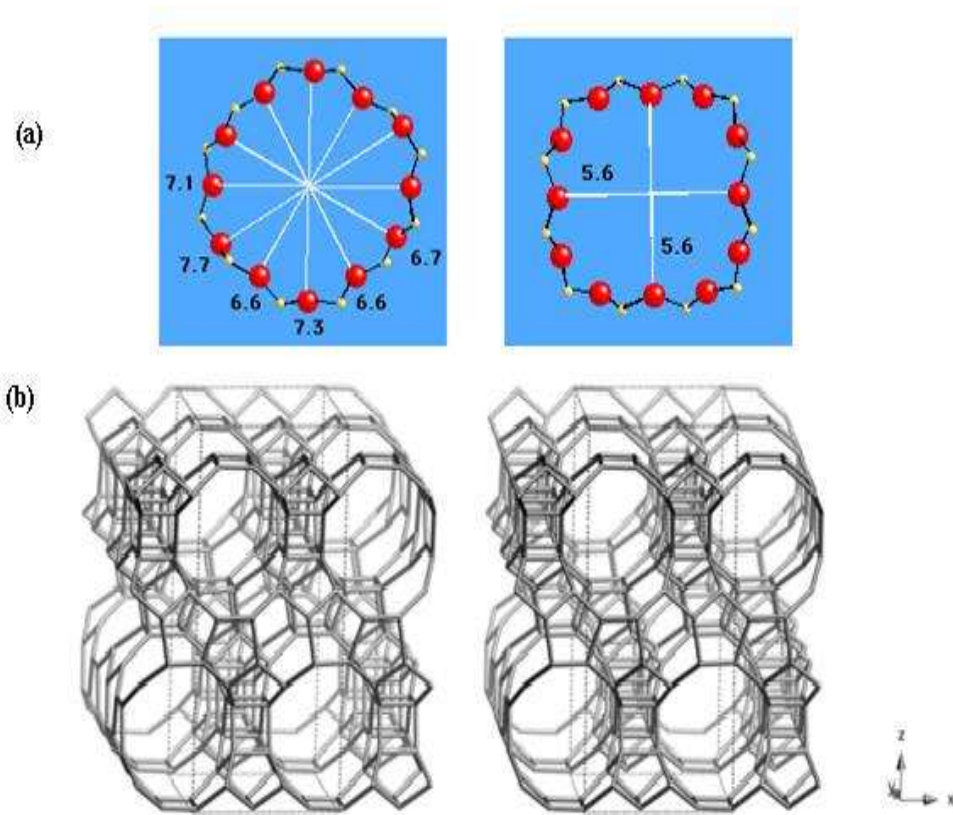


Figura 2.15 a) Dirección de los canales que forman a la zeolita HBETA (Newman y Col., 1983 y Olson y Higgins y Col., 1988) y b).- Vista a lo largo de la estructura BEA [010] (Atlas de las zeolitas)

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta la metodología utilizada incluyendo el procedimiento para la modificación del aceite de soya, las técnicas de estudio para la caracterización de los catalizadores, así como las condiciones experimentales que se usaron para la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado con metanol, mediante catálisis heterogénea con zeolitas HZSM-5 y HBETA. Además de una breve descripción del uso de cromatografía de gases para la cuantificación de los metil ésteres de ácidos grasos.

3.1 Caracterización de los catalizadores

Este tipo de análisis nos permite determinar las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas HZSM-5 y HBETA utilizadas en el estudio. El propósito de estas determinaciones es poder interpretar su comportamiento cuando estos sean usados en la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado.

Los catalizadores se calcinaron en una mufla con una rampa de calentamiento de 3 grados centígrados por minuto hasta 400 grados centígrados por dos horas, con el propósito de obtener las zeolitas en su forma ácida (Olah y Col., 1969). La caracterización de las zeolitas se realizó mediante las siguientes técnicas:

Tabla 3.1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas.

Estudio	Técnica de caracterización	¿Qué se desea analizar?	Fases sólidas
Estructura de las fases	Difracción de rayos X (DRX)	Estructura cristalina de las zeolitas	HZSM5 HBETA
Coordinación de Al en la estructura de las zeolitas	Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al	Coordinación de Al en la estructura de las zeolitas	HZSM5 HBETA
Acidez Superficial	Adsorción de piridina analizado por FT-IR	Acidez de Brönsted y Lewis en las zeolitas	HZSM5 HBETA

3.1.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al .

Coordinación de Aluminio en la estructura de las zeolitas.

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos (^{27}Al -RMN), proporciona información sobre la coordinación de los átomos de aluminio de las zeolitas. El fenómeno de resonancia magnética nuclear (RMN) ocurre debido a que el núcleo de ciertos átomos posee espín. Cuando un compuesto se coloca en un campo magnético fuerte y simultáneamente se irradia con energía electromagnética, los núcleos del compuesto pueden absorber energía mediante un proceso conocido como resonancia magnética. Esta absorción de energía está cuantizada y no se verifica hasta que la fuerza del campo magnético y la frecuencia de la radiación electromagnética tienen valores específicos. Los espectrómetros de RMN están diseñados de tal manera que el compuesto se irradia con energía electromagnética de frecuencia constante mientras se varía la fuerza del campo magnético. Cuando el campo magnético alcanza la fuerza correcta, los núcleos absorben energía y se produce la resonancia. Esto genera una pequeña corriente eléctrica en una bobina que rodea a la muestra y que se convierte en señal. En el espectro de RMN se grafica la intensidad de la señal contra el desplazamiento químico (δ) el cual representa la fracción del campo magnético total necesario para provocar resonancia en un compuesto. Generalmente se refiere a un compuesto patrón al cual se le asigna un desplazamiento químico de cero (en unidades de ppm). El espectro obtenido de esta forma identifica la presencia tanto del átomo como de su concentración relativa y es un indicador sensible de las propiedades de enlazamiento químico y estructural. Esta técnica puede servir para la identificación de fases así como para la caracterización del ambiente de enlace local en diversos materiales.

Esta técnica de caracterización se utilizó para determinar la coordinación de los átomos de Al en las muestras de las zeolitas HZSM-5 y HBETA. Antes de realizar los experimentos las muestras fueron saturadas con H_2O . Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker ASX300 utilizando una radiación electromagnética de 59.63 MHz y un porta-muestras de 4 mm.

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Estructura de las Fases.

En esta técnica un haz de rayos X ($\lambda \sim 0.5\text{-}2 \text{ \AA}$) se hace incidir sobre una muestra, y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos, cuyas líneas de difracción se producen por el arreglo repetitivo de planos cristalinos. Dicha

difracción obedece la ley de Bragg ($\lambda=2d \text{ sen}\theta$) donde d es el espaciamiento entre los planos de la fase cristalina, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de difracción de los rayos X. En el experimento se mide la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de difracción, generando con esta información un difractograma. El difractograma se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, para lo cual se hace uso de espectros de muestras patrón contenidos en bancos de datos como el ASTM o el JCPDS. Esta técnica proporciona información adicional sobre las propiedades estructurales de los catalizadores, cristalinidad, tamaño de cristal etc.

En esta tesis, la estructura cristalina de los catalizadores se analizó utilizando la técnica de difracción de rayos X en polvo. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 en un intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con un monocromador de grafito y una velocidad del goniómetro de $1.0^\circ/\text{min}$.

3.1.3 Adsorción de piridina analizado por FT-IR.

Acidez superficial.

Si una molécula se somete a una radiación electromagnética de la región de infrarrojo, es probable que absorba cantidades cuantizadas de energía, lo cual origina una transición vibracional desde su estado fundamental a un estado vibracional excitado. En consecuencia, el análisis tanto de los cuantos de energía que son absorbidos por las especies químicas poli-atómicas, como de aquellos que no son absorbidos (y por lo tanto son transmitidos) proporciona información sobre la estructura vibracional de estas especies y en consecuencia sobre su estructura química y geométrica. En un experimento de infrarrojo, la intensidad de un haz de radiación infrarroja se mide antes (I_0) y después (I) de interactuar con la muestra, como función de la frecuencia de la radiación incidente. La gráfica de I/I_0 contra frecuencia es lo que se conoce como *espectro de infrarrojo*. La espectroscopia de IR proporciona información cualitativa de la forma en que las moléculas adsorbidas se encuentran enlazadas a las superficies, y también acerca de las propiedades estructurales y ácidas de los sólidos.

La acidez de un sólido generalmente se define con respecto a una base particular, por lo tanto, su caracterización requiere de la interacción de una molécula electro-donadora con la superficie de dicho sólido. Ya que la espectroscopia de IR permite analizar directamente las interacciones entre moléculas adsorbidas y la superficie de los catalizadores, esta técnica ha resultado de gran valía para caracterizar las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos. Los criterios de selección de la molécula electro-donadora también llamada "sonda" han sido analizados por Lercher (Lercher y Col.,1996) y se resumen a continuación: a) la molécula sonda debe poseer

propiedades básicas dominantes, b) el espectro de la molécula adsorbida debe permitir la distinción entre los sitios de Brönsted y de Lewis, c) se debe poder distinguir entre sitios de diferente fuerza ácida y d) el tamaño de la molécula sonda debe ser comparable con el de los reactivos. Es evidente entonces que la selección de la molécula sonda apropiada no es un problema trivial.

En esta tesis la piridina fue seleccionada como molécula sonda para analizar los sitios ácidos de los catalizadores. Cuando se obtiene el espectro IR de las muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas, como la piridina, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos. La adsorción de la piridina sobre los sitios ácidos puede ser de dos formas: Sobre los centros ácidos Brönsted con la formación del ión piridina o con la coordinación de la piridina con los centros ácidos de Lewis.

Los experimentos de adsorción de piridina analizados por FT-IR se realizaron en un espectrómetro Nicolet Magna 760 en la región de infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) con una celda especial con ventanas de KBr para la adsorción de piridina. Estas mediciones se efectuaron con una resolución de 4 cm^{-1} y 200 acumulaciones. Las muestras de catalizador en polvo (0.2 g) se comprimieron a una presión de 9 ton, con el objeto de obtener pastillas muy delgadas de 10 mg/cm^2 . Las muestras de zeolita se sometieron a un tratamiento en la línea de vacío a una presión de 10^{-5} Torr y a una temperatura de 600° C por 2 h. Después del tratamiento y una vez que la muestra se encontraba a temperatura ambiente y en vacío, se tomó el espectro en la región de 400 a 4000 cm^{-1} . Posteriormente se introdujo un pulso de 10 Torr de piridina por 3 min y se tomó el espectro antes y después de evacuar el gas. A continuación se calentó la muestra en vacío a diferentes temperaturas ($T= 100$ y 200° C) durante 15 min y se tomó el espectro correspondiente a cada temperatura.

3.2 Modificación del aceite de soya comercial.

Como ya se ha hecho mención, todo aceite vegetal que se quiere transesterificar no debe contener en un 0.5% en peso de ácidos grasos libres (Darnoko y Cheryan, 2000 y Darnoko y Cheryan 2004) por el problema de la formación de jabónes cuando se usa catalizador homogéneo básico (NaOH). Nosotros acidificamos el aceite de soya en este porcentaje para poder estudiar el comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM-5 y HBETA en este tipo de reacción, y verificar que este porcentaje en ácidos grasos no afecta el comportamiento de estas zeolitas usadas como catalizadores heterogéneos.

Primero se hizo la evaluación de ácidos grasos libres en el aceite mediante la técnica de la Comisión Académica Nacional Agroindustrial Alimentaria (Cid, 2005), para determinar la cantidad de ácidos grasos libres antes de acidificarlo.

Cuando se hace este análisis, se toma como referencia el ácido graso mayoritario. Para grasas vegetales los ácidos grasos referenciados son: ácido graso oleico, ácido graso palmítico y ácido laúrico (Cid, 2005). El principio del análisis consiste en determinar los ácidos grasos libres (A.G.L.) presentes en la muestra de aceite, por medio de titulación utilizando una solución de hidróxido de Sodio de normalidad conocida, en presencia de fenolftaleína. Para este análisis se hizo lo siguiente:

- Se pesaron 5 gramos de aceite crudo en un matraz Erlemmeyer de 125 mililitros.
- Después se agregaron 70 ml de etanol neutralizado (esto se hace agregándole al etanol de 3 a 5 gotas de fenolftaleína al 1% en alcohol y finalmente se adicionaron lentamente 2 gotas de hidróxido de sodio 0.1 Normal)
- Se calentó a ebullición y se agregaron de 3 a 5 gotas de fenolftaleína.
- Se tituló con hidróxido de sodio 0.1N, gota a gota.
- Se detuvo la titulación al observar un color rosado durante 20 segundos.
- Este proceso se repitió seis veces y los resultados se promediaron.

Para la determinación de la cantidad de ácido graso libre, se usó la siguiente relación:

$$\% \text{ AGL (como oleico)} = \frac{(\text{Factor} * V * N)}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

Donde:

Factor = Peso molecular del ácido graso oleico /1000

V= Volumen del NaOH

N = Normalidad del NaOH.

Cabe mencionar que el aceite de soya tiene ciertas especies de ácidos grasos que se encuentran en los triglicéridos. Para ello, en la tabla 3.2 tenemos todas las especies de ácidos grasos disponibles en este aceite, siendo los reactivos disponibles que al transesterificarse con metanol, se obtendrán sus correspondientes metil ésteres de ácidos grasos.

Tabla 3.2 Especies de ácidos grasos en el aceite de soya reportado en el libro *Química Orgánica*, Robert Thorton Morrison, página 1242.

ácidos saturados	porcentaje	
C14	0.3	Mirístico
C16	7 a 11	Palmítico
C18	2 a 5	Esteárico
>C18	1 a 3	
ácidos no saturados	porcentaje	
C16	0 a 1	Palmitoleico
C18 (enoico)	22 a 34	oleico
C18 (Dienoico)	50 a 60	linoleico
C18 (Trienoico)	2 a 10	linolénico

3.2.1 Estudio de la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado.

Las reacciones de transesterificación del aceite de soya modificado se hicieron en un reactor de cristal, como se puede ver en la figura 3.1. El estudio de esta reacción se hizo a temperatura de 75 °C, presión atmosférica y 1000 rpm de mezclado. Cabe aclarar que aumentando la severidad del proceso mediante el incremento de temperatura, la conversión puede incrementarse considerablemente. Sin embargo, este estudio se realizó a estas condiciones, ya que se pretende esclarecer las rutas probables de reacción y para esto, fue necesario identificar los productos de reacción a partir de la distribución de productos obtenidas con las zeolitas HZSM-5 y HBETA en la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado.



Figura 3.1 Sistema de reacción.

Las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

1. Presión atmosférica.
2. Temperatura: 75 grados centígrados
3. Velocidad de mezclado: 1000 rpm
4. Tiempo de reacción: 8 horas.
5. Alimentación: relación molar de metanol/aceite de 14:1, con 0.5% en peso del aceite de ácidos grasos oleico y linoleico,
6. Catalizador: 4 gramos.

La reacción de transesterificación del aceite de soya modificado también se llevó a cabo mediante catálisis homogénea, utilizando NaOH. Esto se realizó con el objeto de comparar los resultados empleando catálisis heterogénea con las zeolitas HZSM-5 y HBETA a las mismas condiciones de operación.

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo provisto de un detector de ionización de flama (FID), que se encuentra en la Universidad Autónoma de Chapingo (ver Figura 3.2).

3.3 Cromatografía de gases.

El cromatógrafo de gases que se usó es de la marca Agilent, con un detector de ionización de flama (FID). En la columna que lo conforma se separan los componentes de la mezcla, para después ser transportados mediante un gas acarreador hacia la cámara de ionización del detector. Posteriormente los componentes ionizados pasan por un filtro para después ser analizados, siendo detectados por su abundancia, basándose en la intensidad de su señal. El análisis cualitativo mediante la técnica usada en el cromatógrafo sólo proporciona un elemento de información acerca de cada una de las especies de la muestra. Esto es posible al saber su tiempo de retención o su posición en la fase estacionaria tras un cierto periodo de elución, no obstante si en la muestra no aparece un pico con el mismo tiempo de retención, se puede asumir que el compuesto en cuestión está ausente o está presente a una concentración por debajo del límite de detección del equipo.

El análisis cuantitativo se basa en la comparación de la altura o del área del pico del analito con la de uno o más patrones. La altura de un pico cromatográfico se determina uniendo las líneas base a cada lado del pico con una línea recta, y midiendo la distancia vertical desde esta línea al pico. Se debe considerar que las alturas de pico están inversamente relacionadas con la anchura del pico. Mediante este método, se pueden obtener resultados muy precisos, sólo si las variaciones de las condiciones de la columna durante el tiempo de análisis para obtener los cromatogramas no alteren la

anchura de los picos. Para ellos se debe controlar muy bien la temperatura de la columna, el caudal del eluyente y la velocidad de inyección de la muestra. El análisis basado en el área de los picos es independiente del ensanchamiento debido a las variables ya mencionadas, por lo tanto, las áreas son un parámetro analítico más adecuado que el basado en las alturas de los picos. Para análisis de picos simétricos y de ancho razonable, consiste en multiplicar la altura del pico por su anchura a la mitad de su altura. Hoy en día la mayoría de los cromatógrafos cuentan con integradores digitales que nos permite ahorrar este proceso de datos (Smith, 1990).

En la figura 3.2 podemos observar el cromatógrafo de gases que se utilizó para analizar los productos de reacción. Este cromatógrafo está estandarizado para detectar metil ésteres de ácidos grasos (FAMEs por sus siglas en inglés) cuyas cadenas van desde 4 hasta 24 carbonos.



Figura 3.2 Cromatógrafo de gases de la Universidad Autónoma de Chapingo

Por otro lado, en la tabla 3.3 podemos observar los estándares FAMEs del cromatógrafo de gases, así como el tiempo de retención de cada especie estándar. En dicha tabla podemos observar que en total son 35 especies estándares de metil ésteres de ácidos grasos, el cual podemos encontrar especies de diferentes tamaño de cadena de carbono, así como especies saturadas e insaturadas. En la tabla 3.4 se describe las características físicas y los componentes del cromatógrafo.

Tabla 3.3 Especies metil ésteres de ácidos grasos (FAMES) estándar del Cromatógrafo de gases.

FAME	Tiempo de retención	FAME	Tiempo de retención
C4:0	1.230	C18:3n6	7.878
C6:0	2.402	C18:3n3	7.986
C8:0	3.815	C20:0	8.220
C10:0	4.803	C20:1	8.299
C11:0	5.222	C20:2	8.497
C12:0	5.615	C21:0	8.627
C13:0	5.980	C20:3n6	8.735
C14:0	6.329	C20:4n6	8.803
C14:1	6.453	C20:5	9.100
C15:0	6.660	C22:0	9.140
C15:1	6.782	C22:1n9	9.268
C16:0	6.982	C22:2	9.584
C16:1	7.062	C23:0	9.785
C17:0	7.286	C24:0	10.628
C17:1	7.366	C24:1	10.849
C18:0	7.587	C22:6	11.096
C18:1 CIS +TRANS	7.648	C20:3n3	11.427
C18:2 CIS + TRANS	7.778		

Tabla 3.4 Características del cromatógrafo de gases.

Tipo de columna	HP-INNOWA
Tamaño	30X0.320X0.25
Temperatura de entrada	250 °C
Temperatura de horno	50 °C por dos minutos; de 30 a 220 °C por veinte minutos y de 5 hasta 250 °C por diez minutos
Temperatura del detector	250 °C
Gas acarreador	Hidrógeno
Gas detector	hidrógeno 40ml por minuto; aire 400ml por minuto

CAPITULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los catalizadores como en el estudio de la transesterificación del aceite de soya modificado con ácido graso oleico y linoleico. Primero se analizan los resultados de la caracterización de los catalizadores para poder entender sus propiedades físico-químicas. Posteriormente se discuten los resultados obtenidos en la reacción de transesterificación, relacionándolo con las propiedades de los catalizadores utilizados en esta reacción química.

4.1 Caracterización de Catalizadores.

4.1.1 Propiedades texturales.

En la tabla 4.1 se presentan las características texturales de las zeolitas que fueron utilizados en esta tesis. Los datos de áreas específicas corresponden a datos reportados por el fabricante de las zeolitas. Se puede apreciar que el área específica de la zeolita HBETA es $300 \text{ m}^2/\text{g}$ mayor que la correspondiente a la zeolita HZSM-5.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área específica m^2/g
HZSM-5	425.0
HBETA	710

4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al .

Esta técnica de caracterización tiene como objetivo hacer análisis de la coordinación del aluminio presente en la zeolita. El espectro para la zeolita HZSM-5 presentó una señal intensa en 52 ppm la cual está asociada con el aluminio tetraédrico presente en la estructura de la zeolita (ver figura 4.1). También se aprecia una señal de baja intensidad en 0 ppm que corresponde al aluminio octaédrico localizado fuera de su estructura. De acuerdo con la intensidad relativa de ambas señales, se puede asumir que el aluminio en la zeolita HZSM-5 se encuentra principalmente como aluminio tetraédrico. Para la zeolita HBETA con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 75 se puede

apreciar una señal intensa en 0 ppm con respecto al espectro de la zeolita HZSM-5, lo cual indica que la zeolita HBETA tiene una proporción ligeramente mayor de aluminio octaédrico en su estructura.

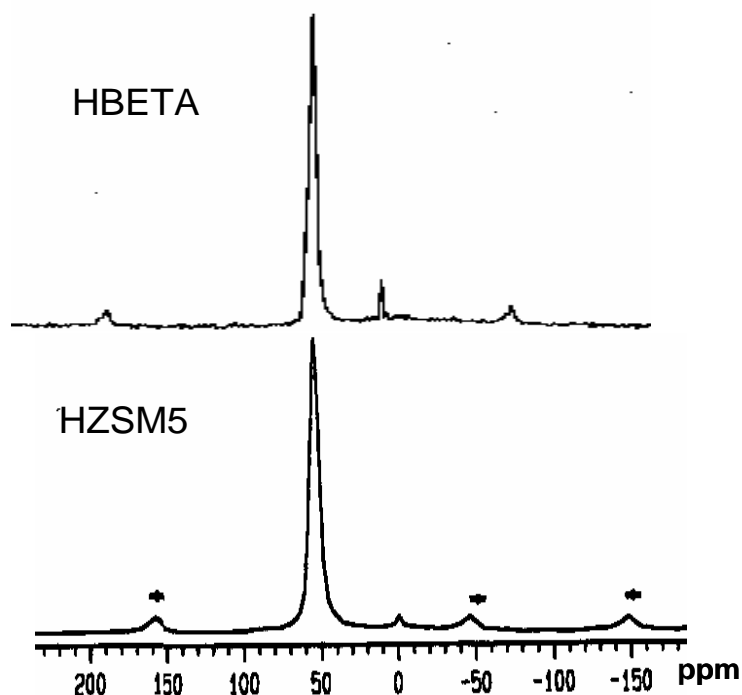


Figura 4.1 Espectros de RMN de ^{27}Al , para las muestras de zeolita HBETA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$) y HZSM5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$).

4.1.3 Difracción de rayos X (DRX).

La caracterización ambas zeolitas por medio de difracción de rayos X nos permite corroborar su estructura cristalina, además de asegurar que las zeolitas que se están utilizando son en realidad la HZSM-5 y HBETA.

Las líneas de difracción (ver figura 4.2) para la zeolita HZSM-5 coinciden adecuadamente con los difractogramas para catalizadores similares reportados en la literatura, lo que confirma que la estructura cristalina de la muestra corresponde efectivamente a la zeolita HZSM-5. De forma similar para la zeolita HBETA (ver figura 4.2) sus señales de difracción principales en su espectro de difracción coinciden con las que se reportan en la literatura para muestras similares de zeolita.

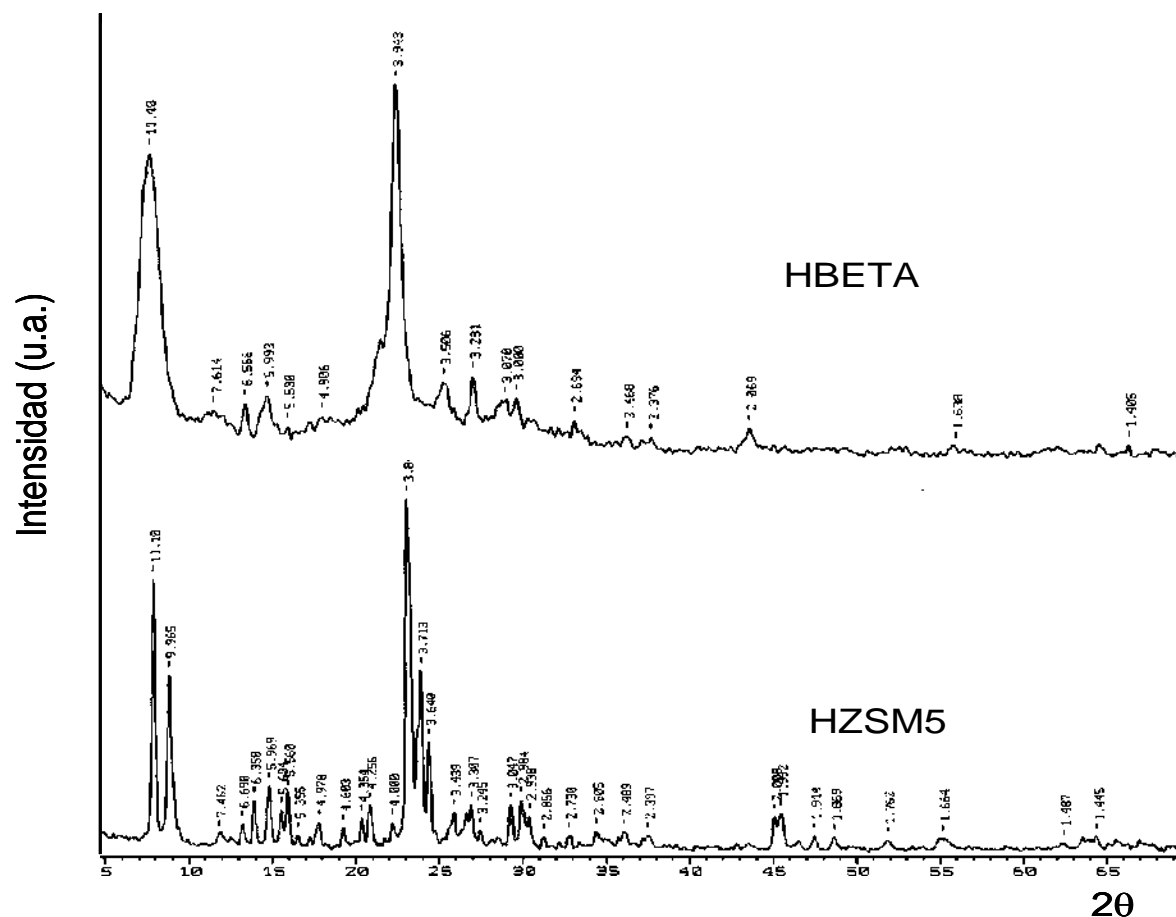


Figura 4.2 Difractogramas para las zeolitas HZSM5 y HBETA.

4.1.4 Adsorción de piridina analizada por FT-IR.

Los espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre las zeolitas HZSM-5 y HBETA a varias temperaturas se muestran en la Figura 4.3. En esta figura sólo se muestra la zona de números de onda de 1400 a 1600 cm^{-1} . En la figura se puede apreciar las dos bandas de absorción que usualmente se utilizan para caracterizar la acidez de Lewis y de Brönsted de los catalizadores ácidos. La banda de absorción localizada en 1455 cm^{-1} corresponde al enlace coordinado de piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis, mientras que la banda de absorción en 1547 cm^{-1} corresponde al ión piridina adsorbida en los sitios ácidos de Brönsted. La banda localizada en 1488 cm^{-1} corresponde a la piridina adsorbida tanto en los sitios ácidos de Brönsted, como en los de Lewis.

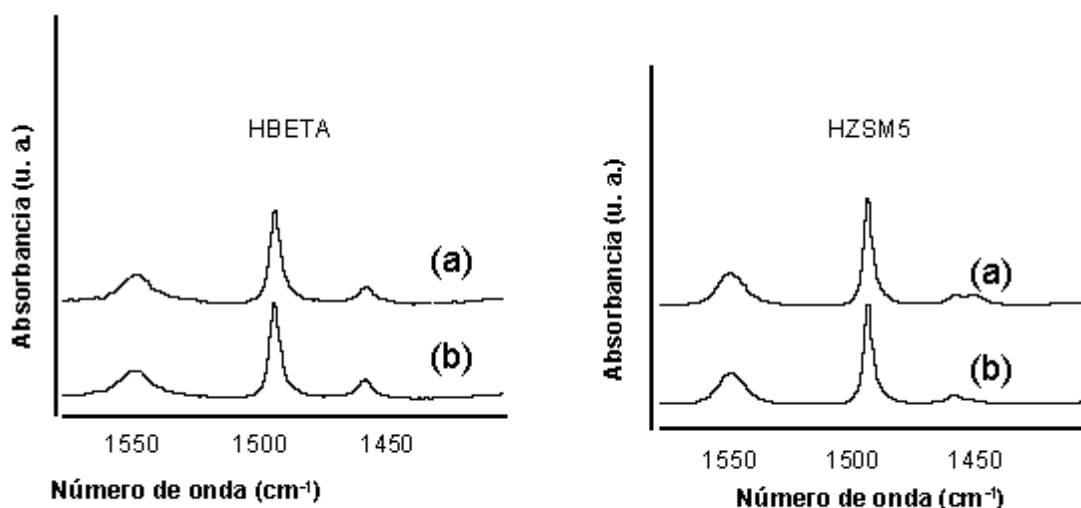


Figura 4.3 Espectros FT-IR de piridina adsorbida sobre HZSM-5 y HBETA después de la evacuación a diferentes temperaturas: (a) 100 °C y (b) 200 °C.

Sin embargo para determinar la acidez predominante en la zeolita usualmente se emplean las bandas localizadas en 1455 y 1547 cm^{-1} . Como se muestra claramente en los espectros, la banda de absorción en 1547 cm^{-1} es más intensa que la banda de absorción en 1455 cm^{-1} , lo cual indica que los sitios ácidos de Brønsted son los sitios predominantes en la zeolitas HZSM-5 y HBETA, y son los que principalmente proporcionan la acidez a los catalizadores.

4.2 Modificación del aceite de soya comercial.

A partir de las seis pruebas volumétricas con fenolftaleína para la determinación de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite de soya, se encontró que la concentración promedio (en % peso) de ácidos grasos libres fue de 0.198%. Por lo tanto, para 50 gramos de aceite de soya que fueron utilizados para la reacción de transesterificación habrá un total de 0,099 gramos de ácido oleico (como está señalado en la técnica de titulación). Como 0.25 gramos es el 0.5% de los 50 gramos del aceite de soya que fue empleado para esta prueba de reacción, entonces la diferencia entre los 0.25 y los 0.099 gramos será la cantidad de ácidos grasos libres que se tiene que agregar para completar dicho porcentaje límite que se recomienda para evitar formación de jabón cuando se usa sosa como catalizador. Siendo la diferencia de 0.151 gramos, que se dividió entre 2 partes iguales para las cantidades del ácido graso oleico y linoleico que se tuvieron que agregar. Al final, tomando en cuenta la densidad del ácido graso oleico y linoleico que son muy parecidos, se agregó de cada uno en una cantidad de 84.4 microlitros al aceite de soya.

4.2.1 Estudio de la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado

Después de haber modificado el aceite de soya, se llevó a cabo la reacción de transesterificación con hidróxido de sodio como catalizador a 75 °C, presión atmosférica y relación molar de metanol/aceite de 14. Esto se hizo con el fin de tener una referencia de la distribución de productos con este tipo de catalizador homogéneo y compararla con la distribución de metil ésteres de ácidos grasos obtenida con dos catalizadores heterogéneos ácidos zeolitas HZSM-5 y HBETA, cuya relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 80 y 75 respectivamente. Ambas zeolitas fueron elegidas debido a su similitud de acidez (proporción sílice y alumina) que presentan, pero de diferente tamaño de poro, con el fin de comparar que tipo de distribución de productos FAMES pueden obtenerse con ambas zeolitas.

4.2.2 Estudio de la reacción usando NaOH como catalizador.

Las reacciones de transesterificación de cualquier aceite vegetal con este tipo de catalizador es completa en la producción de metil ésteres de ácidos grasos y por lo tanto muy recurrida por los productores de biodiesel. Las condiciones de operación recomendadas para este tipo de reacción catalizada con sosa son de 48 a 50 °C, presión atmosférica, y relación molar de metanol/aceite de 3, con una velocidad de mezcla de 600 rpm y 40 minutos de reacción.

Una desventaja de estos catalizadores, es que si se usan aceites vegetales con 0.5% en peso del aceite de ácidos grasos libres y que esté hidratado, se promociona una segunda reacción conocida como saponificación, obteniendo una cantidad de jabón mezclada con biodiesel.

Esta prueba fue realizada a las mismas condiciones de reacción que las utilizadas para los catalizadores tipo zeolita, por un tiempo de cinco horas. Esto con el fin de comparar la distribución de productos obtenida con el catalizador homogéneo NaOH y los catalizadores heterogéneos.

Al final de la reacción, se tomó de la mezcla de reacción una muestra de 1 ml y se guardó en un vial. Esta se enfrió a temperatura de 10 °C para detener la reacción. Después, la muestra se analizó por cromatografía de gases para conocer la distribución de productos. Con respecto a la mezcla total de reacción, se produjeron 5 gramos de glicerina, que corresponde al 10% de formación de este subproducto como está reportado en literatura (ver figura 4.4 A). Esto sucede cuando la conversión de reactivos a productos está entre un 98% al 100%. Es necesario puntualizar que mediante el uso del NaOH como catalizador, la mayor parte del aceite se transforma a

biodiesel. Además, se usó un exceso de reactivo de metanol y temperatura alta en comparación a la convencional que está recomendada en literatura. De esta manera, el uso de estas condiciones de operación y la alta relación de metanol/aceite, el equilibrio se desplaza sin ninguna dificultad de reactivos a productos.

En la figura 4.4 se presentan imágenes del aspecto final del biodiesel obtenido con esta reacción. Se puede apreciar cómo se formaron trazas de jabón (figura 4.4 B), del cual al lavarse con agua, en menos de un minuto se creó una emulsión de color blanco del cual nunca se separó (ver figura 4.4 C). De esta manera, se comprobó lo que la literatura informa: La mezcla final de reacción tuvo trazas de jabón, así como nuestra emulsión difícil de separa en el momento de lavar el biodiesel obtenido.

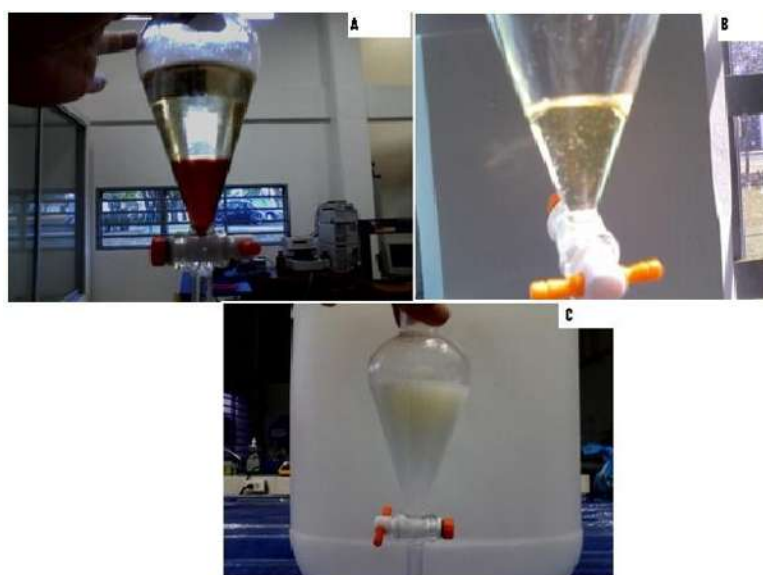


Figura 4.4 Producto Final de la reacción de transesterificación del aceite de soya con catálisis homogénea. (A) Formación de dos fases: la glicerina como fase pesada y la ligera que es biodiesel. (B) Biodiesel con trazas de jabón. (C) Biodiesel que al lavarse creó una emulsión de jabón que no se separó en distintas fases.

Los productos metil ésteres de ácidos grasos obtenidos de la reacción de transesterificación del aceite de soya con hidróxido de sodio como catalizador, son principalmente de bajo peso molecular, en su mayoría cadenas menores de 18 carbonos, tal como se puede apreciar en la tabla 4.2. Los productos de cadena mayor de 18 carbonos sólo se presentaron como trazas. En esta tabla, la distribución de productos se encuentra expresada en % en peso.

En la tabla 4.2 se aprecia que los ácidos grasos que se transesterificaron en mayor cantidad fueron el oleico (C18:1) y linoleico (C18:2). Estas dos especies de metil éster es común encontrarlas como producto principal en este tipo de reacción, cuando se usa como materia prima el aceite de soya. Esto es debido que en este aceite vegetal

se ha reportado que el ácido graso oleico está en un porcentaje aproximado de 24% y el linoleico en un 54% en peso (ver tabla 3.3).

Tabla 4.2 Distribución de productos de FAME (Fatty Acid Methyl Ester) obtenida por transesterificación del aceite de soya modificado utilizando catálisis homogénea (NaOH) a 75 °C por cinco horas de reacción.

FAME	Nombre común: FAME	% en peso
C8:0	Caprílico	0.1
C10:0	Cáprico	0.3
C11:0	Undecanoico	0.1
C12:0	Laúrico	0.1
C14:0	Mirístico	0.1
C14:1	Miristoleico	0.1
C15:0	Pentadecílico	0.1
C16:0	Palmítico	10.3
C16:1	Palmitoleico	0.1
C17:0	Margárico	0.1
C17:1	Margaroleico	0.1
C18:0	Esteárico	3.4
C18:1 CIS + TRANS	Oleico	20.8
C18:2 CIS + TRANS	Linoleico	50.8
C18:3n3	Alfa-Linolénico	7.6
C20:1	Gadoleico	0.3
C20:0	Araquídico	0.3
C20:2	Eicosadienoico	0.1
C20:5	Eicosapentanoico	0.3
C22:0	Behénico	0.9
C22:2	Docosadienoico	2.2
C24:0	Lignocerico	0.3
C22:6	Docosahexaenoico (Cervónico)	1.5
Total		100

Las otras especies que se encontraron en porcentajes considerables dentro de los productos son los metil éster de ácido graso palmítico (C10:0), el alfa-linolénico (C18:3n3) y el esteárico (18:0). Las demás especies se presentaron en cantidades que son consideradas como trazas.

A continuación se presenta un esquema de los reactivos disponibles de ácidos grasos que se encuentran en el aceite de soya, del cual, se puede observar de manera

muy general como estos ácidos grasos pasan a ser metil ésteres de ácidos grasos (ver figura 4.5).

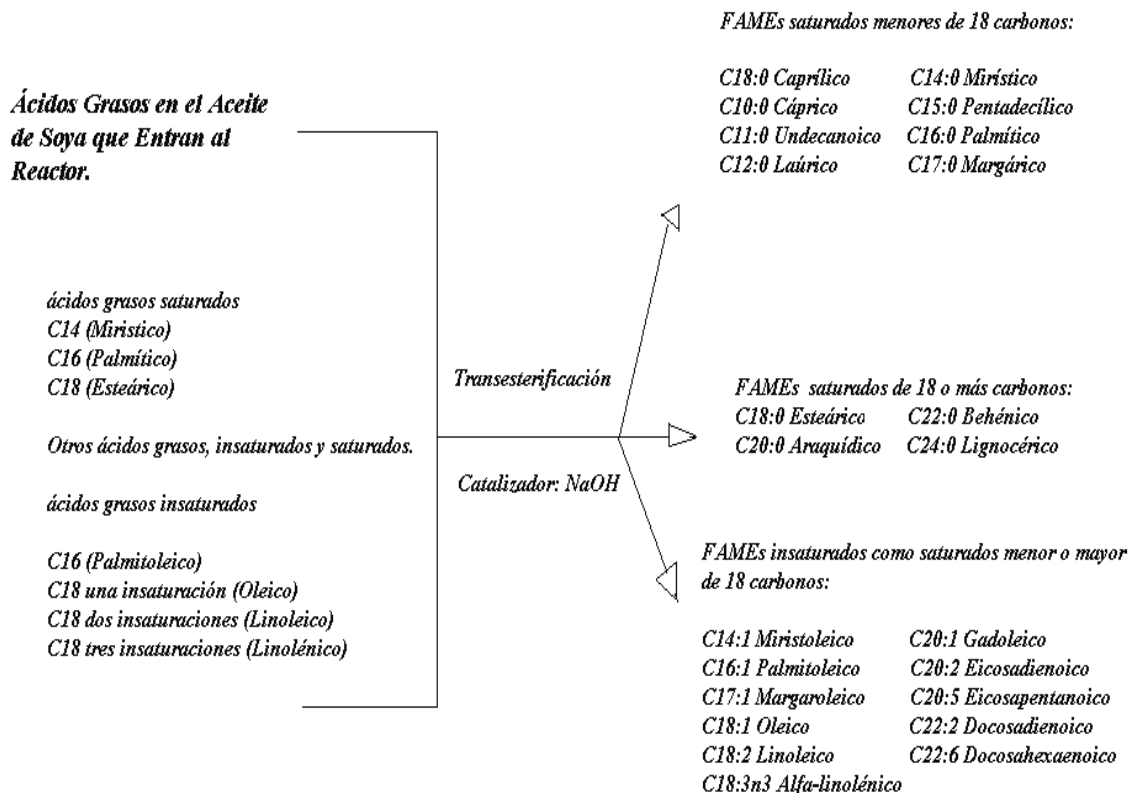


Figura 4.5 Esquema de la distribución de los productos FAMES obtenidos en la transesterificación con NaOH como catalizador.

4.2.3 Estudio de la conversión ácida de aceite de soja modificado mediante catálisis heterogénea con zeolitas HZSM-5 y HBETA.

Las reacciones con estos catalizadores fueron realizadas a las mismas condiciones de operación que con NaOH: presión atmosférica, relación molar metanol/aceite de 14, temperatura de 75 grados centígrados, velocidad de mezclado a 1000 rpm y 8 horas de reacción. A cada hora de reacción se tomó una muestra de 0.5 ml y se congeló a temperatura de 10 grados centígrados. En las figuras 4.6 y 4.7 se presentan las imágenes del producto final obtenido por catálisis heterogénea con zeolita HZSM-5 y HBETA. La conversión del aceite de soja modificado a metil ésteres de ácidos grasos con estos catalizadores fue del 2%. Este valor se obtuvo mediante una curva de calibración que se realizó con el cromatógrafo de gases a diferentes concentraciones de biodiesel.



Figura 4.6 Producto final obtenido con catálisis heterogénea con zeolita HZSM-5.

La fase pesada que se ve en ambas imágenes (figuras 4.6 y 4.7), corresponde al catalizador disperso en el aceite. Dicho catalizador tomó un color rojizo por la temperatura de 75 grados centígrados y la mezcla de metanol y aceite, dando un nivel de volumen que fue parecido al de la glicerina que se formó cuando se hizo la catálisis homogénea.



Figura 4.7 Producto final obtenido con catálisis heterogénea con zeolita HBETA.

4.2.4 Distribución de productos FAMES usando zeolitas HZSM-5 y HBETA.

El sistema de reacciones con estos catalizadores fue distinto al sistema generado por el catalizador NaOH. Esto se observó por la diferente distribución de los productos FAMES que se obtuvieron con estos catalizadores, en comparación con la distribución que se obtuvo con el NaOH. Las tablas 4.3 y 4.4 muestran la distribución de productos de ambos catalizadores.

Tabla 4.3 Distribución de metil ésteres de ácidos grasos (FAMES por sus siglas en inglés) en la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado utilizando zeolita HZSM-5.

Hora----->	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Producto FAMES	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
C8:0 (Caprílico)	0.0	1.7	1.2	1.2	1.1	0.6	0.8	0.8	0.8
C10:0 (Cáprico)	0.0	6.8	5.0	5.0	4.8	3.6	3.5	3.4	3.3
C11:0 (Undecanoico)	0.0	3.6	2.5	2.5	2.4	1.8	1.7	1.7	1.7
C13:0 (Tridecílico)	0.0	0.5	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
C14:0 (Mirístico)	0.0	1.9	1.4	1.2	1.2	0.9	0.8	1.0	1.3
C14:1 (Miristoleico)	0.0	2.1	1.6	1.5	1.1	0.8	0.7	0.7	0.6
C15:0 (Pentadecílico)	0.0	1.9	1.0	1.0	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8
C15:1 (Pentadecenoico)	0.0	4.3	1.4	1.2	0.8	0.5	0.4	0.3	0.2
C16:0 (Palmítico)	0.0	1.7	1.6	1.6	1.6	1.4	1.2	1.3	1.0
C16:1 (Palmitoleico)	0.0	0.5	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
C17:0 (Margárico)	0.0	2.3	2.2	2.0	1.6	1.2	1.1	1.1	1.2
C18:0 (Esteárico)	0.0	1.0	4.8	4.7	4.6	3.8	3.5	3.8	3.6
C18:1 CIS + TRANS (Oleico)	0.0	5.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
C18:2 CIS + TRANS (Linoleico)	0.0	6.8	5.8	5.7	5.5	4.4	3.7	2.8	4.6
C18:3n6 (Beta-Linolénico)	0.0	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
C20:2 (Eicosadienoico)	0.0	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3
C22:0 (Behénico)	0.0	10.2	10.8	9.8	10.8	9.8	10.4	9.1	10.0
C22:2 (Docosadienoico)	0.0	26.4	34.0	35.5	36.5	31.3	31.8	29.6	29.7
C24:0 (Lignocérico)	0.0	3.4	3.8	3.5	4.1	3.7	3.9	3.7	3.8
C24:1 (Nervónico)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.9	19.8	19.9	20.1
C22:6 (Cervónico)	0.0	18.4	20.6	19.0	20.7	14.7	14.2	18.5	15.7
TOTAL	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Como podemos apreciar en las tablas 4.3 y 4.4, ambas zeolitas mostraron una mayor selectividad hacia productos FAMES con más de 18 carbonos. Algunos de estos productos no son comunes como especies de ácidos grasos en el aceite de soya. Por ejemplo, con el catalizador HZSM-5, los productos FAMES que fueron obtenidos en

altos porcentajes en cada muestra de reacción son los del ácido behénico (C22:0), docosadienoico (C22:2) y cervónico (C22:6). Sólo a partir de la quinta hora de reacción, el metil éster del ácido nervónico (C24:1) fue observado, de hecho este producto no existe en el perfil de ácidos grasos disponibles del aceite de soya (Ver tabla 3.2 y 4.2).

Esta misma situación se presenta con el catalizador HBETA, ya que los productos que se obtuvieron fueron FAMES de cadena de más de 18 carbonos. El metil éster del ácido docosadienoico (C22:2) y del erúcico (C22:1n9) fueron las especies que están en mayor porcentaje en cada muestra analizada. Con respecto al metil éster del ácido erúcico, este FAME también se produjo con este catalizador, tal como sucedió con el metil éster del ácido nervónico obtenido con el catalizador HZSM-5. Ambos productos no están reportados como especies de ácidos grasos disponibles en este tipo de aceite vegetal, además, tampoco aparecieron en la distribución de productos FAMES de la reacción realizada con NaOH.

Tabla 4.4 Distribución de metil ésteres de ácidos grasos (FAMES por sus siglas en inglés) en la reacción de transesterificación del aceite de soya modificado, utilizando zeolita HBETA.

HORA----->	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Producto FAME	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
C13:0 (Tridecilico)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C14:1 (Miristoleico)	0.0	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C15:1 (Pentadecenoico)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
C16:1 (Palmitoleico)	0.0	1.8	1.8	2.2	2.8	3.3	3.6	3.2	3.4
C18:2 CIS + TRANS (Linoleico)	0.0	4.4	5.1	5.9	6.5	6.9	7.3	6.9	8.4
C18:3n6 (Beta-Linolénico)	0.0	5.0	6.5	6.7	7.8	8.3	8.5	8.5	9.0
C20:2 (Eicosadienoico)	0.0	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
C22:1n9 (Erúcico)	0.0	24.8	24.0	23.9	22.8	22.4	22.9	23.5	22.6
C22:2 (Docosadienoico)	0.0	62.7	61.2	59.9	58.6	57.6	56.2	56.5	55.2
Total=	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

4.2.5 Distribución de productos FAMES por grupos.

Debido a la gran cantidad de productos que se generaron en ambas experimentaciones con las zeolitas HZSM-5 y HBETA, resultó conveniente agruparlos para analizar su distribución. De tal manera que los productos de reacción fueron

divididos y clasificados en 3 grupos, con la finalidad de estudiar su distribución con cada uno de los catalizadores, quedando de la siguiente manera:

- Productos pesados FAMEs de C18-C24 (**Grupo PP FAMEs**). Estos grupos son de cadena de más de 18 carbonos, saturados e insaturados, siendo algunos no comunes en el aceite de soya.
- Productos ligeros FAMEs Saturados de C8-C17 (**Grupo PL FAMEs Saturados**).
- Productos ligeros FAMEs insaturados de C8-C17 (**Grupo PL FAMEs Insaturados**).

En las figuras 4.8 y 4.9 se puede observar que el porcentaje de los productos que pertenecen al grupo PP FAMEs aumenta con respecto al tiempo, mientras que los del grupo de productos ligeros FAMEs tienen una tendencia que va disminuyendo.

En la gráfica 4.9, sólo se presentan dos tipos de datos: los del grupo PP FAMEs y los del PL FAMEs insaturados. Esto es debido a que no fue necesario graficar los del grupo PL FAMEs saturados, debido a que su tendencia fue constante y sólo se obtuvo en un 0.2% (ver tabla 4.4) en la muestra, valor muy pequeño que causarían ruido en la gráfica 4.9.

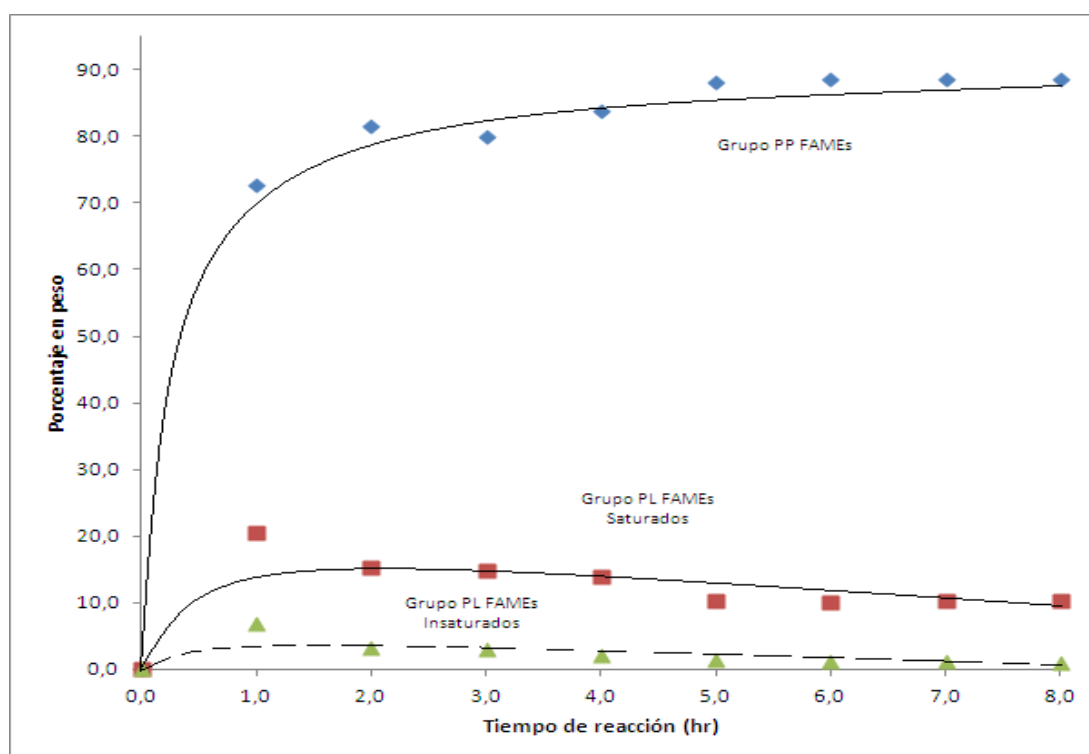


Figura 4.8 Distribución de productos por grupo obtenida con el catalizador HZSM-5

Con estas gráficas (ver figura 4.8 y 4.9) se infiere que ambos catalizadores tuvieron mayor selectividad hacia productos pesados, de FAMEs de más de 18 carbonos. En la figura 4.9 se aprecia el rendimiento de los productos pesados obtenidos con el catalizador HBETA. En ella se observa como este catalizador también tuvo mayor selectividad por los productos del Grupo PP FAMEs, en porcentajes de alrededor del 90% en cada muestra que se extrajo del reactor y que fue caracterizada con el cromatógrafo de gases.

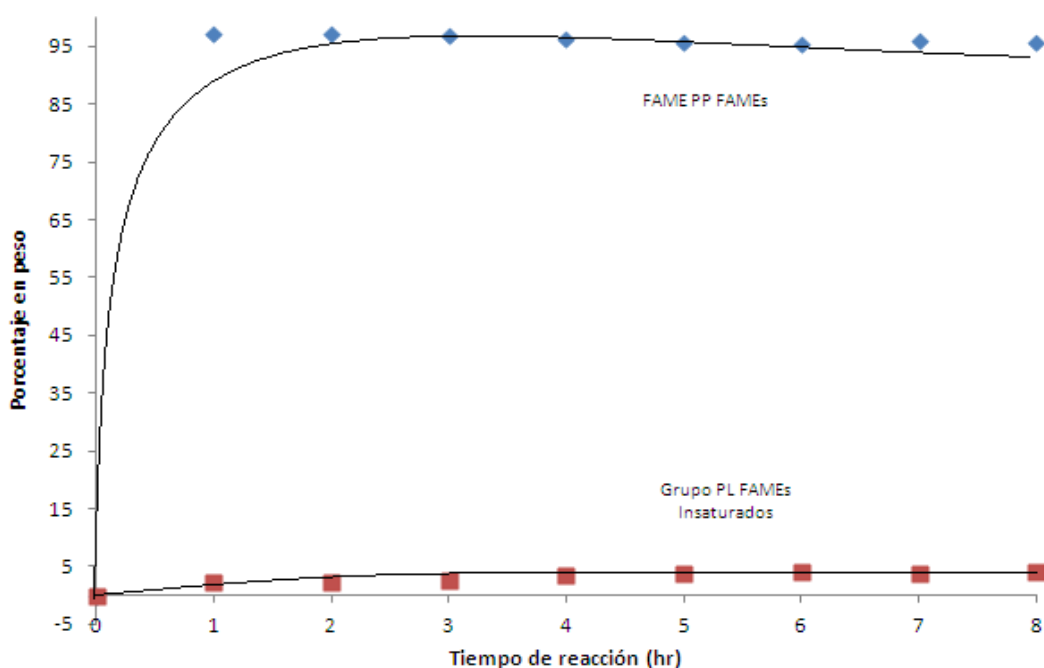


Figura 4.9 Distribución de productos por grupo obtenido con el catalizador HBETA.

El catalizador que generó una mayor variedad de productos pesados fue el catalizador HZSM-5, como ya se vio anteriormente. Algo muy importante que se observó, fue que a partir de la quinta hora de reacción, cuando aparece el FAME nervónico (ver figura 4.10), los otros productos pertenecientes al Grupo PP FAMEs van disminuyendo en su porcentaje.

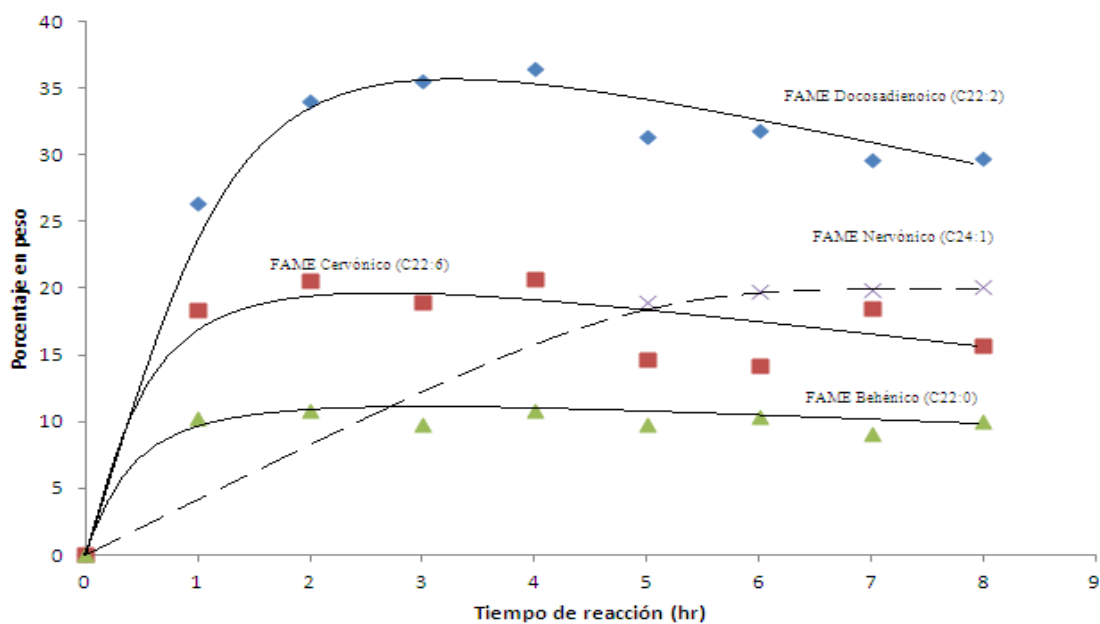


Figura 4.10 **Grupo PP FAMES** que se formaron en altos porcentajes en cada muestra de reacción con el catalizador HZSM-5.

Cabe mencionar que con el catalizador HZSM-5 también se obtuvieron productos de cadenas largas como el metil éster del ácido oleico (C18:1 Cis+Trans), linoleico (C18:2 Cis+Trans), esteárico (C18:0) y lignocérico (C24:0), pero en porcentajes menores (ver tabla 4.3 y figura 4.11).

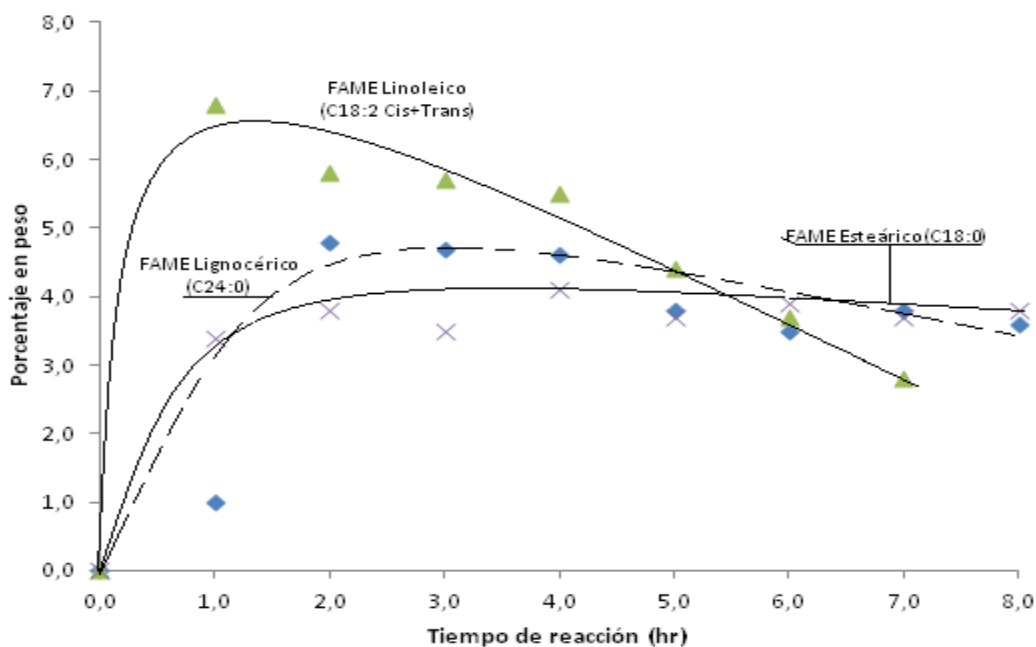


Figura 4.11 **Grupo PP FAMES** constituidos por especies que aparecieron en porcentajes menores del 7% con el catalizador HZSM-5.

En la figura 4.12 se presentan los FAMES del ácido docosadienoico (C22:2) y erúcico (C22:1n9) quienes son los productos de mayor presencia en el muestreo de la experimentación realizada con el catalizador HBETA. Algo que lo diferencia con el catalizador HZSM-5 y con el NaOH, es que sólo con la zeolita HBETA se obtuvo el FAME erúcico. Dicha especie no está reportada en la literatura como especie nativa del aceite de soya.

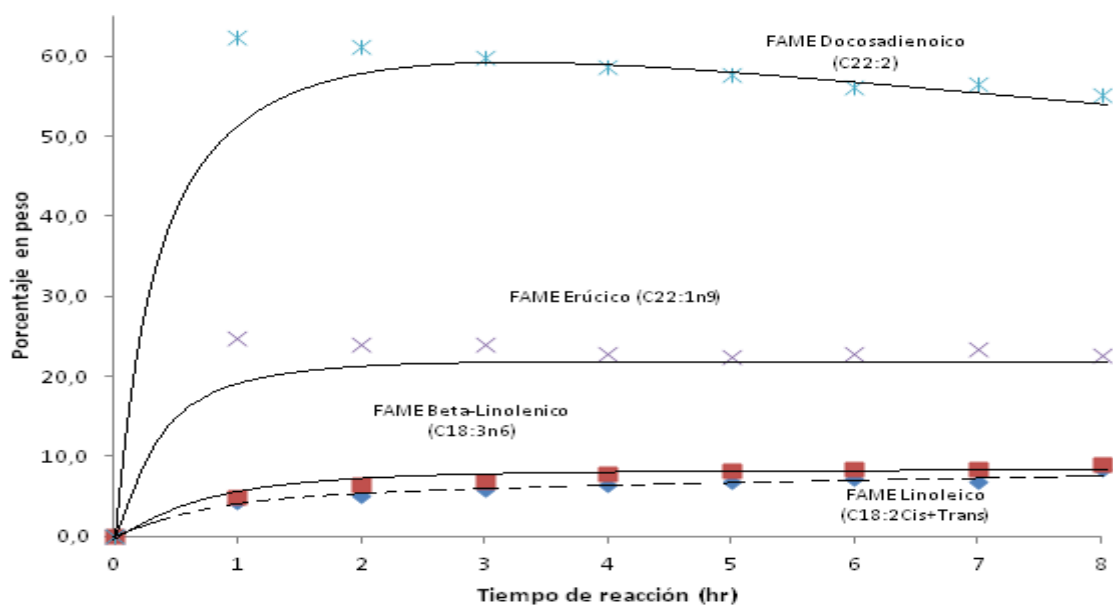


Figura 4.12 **Grupo PP FAMES** constituidos por especies que aparecieron en porcentajes apreciables con el catalizador HBETA.

En la tabla 4.5 se presentan de manera resumida los productos pesados obtenidos con las zeolitas y el NaOH. Las especies FAMES se presentan en un intervalo de porcentaje en las que fueron pareciendo constantemente en cada muestra analizada de cada caso de catalizador usado.

Tabla 4.5 Productos metil ésteres de ácidos grasos (FAME) de cadena larga.

FAME	Porcentaje en la muestra (FAME cadena largas)		
	HZSM-5	HBETA	NaOH
β Linoleico (C18:3n6)	0.4 – 0.6	5.0 – 9.0	0
Eicosaenoico (C20:2)	0.3 – 0.7	0.4 – 0.7	0.1
Behénico (C22:0)	8.6 – 10.8	0	0.9
Docosadienoico (C22:2)	26 – 35	55 - 62	2.2
Lignocérico (C24:0)	3.5 – 3.8	0	0.3
Nervónico (C24:1)	18.9 – 19.6	0	0
Cervónico (C22:6)	14.2 – 20.6	0	1.5
Erúcico (C22:1n9)	0	22-24	0

Con base en la distribución de productos obtenida con ambas zeolitas como catalizadores y asociándolos con los datos de las propiedades texturales (Tabla 4.1) se infiere que las reacciones de transesterificación ocurrieron preferentemente en la superficie externa de los catalizadores. Las moléculas que conforman el aceite vegetal son grandes debido al contenido de carbonos que poseen, lo cual dificulta su transporte al interior de la zeolita, sugiriendo que estas moléculas reaccionan en los sitios activos de la superficie externa de la zeolita (Park y Col., 1999).

Después de la formación de algunos FAMEs a partir de la transesterificación de los ácidos grasos de los triglicéridos con el metanol, así como la esterificación de los ácidos grasos libres adicionados, es posible que dichos productos hayan sufridos otras reacciones sobre la zeolita. Como se vio anteriormente, los sitios ácidos predominantes en ambas zeolitas fueron de tipo Brönsted, los cuales adicionan protones a enlaces carbono-carbono de las moléculas (Park y Col., 1999). Es probable que los metil ésteres de ácidos grasos obtenidos en los inicios de la reacción, fueron adsorbidos por los sitios ácidos Brönsted (Castillo Baltazar, 2006) de la estructura de las zeolitas, formando iones carbenio que son muy reactivos y pueden promover reacciones secundarias. En dichas reacciones los iones carbenio se combinan con otras especies FAMEs generando productos de cadenas largas, los cuales no se pueden obtener con catálisis homogénea convencional (NaOH) (Ver tabla 4.2). Esto puede explicar el tipo de productos obtenidos de cadena de más de 18 carbonos que se generaron durante la reacción del aceite de soya modificado con las zeolitas.

Este tipo de fenómenos a menudo se observa en las reacciones de desintegración y alquilación de hidrocarburos. Por ejemplo, el estudio de la desintegración del isobutano que ha sido reportado en literatura, dio como productos etileno, propano y n-buteno, con trazas de hidrocarburos de C₅, que se formaron en esta reacción (Corma y Col., 1988).

La interacción de los iones carbenio con una molécula de la mezcla de la alimentación de reactivos, puede producir iones y moléculas de cadena más larga que los reactivos. Esto explica la aparición de productos C₆, C₇ y C₈ en la desintegración de Isobutano usando zeolitas como catalizadores (Lombardo y Col., 1997).

4.2.6 Rutas probables de reacción.

De acuerdo con los datos obtenidos de la distribución de productos FAMEs con las zeolitas HZSM-5 y HBETA, se propone las siguientes reacciones posibles:

Reacciones primarias: Transesterificación y Esterificación vía catálisis heterogénea con las zeolitas HZSM-5 y HBETA.

En esta primera etapa las reacciones se llevaron a cabo vía catálisis ácida. Esto se deduce gracias a los resultados que se obtuvieron con los resultados de RMN de ^{27}Al y FTIR que se hicieron a los catalizadores HZSM-5 y HBETA. De esta manera los productos FAMEs que se obtuvieron a las primeras horas de reacción son el resultado de la transesterificación y posiblemente esterificación de los ácidos grasos que fueron adicionados al aceite de soya, como se muestra a continuación:

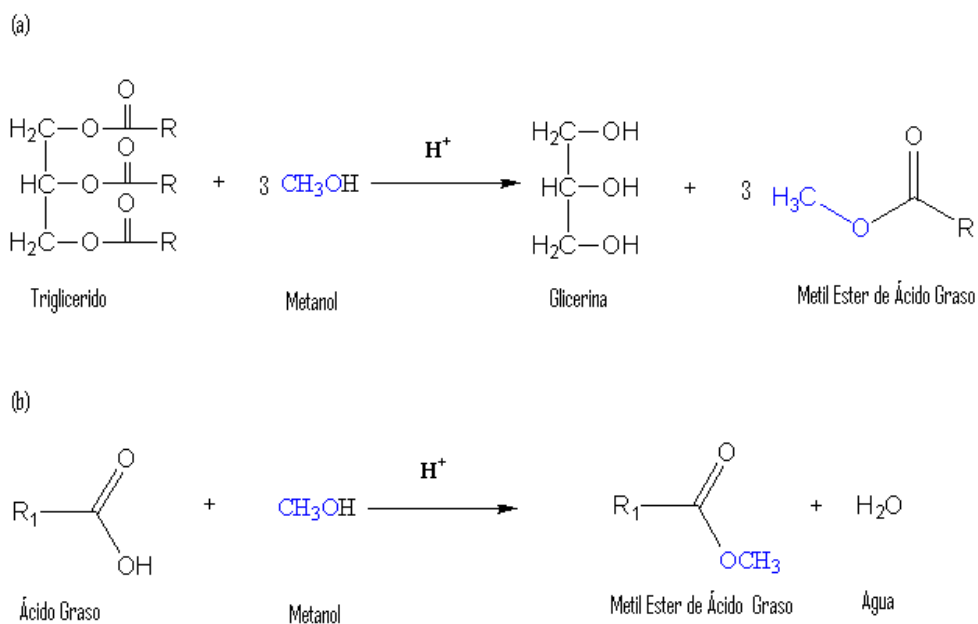


Figura 4.13 Reacciones del aceite de soya: (a) transesterificación y (b) esterificación mediante catálisis heterogénea ácida con las zeolitas HZSM-5 y HBETA.

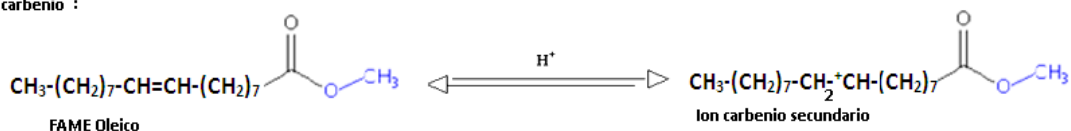
Reacciones secundarias: Reacciones de alquilación alifática entre un ión carbenio y otro metil éster.

Una explicación probable de la formación de productos de cadenas largas es que los iones carbenio que se formaron dentro de la estructura de las zeolitas reaccionaron con otros metil ésteres de ácidos grasos, e inclusive, con algunos ácidos grasos, lo cual permitió la formación de productos de cadenas de más de 18 carbonos.

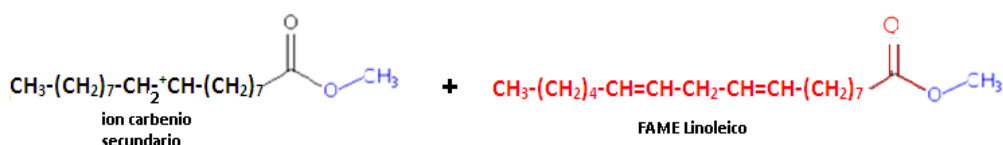
Como se muestra en la figura 4.14, la formación de iones carbenio se originó por la protonación de los metil ésteres de ácidos grasos insaturados en los sitios ácidos de las zeolitas. Esto se deduce debido a que las dobles ligaduras son muy ricas en electrones π , y los protones son escasos en electrones (Scherzer y Ballinger, 1996), ocurriendo la formación de iones carbenio. Estos iones son muy reactivos por tener

también cierta deficiencia en electrones, dispuestos a reaccionar con otras cadenas de carbono de los productos. Esto lo podemos inferir, debido a que con las zeolitas se obtuvieron productos FAMEs de cadenas mayores de 18 carbonos.

a) Formación de ion carbenio :



b) Ataque del ion carbenio a otro FAME :



c) Formación de FAME de más de 18 carbonos :

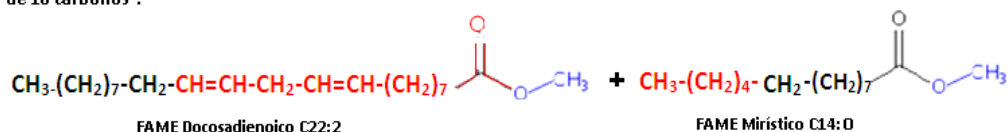


Figura 4.14 Etapas en la formación de metil ésteres de ácidos grasos de más de 18 carbonos.

El origen de las propiedades físico-químicas del biodiesel tales como la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, lubricidad inherente, combustión, etc., provienen del tipo de aceite vegetal usado (Brito y Col., 2007 y Knothe, 2008). Diversas especificaciones que debe cumplir el biodiesel están contenidas y aprobadas en las normas como las de la American Society para las pruebas de materiales (ASTM) D6751 y en 14214 de Europa. Algunas de esas especificaciones están relacionadas con la calidad del combustible, tales como las condiciones de almacenamiento, parámetro que depende directamente de la composición del perfil de metil ésteres de ácidos grasos del biocombustible. Más de esas especificaciones son el número de cetano, la viscosidad cinemática, estabilidad oxidativa y las propiedades de flujo en condiciones de baja temperatura, obstrucción de filtro del motor por la formación de nube por esas bajas temperaturas ambientales (Knothe, 2008).

El número de cetano, índice que relaciona la calidad de ignición del combustible diesel, disminuye con el decrecimiento de la longitud de cadena de carbonos de los metil ésteres, así como las ramificaciones y aumento de las insaturaciones en la cadena del ácido graso (Harrington, 1986 y Knothe, 2008). Además, las especies FAMEs de cadena saturadas presentan mejor estabilidad oxidativa, y las especies FAMEs que presentan insaturaciones o poli-insaturaciones tienen menor punto de fusión, que son deseables para la mejora de las propiedades del biodiesel a bajas temperaturas (Handbook of chemistry and Physics, 2005 y Gustone y Col., 2007).

Entre los productos FAMEs que se obtuvieron con catálisis heterogénea ácida (zeolitas HZSM-5 y HBETA) estuvieron los metil ésteres de ácidos grasos de cadena larga (mayor de 18 carbonos), la mayoría de estos productos no contienen más de dos insaturaciones. Esta situación permite comprobar que al usar estas zeolitas en la producción de biodiesel, proporcionará un biodiesel de mejor calidad (número de cetano) en comparación con el biodiesel obtenido con NaOH. Esto es debido a que las especies FAMEs que se obtuvieron en mayor porcentaje fueron los del lignocérico (C24:0), docosadienoico (C22:2) y nervónico (C24:1). Por otro lado, el FAMEs cervónico (C22:6) que también apareció en mayor porcentaje en cada muestra, tiene más de seis insaturaciones, siendo probable que no mejore el número de cetano, pero permitirá dar una mejor estabilidad al biodiesel en condiciones de baja temperatura. Adicionalmente, con la zeolita HZSM-5 se obtuvieron metil ésteres del ácido behénico (C22:0) en un 10% aproximadamente, así como el lignocérico (C24:0) en un 4%, siendo especies de cadena saturada, que probablemente contribuirá a mejorar el número de cetano, además de una buena estabilidad oxidativa. Con la zeolita HBETA también se podrá obtener un biodiesel con un mejor número de cetano. Esto se deduce, ya que esta zeolita tuvo mayor selectividad hacia productos FAMEs de cadenas mayores de 18 carbonos, tales como el docosadienoico (C22:2) y el erúxico (C22:1n9) este último presentando sólo una insaturación en el carbono 9.

Como se puede observar la tabla 4.6, conforme crece la cadena de los metil ésteres de ácidos grasos (FAME), sus propiedades van cambiando, por ejemplo, el calor de combustión crece, así como el número de cetano. Pero si hay varias insaturaciones en dichas cadenas, estas dos propiedades disminuyen en cierta proporción en comparación al de las cadenas que presentan saturación.

En la tabla se muestra como el calor de combustión no se ve afectado conforme hay cierta cantidad de insaturación, de esta manera, los FAMEs obtenidos con las zeolitas, que tienen cierto número de insaturaciones, se puede asegurar que el calor de combustión no será afectado.

Tabla 4.6 Propiedades de número de cetano y poder calorífico de algunas especies de metil ésteres de ácidos grasos (Handbook of Chemistry and Physics, 2005)

Ester	Carbonos	Número de cetano	Calor de combustión (KJ/mol;KJ/Kg)
Metil Octanoato	C18:0	39.75	5523.76/34907
Etil Octanoato	C18:0	42.19	6129.56/35582
Metil Decanoato	C10:0	51.63	6832.24/36674
Etil Decanoato	C10:0	54.55	7447.52/37178
Metil Laurato	C12:0	66.70	8138.42/37968
Metil Miristoloato	C14:0	Nd	9238.27/38431
Metil Palmitato	C16:0	85.9	10669.20/39449
Metil Palmitoleato	C16:1	56.59	10547.86/39293
		51.0	
Metil Estereato	C18:0	101	11962.06/40099
Metil Oleato	C18:1	56.55	11887.13/40092
		59.3	
Etil Oleato	C18:1	Nd	12525.17/40336
Metil Ricinoleato	C18:1, n9-12(OH)	37.38	
Metil Linoleato	C18:2	38.2	11690.10/39698
Metil Linolenato	C18:3	22.7	11506.00/39342

Finalmente podemos mencionar que las zeolitas HZSM-5 y HBETA tienen un alto potencial para ser usados como catalizadores heterogéneos en este tipo de reacciones. Ya que el tipo de distribución de metil ésteres de ácidos grasos que solo se pueden obtener con estas zeolitas mejorará la calidad de este biocombustible, propiedad que sólo se obtendrá si se usan estas zeolitas en la producción del biodiesel.

CONCLUSIONES

Las zeolitas HZSM-5 y HBETA son capaces de generar productos FAMEs por medio de reacciones de transesterificación y esterificación del aceite de soya modificado, con metanol. Adicionalmente se pueden promover reacciones secundarias donde se obtienen productos de alto valor agregado de más de 18 carbonos en la cadena del Metil Ester del Ácido Graso.

Los productos FAMEs de más de 18 carbonos se produjeron por reacciones secundarias, después de la generación de los productos primarios, FAMEs que se obtuvieron a partir de los ácidos grasos disponibles del aceite de soya. Los FAMEs primarios en contacto con los sitios ácidos Brønsted dan origen a iones carbenio. Estos iones intermediarios reaccionan con otros FAMEs, creando especies tales como el Metil Éster del Ácido Docosadienoico (C22:2), Behénico (C22:0), Cervónico (C22:6), Nervónico (C24:1) y Erúcico (C22:1n9), que son productos ausentes en la transesterificación del aceite de soya utilizando NaOH como catalizador.

Con base en la distribución de productos obtenida con ambas zeolitas como y los datos obtenidos del análisis textural se infiere que las reacciones de transesterificación ocurrieron preferentemente en la superficie externa de los catalizadores. Las moléculas que conforman el aceite vegetal son grandes debido al contenido de carbonos que poseen, lo cual dificulta su transporte al interior de la zeolita, sugiriendo que estas moléculas reaccionan en los sitios activos de la superficie externa de la zeolita.

Finalmente, se puede decir que el comportamiento catalítico de las zeolitas HZSM-5 y HBETA en la transesterificación del aceite de soya modificado, permitió catalizar tanto las reacciones principales como reacciones secundarias que generan productos FAMEs de más de 18 carbonos, siendo algunos de ellos de alto valor agregado, que pueden mejorar las propiedades físico-químicas del biodiesel.

Bibliografía

Aranda D.A.G, Santos R.T.P, Tapanes N.C.O, Ramos A.L.D. and Antunes O.A.C, 2008, Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids, Catal. Lett, 122: 22-25.

Atlas de la zeolitas, 2007, Atlas of Zeolite Framework Type, Elsevier, <http://www.iza-structure.org/databases/>, (Consulta: 5 mayo del 2011).

Barthomeuf D., and Wallman A., 1998, A innovation in Zeolites Material Sciencie, Grobert P.J et al Eds., Stud. Surf. Catal. Eds. Elsevier, Amsterdam, 37:365

Bell T.A., 1994, NMR Techniques in Catalyst, Eds. A.Pines, New York, Pages 28 y 215.

Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G. and Chodorge J.A., (2005), New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants. Catal. Today, 106: 190.

Bravo E., 2006, Red por una América Latina Libre de Transgénicos, Biocombustibles, Cultivos Energicos y Soberanía Alimentaria en América Latina, Encendiendo el Debate de los Biocombustibles. Editorial Génesis, Ecuador, 9.

Brito A., Bores M.E and Otero N., 2007, Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, Energy and Fuels, 21 (6): 3280–3283

Canoira L., Rodríguez-Gamero M., Querol Enrique, Alcantoa R., Lapuerta M. and Oliva F., 2008, Biodiesel From Low-Grade Animal Fat: Production Process Assessment and Biodiesel Properties Caracterización, Eng. Chem. Res., 47(21): 7997-8004.

Castillo Baltazar S.O., 2006, Efecto de la Relación Ácido/Metal de Catalizadores Metal/Zeolita en la Hidroconversión de Poliaromáticos. Tesis Maestría. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia. páginas 86,

Cid Ortega S.,2005 Manual de prácticas de alimentos, , Comisión Académica Nacional Área Agroindustrial Alimentaria, práctica número 12, pagina 88

Corma A., Fornés V., Martín-Aranda R.M., García H. and Primo J., 1990, Zeolites as Base Catalyst: Condensation of Aldehydes With Derivatives of Malonic Ester, Appl.Catal., 59:237-248.

Corma A., Fornes V., Martinez-Aranda R.M. and Sanz J., 1988, Fluid Catalytic Cracking. Role in Modern Refining, ACS Symp. Ser., 375:17-33

Chen N.Y., Garwood W.E. and Dwyer F.G., 1996, "Shape Selective Catalyst in Industrial Applications", Ed. Marcel Dekker, New York, Capitulo 2: 5,31.

Darnoko D. and Cheryan M., 2000, Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Bath Reactor, J. Am. Oil Chem. Soc, 77(12): 1263-1267.

Darnoko D. and Cheryan M.,2004, Continuous Production of Palm Methyl Esters, J. Am. Oil Chem. Soc, 77(12): 1269-1272.

Demirbas A., 2008, Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engine, Springer-Verlag, London, <http://www.knovel.com/web/portal/basic>, (Consulta: 20 de marzo del 2011.)

Diasakou, M., Looloudi, A. and Papayannakos, 1998, Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, Fuel, 77(12): 1297-1302.

Di Serio M., Cozzolino M., Giordano M., Tesser R., Patrono P. and Santacesaria E., 2007, From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, Ind. Eng.Res., 46(20): 6379-6384.

Di Serio M., Tesser R., Dimiccoli M., Cammarota F., Nastasi M. and Santacesaria E., 2005, Synthesis of Biodiesel Via Homogeneous Lewis Acid Catalyst, J.Mol. Catal. A: Chem, 239: 111-115.

Di Serio M., Tesser R., Pengmei L. and Santacesaria E., 2008, Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, Energy and Fuels, 22(1):207-217

Dossin T.F., Reyniers M.F., Berger R.J. and Marin G.B., 2006, Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production Appl. Cat. B. Environ, 67:136-148

Dunn, R. O.; Shockley, M. W.; Bagby, M. O., 1997, Winterized methyl esters from soybean oil: An alternative diesel fuel with improved low temperature flow properties. SAE Technol. Pap. Ser. 971682.

Fangrui M., and Hanna M.A., 1999, Biodiesel production: a review, Bioresour Technol. 70(1):1-15.

Fukuda H., Kondo A. and Noda H., 2001, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils J. Biosci. Bioeng. 92(5): 405-416.

Flanigen E.M., Benntt J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirchener R.M. and Smith J.Y., 1978, Silicate a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve, *Nature*, 271: 512-516.

Garcia H., and Roth H.D., 2002, Generation and reactions of organic radical cations in zeolites, *Chem. Rev.* 102(1): 3947-4007

García-Costa T.N.J., de la Cruz-Gonzalez V.M, Nájera-Martínez I., y Sanchez-Daza O., 2009, Purificación de Biodiesel Obtenido de Aceite de Ricinus, *Superficies y Vacío*, 22(3): 20-23

Guisnet M. and Gilson, J.P., 2002, *Zeolites for Cleaner Technologies*, London, Imperial College Press, Pages 378

Gunstone, F. D., Harwood, J. L. and Dijkstra, A. J., 2007, *The Lipid Handbook*, 3rd ed., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL.

Granados M.L., Diserio M.A., Alba-Rubio A.C., Mariscal R., Ojeda M. and Bretttest P., 2009, Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition, *Energy and Fuel*, 23: 2259-2263.

Granados M. L., Poves M.D.Z., Diserio M.D., Mariscal R., Cabello G.F., Moreno-Tost R., Santamaria J., and Fierro J.L.G, B2007, Biodiesel from Sunflower oil by Using Activated Calcium Oxide, 73:317-326.

Granados M. L., Poves M.D.Z., Martín A. D., Mariscal R., Cabello G.F., Moreno-Tost R., Santamaria J., and Fierro J.L.G, B 2007, Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide, *Appl. Catal.*, 73: 317-326.

Haas M.J.; Mcaloon A.J., Yee W.C. and Foglia T.A. 2006, A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs, *Bioresour Technol*, 97: 671.

Handbook of Chemistry and Physics, 2005, 80th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, páginas:2616

Harrington, K. J., 1986, Chemical and Physical Properties of Vegetable Oil Esters and Their Effect on Diesel Fuel Performance. *Biomass*, 9, 1–17.

Herance Camacho J.R., 2005, Reactivo Ocluidos en Aluminosilicatos: Reactividad y Comportamiento Óptica Lineal. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra. Páginas: 350.

Higgins J.B., LaPierre R.B., Schelenker J.L., Rohrman A.C., Wood J.D., Kerr G.T. and Rohrbauh W.J., 1988, "The Framework Topology of Zeolite Beta", *Zeolites*, 8:446-452.

Kazansky V. B., Serykh A. I., Semmer-Herledan V. and Fraissard J. 2003, Intensities of OH y IR stretching bands as a measure of the intrinsic acidity of bridging hydroxyl groups in zeolites, *J. Phys. Chem.*, 5(2):966-969.

Keeffe M.O., Peskov M., Ramsden S.J. and Yaghi O.M., 2008, "The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of and Symbols for Crystal Nets", *Acc. Chem. Res.* 41, <http://rcsr.anu.edu.au/>, (Consulta: 20 de abril del 2011).

Kokotalio G.T., Lawton S.L., Olson D.H. and Meier W.M., 1978, "Structure of Synthetic Zeolite ZSM.", *Nature*, 272: 437-438.

Kulkarni M.G. and Dalai A.K., 2006, Waste Cooking Oils an Economical Source for Biodiesel: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 2901-2913

Knothe G., 2008, Designer Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties, *Energy & Fuels* 22(2) 1358–1364

Knothe G., 2005, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Process Technol.* 86: 1059-1070

Knothe, G., Krahl, J. and Van Gerpen, J., 2005, *The Biodiesel Handbook*, Eds.; AOCS Press: Champaign, IL.

Knothe, G., Sharp C. A. and Ryan, T. W., III., 2006, Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. *Energy Fuels*, 20: 403–408.

Knothe, G., Matheaus, A. C. and Ryan, T. W., III., 2003 Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*, 82, 971-975

Knothe, G. and Steidley K. R., 2005, Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* 84: 1059–1065.

Knothe, G. and Steidley, K. R., 2007, Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel* 86: 2560–2567.

Ladommatos, N., Parsi, M. and Knowles, 1996 A. The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions. *Fuel* 75: 8–14.

Lee, I., Johnson, L. A. and Hammond E. G., 1996, Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73: 631–636.

Lercher J.A, Gründling, C. and Eder-Mirth G., 1996, Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe, *Catal. Today*, 27(25): 353-376.

Liu Y., Lotero E. and Goodwing J.G. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis, 2006, Jr. *J Catal.* 243:221-228.

Lombardo E.A., Sill G.A., d'Itri J.L. and Hall W.K., 1997, The Possible Role of Nitromethane in the SCR of NO_x with CH₄ over M-ZSM5 (M=Co, H, Fe, Cu), *J. of Catalysis*, 173(2):440-449

Lotero E., Goodwin J.G., Bruce D.A., Suwannakarn K., Liu Y. and Lopez D.E, 2006, The Catalysis of Biodiesel Synthesis, vol 19: 41-84 In: Spivey J (ed) *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, London.

Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A and Goodwin J.G, Jr., 2005, Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(14): 5353-5363.

Marchetti J.M and Errazu A.F, 2008, Esterification of Free Fatty Acids Using Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides Biomass Bioenergy, Elsevier, 3 (9):892-895.

Morrison R. T. and Neilson B.R., 1983, *Química Orgánica*, Edit. Pearson **Addison Wesley**, 2.ed. páginas: 1375

Newsam J.M., Treacy M.M.J., Koetsier W.T. and Gruyter C.B., "Structural Characterization of Zeolite Bea", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 420:375-405.

Ocaña Z. y De los Ángeles M., 2005, Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicación en Catálisis Básica. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid. 286 p.

Olah G.A., 2003, *Hydrocarbon Chemistry*, Edit. Wiley-Interscience, USA, Páginas: 871

Olah George A., Klopman G. and Schlosberg R. H., 1969, Super acids. III. Protonation of alkanes and intermediacy of alkanonium ions, pentacoordinated carbon cations of CH₅⁺ type. Hydrogen exchange, protolytic cleavage, hydrogen abstraction; polycondensation of methane, ethane, 2,2-dimethylpropane and 2,2,3,3-tetramethylbutane in FSO₃H-SbF₅, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (12): 3261–3268

Ono T. and Yoshiharu K., 2006, Process for Producing Lower Alcohol Esters or Fatty Acids, U.S. Patent 4,164,506, Aug 14: 1979.

Olson D.H., Kokotalio G.T., Lawton S.L. and Meier W.M., 1981, "Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5", *J.Phys.Chem.*, 85: 2238-2243.

Pace G.G., 2000, Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Edit, Facultad de Ingeniería, UCV, 83-134.

Park D.W., Hawang E.Y., Kim J.R., Choi J.K., Kim Y.A. y Woo H.C., 1999, "Catalytic Degradation of Polyethylene Over Solid Acid Catalysts", Polymer Degradation and Stability, 65:193-198.

Parshall G.W. and Ittel S.D., 2005, Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal, 2nd ed., Wiley-Interscience: New York, 360.

Pinnarat T. and Savage P.E., 2008, Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions, Tanawan Pinnarat and Phillip E. Savage, Ind. Eng. Chem. Res., 47(18): 6801-6908.

Rane S.J., Satyanara C.V.V. and Chakrabarty D.K., 1991, Shape selective catalysis by ZSM-35 zeolites : Disproportionation of ethylbenzene and isomerization of m-xylene Appl.Catal., 69(1):177-186.

Rodríguez A.E., Rollmann L.D. and Naccache C., 1984, Zeolites: Science and Technology, the Hages.

Sanderson R.T., 1976, Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York, vol 21, Páginas: 218.

Santos F.R., Da Costa S.R.R. and Netto-Ferreira J.C., 1998, Degradación Catalítica del Aceite de Soja Sobre Zeolitas HZSM-5 y USY, pp. 175-178 in Información Tecnológica, Valderrama J.O. (ed.), Centro de Información Tecnológica, Editorial del Norte, Brazil, Vol 9, número 5, 126 pp.

Santikunaporn M., Herrera J.E., Jongpatiwut S., Resasco D.E., Alvarez W.E. and Sunghrue E.L., 1994, Ring Opening of Decalin and Tetralin on HY and Pt/HY Zeolite Catalysts., J. of Catal., 228: 100-11.

Singh A., He B., Thompson J. and Genpen J.V., 2006, Process Optimization of Biodiesel Production Using Alkaline Catalyst, App. Eny. Agric. 22(4): 597-600.

Suppes G. J., Dasari M.A, Daskocil E.J, Mankidy P.J and Goff M.J., 2004, Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, Appl. Catal., 257: 213-223.

Sharma Y.C., B. Singh and S.N. Upadhyay, 2008, Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review, Fuel. 87(12): 2355-2373.

Scherzer J.G. y Ballinger J.T., 1996, "Hydrocracking Science and Technology", Marcel Dekker, Inc. New York.

Smith R.M, 1990, *Chromatographic Integration Methods*, Ed.: Boca Raton, UK, second edition: 289

Tanawan P. and Phillip E.S., 2008, Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*,47(18):6801-6808.

Tesser R., Di Serio M., Guida M., Nastasi M. and Santacesaria E., 2005, Esterification With Methanol in the Presence of Triglycerides, *Ind.Eng.Chem. Resp.*, 44: 7978.

Townsend R.P. and Coker E.N., 2011, "Ion Exchange in Zeolites", *Stud. Surf. Scien. Catal.*, 137:467.

Uytterhoeven J., Christner L.G., and Keith H., 1965, Studies of the Hydrogen Held by Solids. VIII. The Decationated Zeolites ,*Phys. Chem.*, 69(6):2117-26

Villegas Aguilar P.J., Zanzi Vigoroux R. Bucky Wasserman B., Bonnet Eugenio, López Díaz I., Herrera Moya I. and Viedma Paolis Eduardo, 2005, Algunas Consideraciones Preliminares Acerca de la Factibilidad de la Obtención de Biodiesel en Países En vías de Desarrollo, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 9: 09.01-09.06.

Xuejun L., Xianglan P., Yujun W. and Shelin Z. 2008, Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel, *Energy and Fuel*, 22(2): 1313-1317.

Zenith R.J., Rivera F.B., Bosch G.P. and Schifter S.I., 1981, Zeolite Molecular Sieves *Rev.Ins. Mex.Pet.*, XIII (3):42-49

Zhang Y., Dube M.A., McLean, D.D. and Kates M., 2003, Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: Process Design and Technological Assessment, *Bioresour. Technol*, 89: 1-16.