



**Universidad Michoacana de
San Nicolás de Hidalgo**



**Facultad de Ingeniería Química
División de Estudios de Posgrado**

**Conversión de un aceite modelo con alto contenido de ácidos grasos
sobre catalizadores mesoporosos Al-SBA-15**

TESIS presentada por:

DENIS AIDEE CABRERA MUNGUÍA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRA EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor: Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química)
Horacio González Rodríguez**

**Co-asesor: Doctor en Ciencias Básicas e Ingeniería Rafael Maya
Yescas**

Morelia, Michoacán

Agosto de 2014

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE DE TABLAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
NOMENCLATURA	VIII
AGRADECIMIENTOS	X
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 JUSTIFICACIÓN	3
1.3 HIPÓTESIS	4
1.4 OBJETIVO GENERAL	5
1.5 OBJETIVOS PARTICULARES	5
1.6 ALCANCE	5
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN MÉXICO	7
2.2 SITUACIÓN ACTUAL DEL BIODIESEL EN MICHOACÁN	8
2.3 PRODUCCIÓN TRADICIONAL DE BIODIESEL	9
2.4 INCONVENIENTES EN LA PRODUCCIÓN TRADICIONAL DE BIODIESEL A ESCALA INDUSTRIAL	10
2.5 ALTERNATIVAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	11
2.6 CARACTERÍSTICAS DESEABLES DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	12
2.7 ESTADO DEL ARTE DE LOS CATALIZADORES ÁCIDOS HETEROGÉNEOS....	13
2.8 CARACTERÍSTICAS DE LA SBA-15 MESOPOROSA	15
2.9 CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL	18
2.9.1 Reacción de transesterificación	18
2.9.2 Reacción de esterificación	19
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES	22
3.1.1 Síntesis de SBA-15	22
3.1.2 Síntesis de Al-SBA-15(20)P	22
3.1.3 Síntesis de Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40)	22
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	23
3.2.1 Difracción de rayos X	23
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y transmisión	24

3.2.3 Fisisorción de N ₂	24
3.2.4 Resonancia magnética nuclear de ²⁷ Al	24
3.2.5 Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo	25
3.3 PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN DE LA CONVERSIÓN CATALÍTICA	26
3.4. CONVERSIÓN DE LA MEZCLA MODELO EN Al-SBA-15(20).....	28
3.4.1 Diseño experimental	30
3.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	31
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	33
4.1.1 Difracción de rayos X.....	33
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	35
4.1.3 Fisisorción de N ₂	37
4.1.4 Resonancia magnética nuclear de ²⁷ Al	40
4.1.5 Adsorción de piridina analizada por FT-IR.....	42
4.2 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS	45
4.2.1 Verificación teórica de la ausencia de resistencias externas e internas en los experimentos catalíticos	45
4.2.1.1 Criterio para la importancia de la difusión externa	45
4.2.1.2 Criterio para la importancia de la difusión interna.....	47
4.2.2 Distribución típica de los productos de reacción.....	48
4.2.3 Conversión de la mezcla modelo con los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15(X) .	49
4.2.4 Evolución de la distribución de productos de reacción con respecto al tiempo	51
4.2.4.1 Conversión de reactivos	52
4.2.4.2 Rendimiento de productos	53
4.2.4.3 Cálculo de la constante cinética aparente	56
4.2.5 Rutas probables de reacción	58
4.2.5.1 Reacciones primarias	58
4.2.5.2 Reacciones secundarias.....	60
4.2.6 Análisis y obtención del modelo estadístico para el diseño factorial 2 ⁵⁻¹	64
4.2.6.1 Influencia de los efectos individuales.....	68
4.2.6.2 Interacción entre las variables.....	70
4.2.7 Discusión general de resultados	73
5. CONCLUSIONES	75
6. BIBLIOGRAFÍA	77
7. APÉNDICE A.....	83
A.1 Síntesis de SBA-15.....	83
A.2 Síntesis de Al-SBA-15(20)P.....	83
A.3 Síntesis de Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40).....	84
A.4 Consideraciones en el cálculo del criterio de Mears para transporte externo.....	85
A.5 Consideraciones en el cálculo del criterio de Weisz-Prater para transporte interno	88
8. APÉNDICE B.....	91

B.1 Difracción de rayos X	91
B.2 Microscopía electrónica de barrido y transmisión	91
B.3 Fisisorción de N ₂	93
B.4 Resonancia magnética nuclear	94
B.5 Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo.....	95
B.6 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.....	97
9. APÉNDICE C.....	99
C.1 Fragmentogramas obtenidos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	99

RESUMEN

CONVERSIÓN DE UN ACEITE MODELO CON ALTO CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS SOBRE CATALIZADORES MESOPOROSOS Al-SBA-15

Por

Denis Aidee Cabrera Munguia

Agosto del 2014

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Horacio González Rodríguez,

Co-asesor: Dr. Rafael Maya Yescas.

En esta tesis se analizó la factibilidad de producir biodiesel utilizando catalizadores ácidos mesoporosos Al-SBA-15, empleando como materia prima un aceite modelo con alto contenido de ácidos grasos libres. Se estudió el efecto de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 y 40) y método de incorporación de aluminio en la SBA-15, sobre la conversión del aceite, rendimiento y rutas de reacción principales. La incorporación de aluminio a la SBA-15 se realizó *in-situ* durante la síntesis por el método de sol-gel y también por un método post-síntesis de la SBA-15 denominado “injerto químico”. El estudio de reacción se llevó a cabo en un reactor intermitente a 175-215 °C, utilizando una mezcla modelo de ácido palmítico (20% p/p) en tricaprilato de glicerina, cuyo objetivo fue simular aceites con cantidades importantes de ácidos grasos y facilitar la identificación de las reacciones principales. El impacto de las principales variables de operación (temperatura, relación metanol/aceite, tiempo de reacción, porcentaje de catalizador y contenido de ácidos grasos libres) sobre el rendimiento de los productos de transesterificación, se analizó utilizando un diseño experimental factorial fraccionado 2^{5-1} . Finalmente, para comprender y poder relacionar el funcionamiento de estos catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas se caracterizaron mediante DRX, RMN de ^{27}Al , FT-IR de piridina adsorbida, fisisorción de N_2 , TEM y SEM.

El análisis de resultados indica que mediante el uso de catalizadores Al-SBA-15, con estructura hexagonal mesoporosa y con acidez superficial tanto de Brönsted como de Lewis, es posible promover simultáneamente las reacciones de esterificación de los ácidos grasos libres y transesterificación de los triglicéridos, lo cual produce metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) a partir de aceites de baja calidad. Por tanto, los catalizadores ácidos heterogéneos Al-SBA-15 son materiales prometedores en la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales con alto contenido de ácidos grasos.

Palabras Clave: Transesterificación, esterificación, biodiesel, SBA-15, mesoporoso.

ABSTRACT

CONVERSION OF A MODEL OIL WITH HIGH CONTENT OF FATTY ACIDS OVER MESOPOROUS Al-SBA-15 CATALYSTS

by

Denis Aidee Cabrera Munguia

August 2014

Master of Science in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Horacio González Rodríguez,

Co-advisor: Dr. Rafael Maya Yescas.

In this thesis the feasibility of producing biodiesel using mesoporous Al-SBA-15 acid catalysts was analyzed. A model feedstock oil with high content of free fatty acids was employed in this study. The effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 and 40) molar ratio and method of incorporation of aluminum in the SBA-15, on the conversion of the oil, yield and main reaction pathways, was studied. The addition of aluminum to the SBA-15 was performed *in-situ*, during the synthesis by the sol-gel method, and also by a *post-synthesis* method entitled "chemical grafting". The reaction study was conducted in a batch reactor at 175-215 °C, using a model mixture of palmitic acid (20% by weight) in glycerin tricaprylate. The objective was to simulate oils with significant amounts of fatty acids and facilitating the identification of the main reactions paths. The impact of the main operating variables (temperature, methanol/oil ratio, reaction time, catalyst content and free fatty acids percentage) on the yield of the transesterification products was analyzed through a 2^{5-1} experimental design. Finally, in order to relate the performance of these catalysts with their physicochemical properties were characterized by XRD, ^{27}Al NMR, FT-IR of adsorbed pyridine, N_2 physisorption, TEM and SEM.

The analysis of the results indicate that by using Al-SBA-15 catalysts, with hexagonal mesoporous structure and strong surface acidity (Brönsted and Lewis) is possible to simultaneously promote the esterification of free fatty acids and triglyceride transesterification, leading to fatty acid methyl esters (biodiesel) from oils of lower quality. Therefore Al-SBA-15 heterogeneous acid catalysts are promising materials in the production of biodiesel from vegetable oils with high content of free fatty acids.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Principales plantas de biodiesel en México (CONAE, 2007; Energía a Debate, 2008; Noticiasnet, 2013).....	8
Tabla 2.2 Estudios relevantes con catalizadores ácidos heterogéneos (Zabeti y col., 2009, Lam y col., 2012, Borugadda y col., 2012, Santacesaria y col., 2012).....	14
Tabla 3.1 Especificaciones del equipo.	27
Tabla 3.2 Propiedades físicas de los reactivos.	28
Tabla 3.3 Carga del reactor para una mezcla modelo con 0% p/p de ácido palmítico.....	29
Tabla 3.4 Carga del reactor para una mezcla modelo con 20% p/p de ácido palmítico.....	29
Tabla 3.5 Carga del reactor para una mezcla modelo con 10% p/p de ácido palmítico.....	30
Tabla 3.6 Variables contempladas en el diseño factorial.	30
Tabla 3.7 Diseño experimental 2^{5-1}	32
Tabla 4.1 Propiedades texturales de los catalizadores.....	38
Tabla 4.2 Incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica y hexaédrica.....	42
Tabla 4.3 Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores de Al-SBA-15, (Emeis, 1993).	44
Tabla 4.4 Cálculo del criterio de restricciones en el transporte externo.....	46
Tabla 4.5 Cálculo del criterio de restricciones en el transporte interno.	48
Tabla 4.6 Distribución de productos de reacción.	49
Tabla 4.7 Carga del reactor a diferentes tiempos de reacción.	52
Tabla 4.8 Constantes de rapidez aparente.	57
Tabla 4.9 Diseño experimental y respuesta del modelo estadístico.	66
Tabla 4.10 Efectos estimados de las variables.	67
Tabla 4.11 Cuadro de ANOVA para la variable dependiente.	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Principales países productores de biodiesel (CEPAL, 2011).....	7
Figura 2.2 Transesterificación vía una catálisis homogénea básica, (Atadashi y col., 2012).	10
Figura 2.3 Hidrólisis de grasas y aceites para formar AGL, (Atadashi col., 2013).....	10
Figura 2.4 Formación de jabón en la transesterificación homogénea básica, (Atadashi y col., 2013).....	10
Figura 2.5 Esquema general de síntesis de la SBA-15.	15
Figura 2.6 Estructura de los materiales Al-SBA-15.	16
Figura 2.7 Formación de grupos terminales OH correspondientes a sitios ácidos de Brønsted en materiales mesoporosos.	16
Figura 2.8 Formación de centros ácidos tipo Lewis.	17
Figura 2.9 Reacciones de esterificación y transesterificación del aceite modelo.....	18
Figura 2.10 Esquema general de la reacción de transesterificación (Dermibas, 2008).....	19
Figura 2.11 Reacción de equilibrio: esterificación e hidrólisis de un ácido graso, (Atadashi y col., 2012).....	20
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental.	21
Figura 3.2 Esquema general de la síntesis de los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15.	23
Figura 3.3 Medidor de propiedades texturales.	25
Figura 3.4 Sistema de alto vacío (izquierda) para degasificación y espectrofotómetro FT-IR (derecha).	26
Figura 3.5 Sistema múltiple de reactores.....	26
Figura 3.6 Proyección geométrica del diseño 2^{5-1} factorial.....	31
Figura 4.1 Difractograma en una zona de barrido de 0.3° a 6° en 2θ	34
Figura 4.2 Difractograma con zona de barrido de 10° a 80° en 2θ	34
Figura 4.3 Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) de: Al-SBA-15(20), Al-SBA-15(40), Al-SBA-15(20)P, and SBA-15 de abajo hacia arriba.....	36
Figura 4.4 Isotermas de adsorción y desorción de N_2	39
Figura 4.5 Distribución del tamaño de poro.	39
Figura 4.6 a) Configuración tetraédrica del aluminio, b) Configuración octaédrica del aluminio.	40
Figura 4.7 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al para Al-SBA-15(20), Al-SBA-15(40) y Al-SBA-15(20)P.	41
Figura 4.8 Espectros de FT-IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de Al-SBA-15 y SBA-15 a diferentes temperaturas de evacuación: $175^\circ C$, $195^\circ C$ y $215^\circ C$ (de arriba hacia abajo)	

Siendo H: Puente de hidrógeno con piridina, B: Piridina unida a sitios de Brönsted and L: Piridina unida a sitios de Lewis.....	43
Figura 4.9 Rendimiento de los productos de esterificación y transesterificación.	50
Figura 4.10 Porcentaje de conversión de los reactivos limitantes: tricaprilato de glicerina, TCp y ácido palmítico, HPa.	53
Figura 4.11 Porcentaje de rendimiento de los productos principales: octanoato de metilo, MeOc y palmitato de metilo, MePa.....	55
Figura 4.12 Concentración de reactivos y productos dentro del reactor a diferentes tiempos de reacción.....	55
Figura 4.13 Reacciones en equilibrio ocurridas en la transesterificación del tricaprilato de glicerina.	59
Figura 4.14 Reacción de esterificación del ácido palmítico.....	59
Figura 4.15 Generación de ácido octanoico vía hidrólisis y su esterificación.	60
Figura 4.16 Reacción de isomerización del palmitato de metilo.....	61
Figura 4.17 Reacción de deshidratación del glicerol y formación del undecanoato de metilo.	63
Figura 4.18 Esquema de las rutas probables de reacción.	64
Figura 4.19 Gráfica de paridad para la relación entre los valores predichos y observados para el rendimiento de transesterificación.....	67
Figura 4.20 Gráfica de pareto para el rendimiento del octanoato de metilo.	70
Figura 4.21 Gráfica de superficie (izq.) y de contorno (der.) de 4.21A. Interacción entre % ácido palmítico y temperatura de reacción, 4.21B interacción entre % ácido palmítico y % catalizador y 4.21C interacción entre % catalizador y temperatura de reacción.	72
Figura 8.1 Respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo...	92
Figura 8.2 Esquema del acoplamiento de un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas.	97

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
AGL	Ácidos grasos libres
Al-SBA-15(X)	Catalizadores Al-SBA-15 donde X representa la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Al-SBA-15(20)	Catalizador sintetizado por sol-gel con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$
Al-SBA-15(40)	Catalizador sintetizado por sol-gel con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$
Al-SBA-15(20)P	Catalizador sintetizado por injerto químico con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$
DRX	Difracción de Rayos X
FT-IR	Infrarrojo por Transformada de Fourier
KOH	Hidróxido de potasio
HCl	Ácido clorhídrico
IPA	Isopropóxido de aluminio
HOc	Ácido octanoico
HPa	Ácido palmítico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_2SO_3	Ácido sulfónico
MeOc	Octanoato de metilo
MePa	Palmitato de metilo
MePe	Pentanoato de metilo

MeUn	Undecanoato de metilo
N ₂	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
P123	Pluronic 123
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SBA-15	Sílice mesoporosa amorfa
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SiO ₂	Óxido de silicio
Sn(IV)	Estaño con valencia +4
TCp	Tricaprilato de glicerina
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
Ti(IV)	Titanio con valencia +4
TGs	Triglicéridos
Zr(IV)	Zirconio con valencia +4

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecer a CONACYT por el apoyo financiero que otorga a miles de estudiantes en el país para el desarrollo de proyectos de investigación. También, agradezco al Posgrado de Ingeniería Química así como al Instituto de Químico-Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el préstamo de sus instalaciones y equipo, necesarios en la metodología experimental de este proyecto de tesis.

Agradezco también al Dr. Horacio González por la confianza en mi persona, así mismo por su paciencia y dedicación en la dirección y revisión de la tesis; al Dr. Rafael Maya por su entusiasmo y ánimo en los resultados de este proyecto de investigación. También, doy gracias a la Dra. Aida Gutiérrez por sus atinadas correcciones y comentarios, así como a su apoyo en la realización de pruebas de caracterización de los materiales sintetizados; a la Dra. Carmen Chávez y al Dr. Agustín Castro por su paciencia y esmero en la lectura y corrección de la tesis escrita. Igualmente, un agradecimiento especial al Dr. José Luis Rico, Dr. Rafael Huirache, Dr. Ricardo Rangel y Dra. Rosa Elba del Instituto de Químico-Biológicas por su accesibilidad en el préstamo de reactivos, equipos e instalaciones a su cargo.

Por otra parte, doy gracias a mis amigos y compañeros del posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por sus comentarios y chistes de pasillo, los cuales alegraron mi estancia en mis largas horas diarias en el laboratorio. Pero en particular, agradezco a mis amigos y amigas: Marllen, Karla, Manuel, Marcela, Verónica y Osmín; con los cuales compartí varios momentos de frustración, histeria, nerviosismo y sobretodo mucha felicidad; momentos que me ayudaron a sobrellevar todo el proceso que conlleva la realización de una tesis.

Así mismo, agradezco infinitamente a mis padres ya que sin su cuidado, amor y apoyo de siempre, todo esto no sería posible. A mis hermanos Christian, Iván y Emmanuel quiénes me han enseñado a ser una persona responsable, obstinada y divertida. Finalmente, a Marco Antonio por su paciencia en mis días de crisis, su alegría en los momentos de tristeza, pero sobre todo en su confianza depositada en mí.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

A pesar del descubrimiento de nuevas reservas petroleras en el Golfo de México en octubre de 2012, suficientes para 30 años más de abastecimiento, éstas son de difícil extracción debido a su profundidad¹, lo cual compromete la explotación de crudo hasta por 10 años más (SENER, 2013). Por ello, la producción de biocombustibles a escala industrial como el biodiesel² representa una opción estratégica para el desarrollo económico y sustentable del país. Los beneficios de utilizar biodiesel son indiscutibles ya que se reduciría la importación de diesel de petróleo, además de una importante disminución de emisiones contaminantes a la atmósfera, principalmente de óxidos de azufre y gases de efecto invernadero (Atadashi y col., 2013). En Michoacán se cuenta con algunos intentos de producción de biodiesel a pequeña escala a partir de aceite de higuera (SAGARPA, 2012); sin embargo, la extracción del aceite de higuera resulta complicada debido al proceso de desgomado³, lo que encarece el precio del biodiesel, haciéndolo actualmente poco competitivo en el mercado de los combustibles fósiles (Borugadha y Goud., 2012).

Una alternativa económicamente atractiva es la síntesis de biodiesel a partir de aceites usados de baja calidad; no obstante, el proceso tradicional con catalizadores básicos homogéneos como NaOH o KOH requiere de aceites refinados⁴, debido a que los ácidos grasos reaccionan con los catalizadores, formando jabón y emulsiones difíciles de separar (Atadashi y col., 2013).

Frente a este problema, los catalizadores heterogéneos ofrecen una posible solución, al ser capaces de efectuar simultáneamente las reacciones de esterificación de ácidos grasos libres y de transesterificación de los triglicéridos; además de requerir de una recuperación sencilla mediante filtración (Zabeti y col., 2009). En 2005, Axens Co. realizó la primera aplicación industrial de este tipo de catalizadores, mediante la construcción de una planta de 160,000 toneladas/año utilizando un catalizador de óxidos mixtos de zinc y aluminio (Helwani y col., 2009). Sin

¹ Hasta 3000 metros con respecto al suelo marítimo.

² El biodiesel es una mezcla de (m)-etil ésteres de ácidos grasos, que exhibe propiedades mecánicas muy similares a las del diesel de petróleo. Éste es sintetizado a partir de aceites vegetales, grasas animales o aceites sometidos a cocción.

³ Tratamiento del aceite con vapor de agua para eliminar sus fosfolípidos.

⁴ Carentes de humedad y con bajo contenido de ácidos grasos libres.

embargo, este proceso todavía presenta algunos problemas, ya que el catalizador es muy sensible a residuos de agua en la carga. No obstante, el desarrollo de esta nueva tecnología ha motivado la investigación sobre el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos más eficientes, resistentes a la humedad y capaces de promover simultáneamente la transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los ácidos grasos libres. En este caso se evitaría el pretratamiento de la carga para eliminar los ácidos grasos, disminuyendo considerablemente los costos de producción de biodiesel.

Entre los posibles catalizadores heterogéneos para este proceso, los materiales mesoporosos del tipo SBA-15, representan una opción novedosa e interesante (Liang y col., 2013). Estos materiales poseen una estructura hexagonal uniforme y grandes cavidades (~ 30 nm) lo cual permite que moléculas voluminosas se transporten dentro de sus poros. También, poseen estabilidad térmica y una superficie hidrofóbica que permite repeler el agua formada durante la esterificación de los ácidos grasos (Dragoi y col., 2009, Ungureanu y col., 2012). Un inconveniente del material SBA-15 como catalizador en la producción de biodiesel, es que no presenta propiedades ácidas relevantes (Luan y col., 1999); pero, existen evidencias de que la incorporación a la estructura de la SBA-15 de diferentes átomos como titanio, zirconio y en particular aluminio, le confieren propiedades ácidas (Melero y col., 2012, Chen y col., 2013). Por lo tanto, la incorporación de aluminio al material SBA-15 puede generar catalizadores ácidos Al-SBA-15, cuyas propiedades dependerán tanto del método de incorporación del aluminio, como de la cantidad de aluminio que se incorpore a la SBA-15. Se espera entonces que estas características ácidas de los materiales Al-SBA-15 afecten la importancia relativa de las reacciones de esterificación y transesterificación y consecuentemente el rendimiento de metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel).

Es así que, en esta tesis se analizará la factibilidad de producir biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos ácidos Al-SBA-15. Se estudiará el efecto de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 y 40) y del método de incorporación del aluminio a la SBA-15 sobre actividad catalítica, rendimiento y rutas de reacción en la conversión de un aceite con alto contenido de ácidos grasos a biodiesel. La incorporación del aluminio a la SBA-15 se realizará, (i) durante la síntesis por el método de sol-gel y (ii) por un método post-síntesis de la SBA-15 denominado “injerto químico”. El estudio de reacción se llevará a cabo en un reactor intermitente a 175-215

°C, utilizando una mezcla modelo de ácido palmítico⁵ (20% p/p) en tricaprilato de glicerina⁶, con el objeto de simular aceites con cantidades importantes de ácidos grasos y facilitar la identificación de las reacciones principales. Mediante un diseño experimental 2⁵⁻¹ se analizará el efecto de las principales variables de operación del proceso (temperatura, relación molar metanol/aceite, peso de catalizador, tiempo de reacción y contenido de ácidos grasos libres) sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación. Para comprender y poder relacionar el funcionamiento de estos catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas, se caracterizarán mediante DRX, RMN de ²⁷Al, FT-IR, fisisorción de N₂, TEM y SEM.

El desarrollo de estos nuevos catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel, a partir de materias primas de bajo costo, representa una línea de investigación de gran relevancia tanto para el país como a nivel local, y su estudio representa una contribución importante a la generación de conocimiento científico de frontera.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Actualmente las energías renovables y en particular los biocombustibles, proporcionan seguridad energética, preocupación por el ambiente y solución de algunos problemas socio-económicos relativos al sector rural. Entre estos biocombustibles líquidos de importancia se encuentra el biodiesel, quien apunta a ser el sustituto del diesel de petróleo, ya que puede ser usado en motores de ignición-compresión sin necesidad de modificación alguna, mejorando el impacto ambiental en términos de emisiones de compuestos de azufre, aromáticos y biodegradabilidad (Atadashi y col., 2012).

Dentro de las alternativas más atractivas en términos económicos para la síntesis de biodiesel, está el uso de aceites de baja calidad como materia prima, lo cual representa un reto, debido a las reacciones indeseables que se efectúan como resultado de la presencia de su alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) y agua. Esto ocasiona que la transesterificación de dichos aceites con catalizadores convencionales como NaOH o KOH, tienda a la formación de jabón, aumentándose la cantidad de catalizador requerido y los costos de separación del biodiesel producido, así como la disminución del rendimiento de productos de interés.

⁵ Nombre trivial del ácido hexadecanoico.

⁶ Nombre trivial del trioctanoato de propano-1,2,3-triol.

Ante dicha problemática los catalizadores heterogéneos ácidos parecen ofrecer una solución, al ser capaces de efectuar simultáneamente las reacciones de esterificación de AGL y transesterificación de triglicéridos (TGs). Además de que los costos de separación se ven disminuidos mediante la filtración simple del catalizador y evaporación del metanol residual, para finalizar con la decantación de biodiesel y glicerol.

Entre los posibles catalizadores ácidos para este proceso, se encuentran los materiales mesoporosos del tipo Al-SBA-15, los cuales representan una opción novedosa e interesante (Jiménez-Morales y col., 2011, Liang y col., 2013), ya que se puede modular su acidez mediante la síntesis con diferentes relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, además de que poseen una superficie hidrofóbica y un tamaño de poro que permite el transporte eficaz de reactivos y productos dentro del catalizador.

Entonces, en esta tesis se analiza la factibilidad de producir biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos Al-SBA-15 empleando como materia prima un aceite modelo con alto contenido de AGL. Se estudiará el efecto que tiene el método de síntesis (sol-gel e injerto químico) en la incorporación de aluminio a la SBA-15 y la relación molar empleada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 y 40) sobre la conversión, rendimiento y rutas de reacción en la conversión del aceite modelo. Siendo el estudio relevante, al considerar la viabilidad del uso de Al-SBA-15(X) como catalizadores ácidos heterogéneos apropiados para la conversión de aceites comestibles usados de baja calidad a biodiesel.

1.3 HIPÓTESIS

Mediante el uso de catalizadores heterogéneos ácidos Al-SBA-15 será factible producir metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) a partir de un aceite modelo con alto contenido de ácidos grasos libres. La incorporación de aluminio a la SBA-15 proveerá a los catalizadores de acidez superficial fuerte, capaz de catalizar las reacciones tanto de esterificación de los ácidos grasos como la transesterificación de los triglicéridos. Se espera entonces que tanto la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los catalizadores como el método de incorporación del aluminio sean factores clave para modular tanto sus propiedades ácidas como texturales, lo cual finalmente tendrá un impacto importante en la producción de biodiesel.

1.4 OBJETIVO GENERAL

Analizar el comportamiento catalítico (conversión, rendimiento y rutas probables de reacción) de catalizadores Al-SBA-15(X) con diferentes relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados utilizando dos técnicas de adición de aluminio, en la conversión de una mezcla modelo de ácido palmítico (20% p/p) en tricaprilato de glicerina y estudiar la factibilidad de producir metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) mediante el uso de estos catalizadores.

1.5 OBJETIVOS PARTICULARES

- Modificar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de la SBA-15 mediante la incorporación de aluminio con diferentes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 y 40) y empleando dos métodos de síntesis: i) síntesis directa: método de sol-gel y ii) post-síntesis: método de injerto químico.
- Analizar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores: estructura cristalina (DRX), coordinación del aluminio en los materiales Al-SBA-15 (RMN de ^{27}Al), acidez superficial (FT-IR de piridina adsorbida), propiedades texturales (fisisorción de N_2), morfológicas (microscopía electrónica de barrido) y estructurales (microscopía electrónica de transmisión) para relacionar dichas propiedades fisicoquímicas con su comportamiento catalítico.
- Analizar con un diseño experimental 2^{5-1} el efecto de las principales condiciones de operación (porcentaje de catalizador, temperatura, relación metanol/aceite, contenido de ácidos grasos libres y tiempo de reacción) sobre el rendimiento de metil-ésteres de ácidos grasos (biodiesel).
- Identificar las principales rutas de reacción en la conversión catalítica de la mezcla modelo.

1.6 ALCANCE

En el presente trabajo se plantea la obtención de metil ésteres (biodiesel), por la vía de catálisis ácida heterogénea utilizando catalizadores Al-SBA-15(X), a partir de una mezcla modelo con 0-20% p/p de ácido palmítico en tricaprilato de glicerina, que simule aceites y grasas

de baja calidad, utilizando catalizadores Al-SBA-15(X). Se estudia el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 y 40) y del método de incorporación del aluminio a la SBA-15 sobre actividad catalítica, rendimiento y rutas de reacción en la conversión del aceite modelo. Las propiedades físicoquímicas de los catalizadores Al-SBA-15(X) se investigan mediante DRX, fisisorción de N_2 , RMN de ^{27}Al , adsorción de piridina analizada por FT-IR, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, para luego relacionar éstas con su desempeño catalítico. A continuación se analiza el efecto de las principales variables de operación (temperatura, relación metanol/aceite, tiempo de reacción, porcentaje de catalizador y contenido de ácidos grasos libres) sobre el rendimiento de los productos de transesterificación utilizando un diseño experimental 2^{5-1} . Por último, en base a la distribución detallada de los principales productos de reacción, se identifican las principales rutas de reacción promovidas por los catalizadores Al-SBA-15(X) en la conversión catalítica de la mezcla modelo.

2. MARCO TEÓRICO

Entre los principales países productores de biodiesel a nivel mundial, Estados Unidos encabeza la lista con 14.3% del mercado, en segundo lugar se encuentra Argentina con 13.1%, en ambos casos utilizando aceite de soya como materia prima. Le siguen Alemania y Francia con 12.6% y 12% respectivamente y empleando principalmente aceite de colza; para finalizar en quinto lugar Brasil con 9.7% a partir de aceite de hígado de pescado (ver Figura 2.1). El éxito de estos países se atribuye a (i) una política agrícola que promueve el subsidio a los productores de oleaginosas que dedican el 10% de sus tierras para la producción de insumos para obtener biodiesel y (ii) la exención de impuestos en el uso del biocombustibles. Sólo que estos países líderes en la producción de biodiesel, lo obtienen a partir de aceites vegetales vírgenes, lo cual encarece el precio del biodiesel como consecuencia del precio de la materia prima.

Principales productores de biodiesel, estimación para el 2011

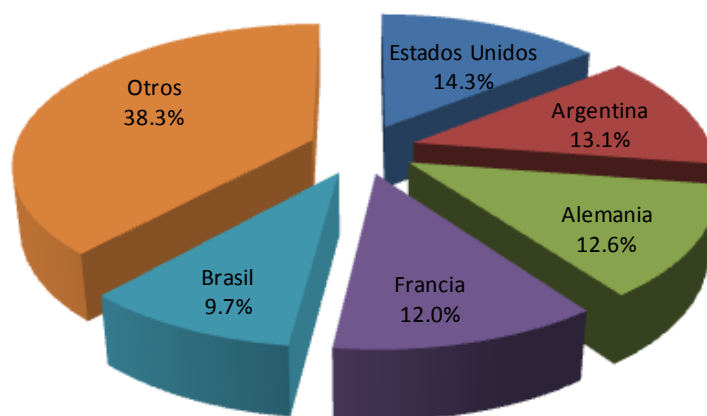


Figura 2.1 Principales países productores de biodiesel (CEPAL, 2011).

2.1 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN MÉXICO

Pese a que la producción a gran escala de biodiesel a nivel mundial se efectúa desde hace aproximadamente 15 años en Estados Unidos, Alemania y Francia, en México aún se tiene muy poca experiencia en la producción y uso del biodiesel.

Además, la falta de abastecimiento para la demanda nacional de semillas oleaginosas en el país ha provocado que las primeras plantas productoras de biodiesel en México empleen como insumos aceites vegetales y grasas usadas (ver Tabla 2.1). Es necesario mencionar que el uso de catalizadores homogéneos como el NaOH y H₂SO₄ en la conversión de estos insumos, eleva el costo del biodiesel producido al necesitar de múltiples etapas de separación y purificación. Por ello, se vuelve imperiosa la necesidad del desarrollo de catalizadores heterogéneos en México, que sean capaces de convertir materia prima de baja calidad, para con ello abatir el costo del biodiesel que se produce en el país.

Tabla 2.1 Principales plantas de biodiesel en México (CONAE, 2007; Energía a Debate, 2008; Noticiasnet, 2013).

PLANTAS DE BIODIESEL EN MÉXICO				
Ubicación	Año	Materia Prima	Capacidad	Problemas Técnico-Económicos
Oaxaca, Oaxaca	2004	Aceite vegetal residual	3.6 m ³ /mes	Uso de NaOH y H ₂ SO ₄ , separación complicada
Cadereyta, Nvo. León	2005	Aceites y grasas recicladas	300 m ³ /mes	Uso de NaOH y H ₂ SO ₄ , separación complicada
Lázaro Cardenas, Michoacán	2007	Aceite de semilla de Jatropha	1500 ton/año	Abasto de la materia prima
Puerto Madero, Chiapas	2010	Aceite de semilla de Jatropha	Actualmente sin producción	Reactivación económica del proyecto

2.2 SITUACIÓN ACTUAL DEL BIODIESEL EN MICHOACÁN

En el parque de la pequeña y mediana industria del puerto de Lázaro Cárdenas, Michoacán, se encuentra una planta productora de biodiesel del grupo Pro Palma (Bioenergex); la cual cuenta con una inversión de 30 millones de pesos y participación conjunta de la automotriz Chrysler y el gobierno del estado de Michoacán. Este proyecto fue impulsado por la Secretaría de Desarrollo Agropecuario para que la materia prima utilizada en la producción de biodiesel sea aceite de higuera. El volumen de producción de esta planta es de mil 500 toneladas anuales; aunque, en 2008 Bioenergex suspendió operaciones de manera temporal debido a la falta de materia prima (Garitec: biocombustibles, 2010).

También en el estado de Michoacán se cuenta con la pequeña empresa Biodiesel MORECO encargada de la recolección de aceites vegetales y grasas de desecho para su posterior conversión en biodiesel; dicha asociación obtiene materias primas recicladas de la industria alimenticia dedicada a la producción de productos fritos, así como de cadenas restauranteras e incluso residuos domésticos.

Por lo que es evidente que el estado de Michoacán comparte el mismo escenario nacional, al emplear insumos con alto contenido de AGL y utilizando catalizadores homogéneos para su conversión. Esta situación, motiva el desarrollo de catalizadores sólidos que sean aptos para la obtención de biodiesel a partir de aceites de baja calidad y con ello reducir el costo final del biodiesel producido.

2.3 PRODUCCIÓN TRADICIONAL DE BIODIESEL

Hoy en día, la mayor parte del biodiesel producido es vía la reacción de transesterificación empleando catalizadores básicos homogéneos como NaOH o KOH (ver Figura 2.2). Esto debido a: (i) requiere de baja temperatura (65 °C), presión (101.325 kPa) y tiempos de reacción relativamente cortos (1 h) (ii) se logran altas conversiones (98%) con pocas reacciones secundarias y (iii) los materiales de construcción del reactor son comunes y poco costosos (Dermibas, 2008).

Sin embargo, es recomendable que la materia prima a utilizar no supere los niveles permitido de 2% p/p de AGL y preferentemente no contenga agua (aceites vegetales vírgenes), lo cual encarece el valor del biodiesel producido (Atadashi y col., 2013). Esto se debe a que la presencia de agua beneficia la hidrólisis de los TGs (ver Figura 2.3) con la subsecuente formación de AGL, los cuales en presencia de los catalizadores tradicionales (NaOH o KOH) se convierte en jabón por saponificación. La reacción indeseable de saponificación (ver Figura 2.4) complica la recuperación del glicerol debido a la formación de emulsiones. Además, se requiere de mayor cantidad de catalizador, al consumirse parte de éste en la saponificación de los AGL.

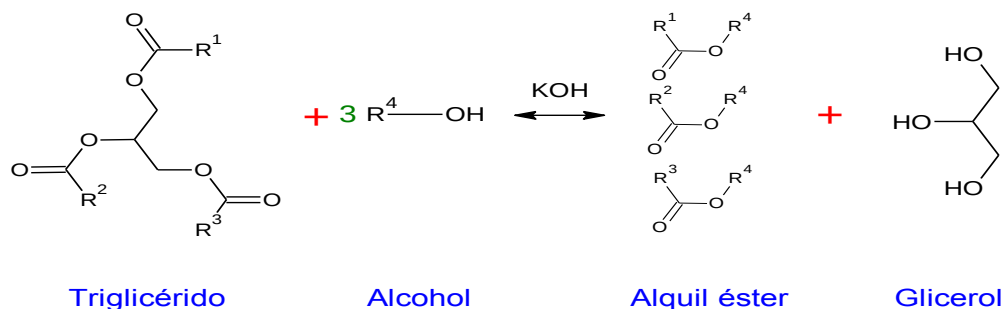


Figura 2.2 Transesterificación vía una catálisis homogénea básica, (Atadashi y col., 2012).

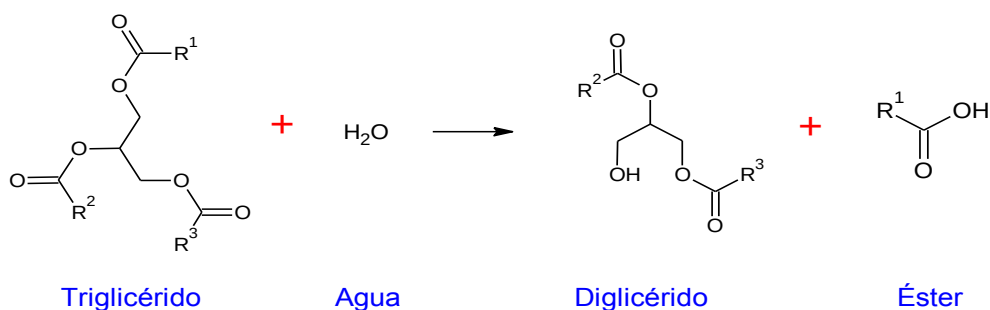


Figura 2.3 Hidrólisis de grasas y aceites para formar AGL, (Atadashi col., 2013).

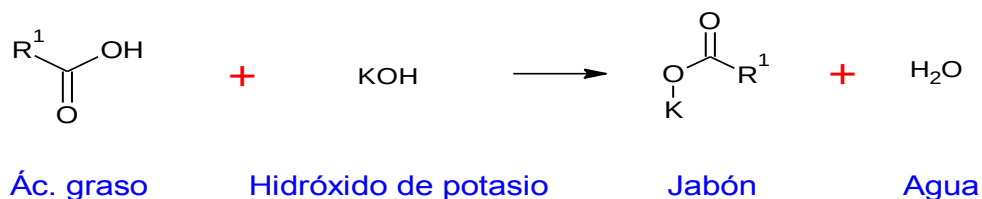


Figura 2.4 Formación de jabón en la transesterificación homogénea básica, (Atadashi y col., 2013).

2.4 INCONVENIENTES EN LA PRODUCCIÓN TRADICIONAL DE BIODIESEL A ESCALA INDUSTRIAL

La materia prima es el primer problema que enfrenta la producción de biodiesel a escala industrial con el uso de catalizadores básicos homogéneos, debido a la necesidad de utilizar aceites vegetales vírgenes, que son de alto costo, comprometiendo además el abasto de alimentos.

Otra desventaja, es que los catalizadores básicos homogéneos son solubles en metanol⁷, por lo cual no pueden ser reutilizados o regenerados, por que el catalizador es consumido en la reacción (Zabeti y col., 2009). Además, el biodiesel y glicerol⁸ producidos se encuentran contaminados con el aceite, alcohol y catalizador que remanentes de la reacción de transesterificación (Sharma y col., 2011). De ahí que el biodiesel crudo necesite de una posterior purificación, la cual usualmente involucra neutralización para eliminar el catalizador básico remanente y para separar el posible jabón formado durante la reacción. El jabón reacciona con el ácido (HCl o H₂SO₄) para formar agua, sales solubles y AGL. Posteriormente, el alcohol que no reaccionó se debe remover mediante destilación, para luego realizar el lavado del biodiesel mediante cualquiera de los siguiente pasos: (i) con agua, (ii) en seco o (iii) extracción por membranas (Leung y col., 2010). A escala industrial se utiliza el lavado con agua, ya que sólo mediante este método se obtiene biodiesel con las especificaciones que exige la norma EN 14214. En este paso, se utilizan grandes cantidades de agua tibia libre de sales para eliminar remanentes de alcohol, sales de sodio y jabón. Después de la realización de varios lavados, el biodiesel y agua son separados por decantación o centrifugación. El agua que queda en el biodiesel puede ser removida haciendo pasar el producto por Na₂SO₄ caliente al 25% p/p con respecto al contenido de biodiesel durante 12 h, el cual después se separa por filtración. No obstante, los inconvenientes de este método de obtención de biodiesel son: (i) tiempo y costo de producción, (ii) grandes efluentes de agua contaminada y (iii) pérdida del catalizador.

Lo anterior denota que la producción de biodiesel a escala industrial tiene 3 desafíos por superar: (i) el uso de materia prima más económica, (ii) el desarrollo de un catalizador que tolere el agua y AGL procedentes de insumos económicos, (iii) un catalizador sólido para su fácil recuperación y (iv) un catalizador que pueda ser regenerado fácilmente. Si se cumplieran todos estos retos, el biodiesel sería un biocombustible de excelencia: de bajo costo y “amigable” con el ambiente.

2.5 ALTERNATIVAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Los aceites vegetales usados al ser de bajo costo, representan una materia prima interesante para la producción de biodiesel. Pero su procesamiento se dificulta con catalizadores

⁷ Alcohol más comúnmente empleado en las reacciones de esterificación y transesterificación.

⁸ Subproducto de la reacción de transesterificación.

básicos homogéneos⁹ empleados en la obtención de biodiesel. Por ello, se ha implementado un proceso de producción donde los ácidos grasos libres de la materia prima son esterificados con catalizadores ácidos homogéneos¹⁰, para su posterior transesterificación con catalizadores básicos, el cual si bien es efectivo, incrementa los costos de producción del biocombustible (Lam y col., 2010). También, se ha efectuado el proceso a condiciones supercríticas del metanol en ausencia de catalizador (Dermibas, 2005; Imahara y col., 2008). En este caso el proceso se efectúa en tiempos de residencia cortos, pero la reacción requiere de temperaturas altas (250 °C a 350 °C), presiones altas (35 MPa¹¹ a 60 MPa), y relaciones altas alcohol/aceite (54:1).

De esta forma, para el procesamiento de materias primas con alto contenido de ácidos grasos en un solo paso, es que se han empleado catalizadores ácidos homogéneos, los cuales son capaces de realizar la esterificación de los AGL y la transesterificación de los TGs al mismo tiempo. No obstante, su rapidez de reacción es muy lenta en comparación con los catalizadores básicos homogéneos y su naturaleza corrosiva limita su aplicación a escala industrial (Loterio y col., 2005). Debido a ello, de diez años a la fecha se ha incursionado en el estudio de los catalizadores ácidos heterogéneos, materiales que resultan convenientes en la producción de aceites de baja calidad y aplicables a nivel industrial al no ser corrosivos y fáciles de separar (Shahid y Jamal, 2011; Santacesaria y col., 2012).

2.6 CARACTERÍSTICAS DESEABLES DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Los catalizadores heterogéneos deben ser diseñados de forma tal que presenten una alta estabilidad térmica y mecánica, que prevenga los problemas de atrición y su sinterización. Igualmente, deben exhibir actividad y selectividad altas (Liang y col., 2013) hacia la obtención de (m)-etil ésteres (biodiesel). Por otro lado, deben tener realmente una naturaleza heterogénea, la fase activa no debe ser lixiviada en el medio de reacción, para que el catalizador pueda ser reutilizado (Sharma y col., 2011). Finalmente, su superficie debe ser hidrofóbica para repeler el agua formada durante la reacción de esterificación. Todas estas características harán posible la prolongación del tiempo de vida de los catalizadores heterogéneos.

⁹ Por ejemplo: NaOH y KOH.

¹⁰ Por ejemplo: H₂SO₄ y H₂SO₃.

¹¹ 0.101325 MPa equivale a 1 atm

2.7 ESTADO DEL ARTE DE LOS CATALIZADORES ÁCIDOS HETEROGÉNEOS

Los catalizadores ácidos heterogéneos por su naturaleza química son capaces de efectuar simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación, indispensables en la conversión de aceites con alto contenido de AGL. Para ello, es necesario que presenten una alta densidad de sitios ácidos fuertes, un sistema de poros largos y de diámetro suficiente que permita la difusión adecuada de reactivos y productos, e igualmente una superficie hidrofóbica (Borugadda y Goud, 2012), necesaria para la repulsión del agua formada en la reacción de esterificación y para facilitar el transporte de los TGs. Entre este tipo de catalizadores encontramos a zeolitas, heteropoliácidos, membranas, superácidos y recientemente a la SBA-15 mesoporosa dopada con metales como titanio, zirconio y aluminio. En la Tabla 2.2 se muestran brevemente, algunos de los trabajos más importantes sobre este tipo de catalizadores, mencionando las condiciones de operación, ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

Del análisis de esta tabla, se desprende que los catalizadores ácidos heterogéneos constituidos por una estructura de SBA-15 modificada con algún metal, resultan los más novedosos, debido a la estabilidad térmica y diámetro amplio de poro, obteniéndose rendimientos similares a los superácidos en menor tiempo de reacción.

Tabla 2.2 Estudios relevantes con catalizadores ácidos heterogéneos (Zabeti y col., 2009, Lam y col., 2012, Borugadda y col., 2012, Santacesaria y col., 2012).

Catalizador	Ejemplos	Condiciones de operación				Ventajas	Desventajas
		Temperatura, °C	Metanol/Aceite	Tiempo, hrs	% Rendimiento		
Zeolitas	HBEA	120	-	24	59.00	Estabilidad térmica	Bajos rendimientos
	HY	60	6	-	26.60	Modulación de su acidez	Estrecho diámetro de poro
Heteropoliácidos	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·6H ₂ O	65	70	14	87.00	Fuerte acidez	Solubles en metanol
	Zr _{0.7} H _{0.2} PW ₁₂ O ₄₀	65	20	8	98.90	Pueden soportarse	Pérdida de fase activa
Membranas	Amberlyst-15	65	15	-	60.23	Amplio diámetro de poro	Baja estabilidad térmica
	Amberlyst-16	65	6	1.5	36.50	Útiles en esterificación	Difícil regeneración
Superácidos	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	230	12	2	90.30	Alta actividad	Fase activa lixiviada
	WO ₃ /ZrO ₂	250	-	20	90.00	Esterificación/Transesterificación	Largos tiempos de reacción
	TiO ₂ /ZrO ₂	250	-	20	83.00	Alta actividad	Sólo transesterificación
SBA-15 dopada	SBA-15-SO ₃ -H	75	20	20	85.00	Esterificación/Transesterificación	Grandes cantidades de alcohol
	Al-SBA-15	200	12	6	83.00	Amplio diámetro de poro	Tiempos de reacción
	Ti-SBA-15	200	108	3	98.40	Estabilidad térmica	relativamente altos
	Zr-SBA-15	209	45.8	6	92.00	Reducción de los tiempos de reacción	

2.8 CARACTERÍSTICAS DE LA SBA-15 MESOPOROSA

En busca de nuevos materiales constituidos por SiO_2 , Zhao y col.(1998), sintetizaron un nuevo tipo de material mesoporoso, que exhibe una estructura uniforme hexagonal bidimensional uniforme, nombrada SBA-15. Si síntesis se realizó mediante el uso de surfactantes poliméricos neutros: Pluronic 123 (P123) como agentes templantes. Comparado con las zeolitas microporosas, este material se caracteriza por diámetros de poro de hasta aproximadamente 30 nm de acuerdo a las condiciones de síntesis (ver Figura 2.5), lo cual permite que moléculas voluminosas como los triglicéridos (2nm-5nm) se transporte sin dificultad dentro de sus cavidades. Además, tienen gran estabilidad hidrotérmica, superficie hidrofóbica y un grosor de la pared del poro de 3.1-6.4nm, que es superior en comparación con el material mesoporoso MCM-41 (Dragoi y col., 2009).

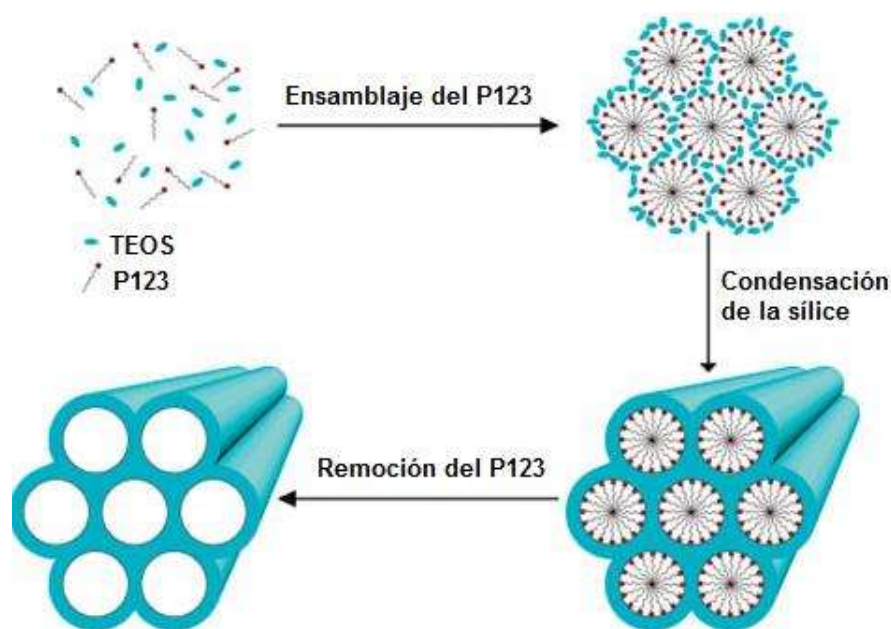


Figura 2.5 Esquema general de síntesis de la SBA-15.

Por otra parte, la sílice mesoporosa SBA-15 sólo contiene grupos silanol en su superficie, lo que la convierte en un material con fuerza ácida débil y no catalíticamente activa. Es por ello que, para hacerla útil para catálisis, se le han introducido en su estructura sitios ácidos fuertes mediante la sustitución de átomos de Si por heteroátomos (Al, Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV)) con

valencia menor a la del Si, generando cargas negativas dentro de su estructura, las cuales pueden ser compensadas por protones, dando lugar a acidez en estos materiales.

Entre los heteroátomos que pueden ser incorporados en la estructura de la SBA-15, el aluminio al ser de tamaño similar al silicio es más fácil de insertar. Estos materiales denominados Al-SBA-15 preservan mejor la estructura hexagonal original de la SBA-15 (ver Figura 2.6), lo que les otorga gran estabilidad térmica evitando el colapsamiento de la estructura.

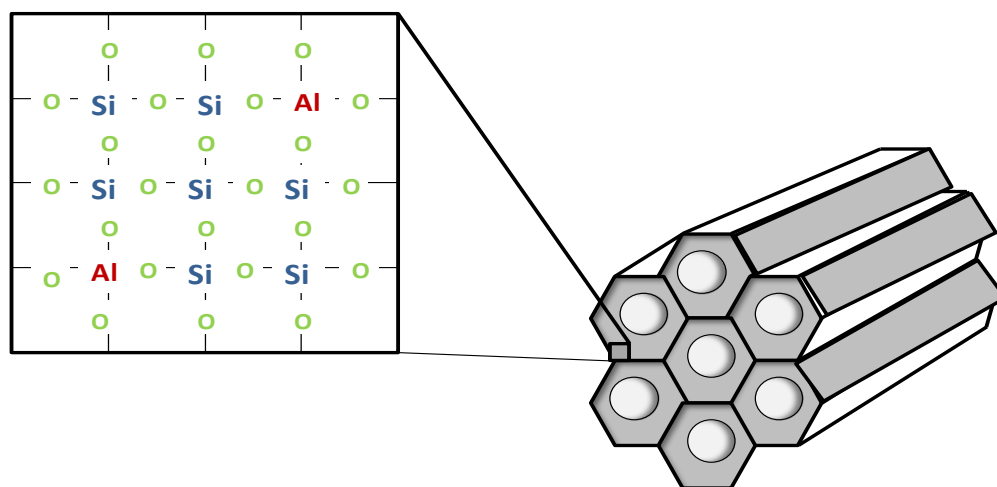


Figura 2.6 Estructura de los materiales Al-SBA-15.

Enfocándose a los materiales mesoporosos que contienen aluminio (Al-SBA-15), Trombetta y col., (citado por Dragoi y col; 2009) aseveran que este heteroátomo conduce a la formación de sitios ácidos de Brönsted resultado de los grupos silanol terminales en la vecindad del átomo de aluminio (ver Figura 2.7).

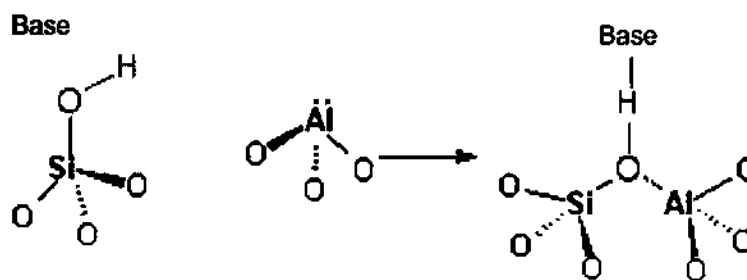


Figura 2.7 Formación de grupos terminales OH correspondientes a sitios ácidos de Brönsted en materiales mesoporosos.

Además, según Mokaya y col. (1997) a mayor cantidad de aluminio incorporado, el número de sitios ácidos de Brönsted también aumenta y al calcinar dichos materiales se logran anclar algunos sitios ácidos de Lewis (aluminio hexacoordinado), generados por pérdida de una

molécula de agua a partir de dos centros Brönsted (ver Figura 2.8). Esto ocurre mediante calentamiento por encima de una temperatura de 500 °C, quedando un ion de Al tricoordinado que presenta propiedades de aceptor de pares de electrones. Los sitios de Lewis son inestables, sobre todo a alta temperatura y en presencia de vapor de agua, con lo que finalmente se produce la expulsión del aluminio de la estructura (dealuminación) dando lugar a distintas especies de óxidos e/o hidróxidos, las cuales constituyen también sitios tipo Lewis.

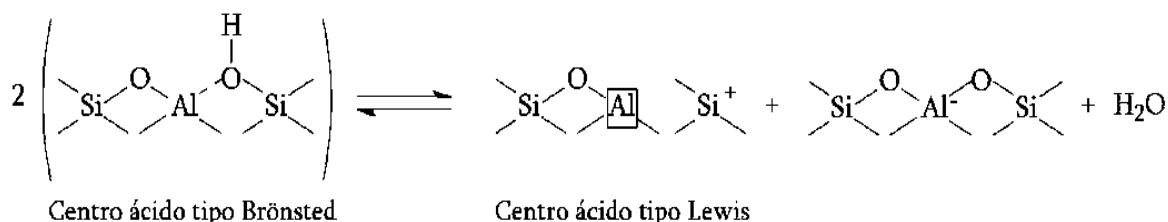


Figura 2.8 Formación de centros ácidos tipo Lewis.

En cuanto al método de incorporación de aluminio, se han desarrollado dos técnicas para la incorporación de átomos de aluminio en la estructura de la SBA-15: síntesis directa: por sol-gel y post-síntesis: por injerto químico.

La síntesis directa por el método sol-gel es difícil de realizar por la disociación del enlace metal-O-Si en medio ácido, así como la gran diferencia en las velocidades de hidrólisis entre los alcóxidos de silicio y los alcóxidos de aluminio; de ahí que es preferible usar en la síntesis directa de Al-SBA-15 un método hidrotérmico (madurado). Aunado a ello, la incorporación de aluminio en SBA-15 sigue el mismo mecanismo que el de la SBA-15 pura, en la cual debe añadirse un agente templante como director de la estructura.

Adicionalmente, el método de aluminación post-síntesis o de injerto químico, es considerado estratégico por conservar en mayor parte el arreglo hexagonal de la SBA-15 e incluso mayor acidez que los materiales dopados con aluminio que en el método de síntesis directa (Jiménez-Morales y col., 2011).

En consecuencia, en el presente trabajo se propone la síntesis de SBA-15 dopada (síntesis directa) e injertada (post-síntesis), con la finalidad de investigar el efecto que tiene el método de síntesis en la incorporación de aluminio. Además, se analizará el efecto de la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleada en las propiedades texturales y de acidez de estos materiales, los cuales se utilizarán para la catálisis heterogénea ácida de las reacciones de esterificación del ácido

palmítico y transesterificación del tricaprilato de glicerina (ver Figura 2.9) del aceite modelo, necesarias para la obtención de metil ésteres (biodiesel).

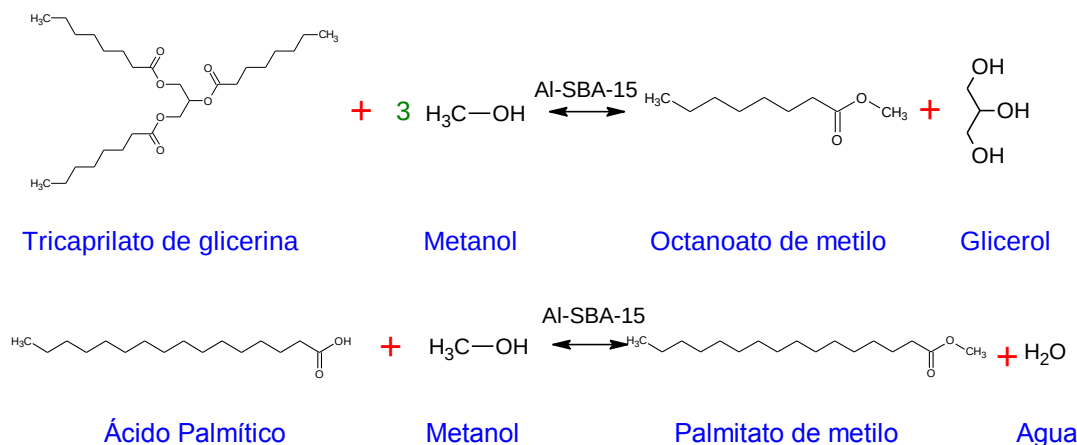


Figura 2.9 Reacciones de esterificación y transesterificación del aceite modelo.

2.9 CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

2.9.1 Reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación de TGs consiste de un sistema consecutivo de reacciones reversibles, donde el triglicérido es convertido a diglicérido, monoglicérido y finalmente glicerol (Figura 2.10). Se cree que la formación de alquil ésteres a partir de monoglicéridos es la etapa determinante de la velocidad de reacción debido a que los monoglicéridos son los intermediarios más estables, y por tanto difícilmente ceden el único ácido graso unido a su estructura (Dermibas, 2008). Esto pudo ser corroborado por Richard y col. (2013) en la transesterificación de aceite de girasol con etóxido de sodio, en donde claramente la constante cinética directa en la obtención de alquil ésteres a partir de monoglicéridos es hasta 10 veces un orden de magnitud menor que las otras dos constantes cinéticas. Además, el aumento de la relación metanol/aceite afecta positivamente dichas constantes de rapidez, ya que el equilibrio químico se desplaza hacia la producción de metil ésteres.

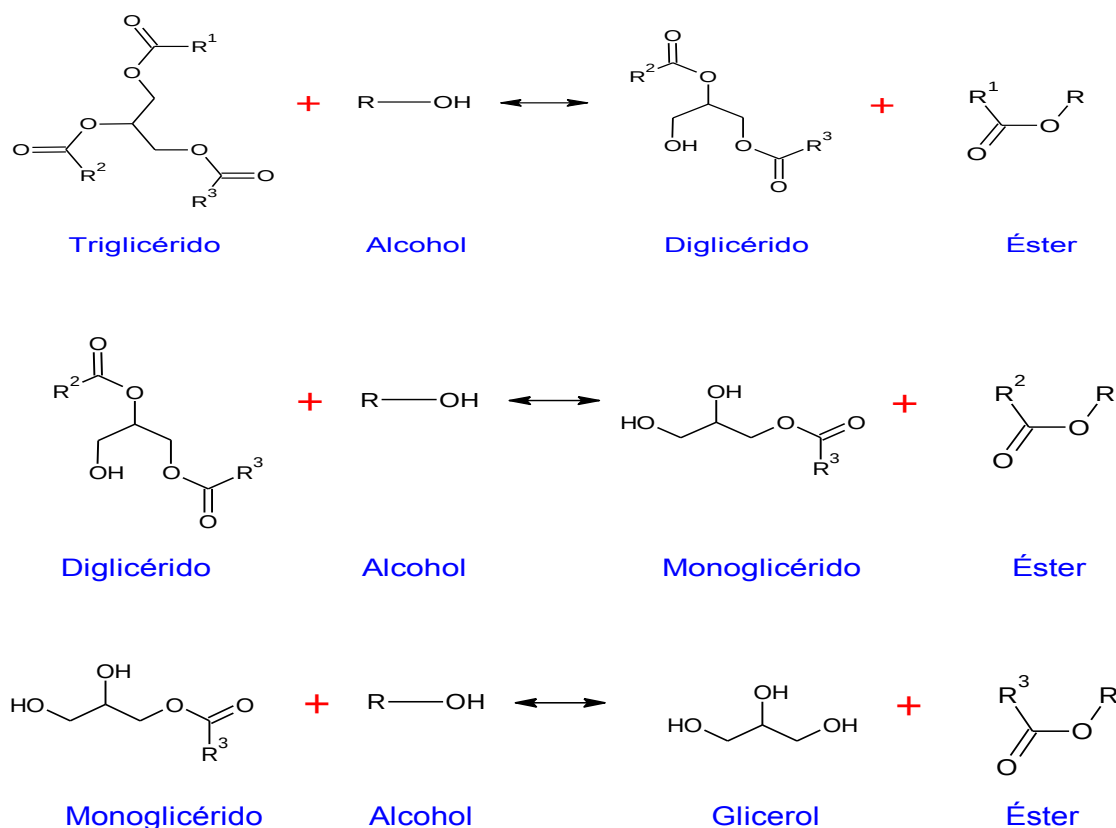


Figura 2.10 Esquema general de la reacción de transesterificación (Dermibas, 2008).

Por su parte Li y col., (2014) obtuvieron los siguientes valores para la energía de activación de cada una de estas 3 reacciones consecutivas: 50.57 kJ/mol, 50.8 kJ/mol y 86.67 kJ/mol.

2.9.2 Reacción de esterificación

Por otro lado, la reacción de esterificación de ácidos grasos es una reacción reversible, donde cada molécula de ácido graso reacciona con una molécula de alcohol para formar el respectivo éster y una molécula de agua (ver Figura 2.11). Takisawa y col. (2013) reportan que la reacción de esterificación es más rápida que la reacción de transesterificación, esto se debe a: (i) los AGL son más solubles en alcohol que los triglicéridos y (ii) la reacción de transesterificación involucra 3 etapas en lugar de 1 como en la esterificación.

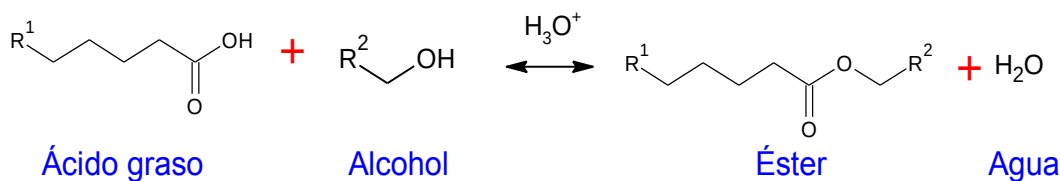


Figura 2.11 Reacción de equilibrio: esterificación e hidrólisis de un ácido graso, (Atadashi y col., 2012).

Tanto para la reacción de transesterificación como la de esterificación, el incremento de temperatura y relación molar de metanol favorecen la rapidez de reacción (Tsai y col., 2013). Además, es importante que la cadena alifática del alcohol empleado sea de la menor longitud posible y sin ramificaciones (Jong y col., 2009, Pappu y col., 2013), debido a que la reacción de esterificación es de segundo orden, la cual sigue un mecanismo de tipo Eley-Rideal (Ilgen, 2014), que involucra como etapa determinante un ataque nucleofílico del alcohol en fase fluida al ácido carboxílico adsorbido en la superficie del catalizador, por lo que el impedimento estérico coadyuva a que el metanol tenga una constante cinética superior a otros alcoholes.

En cuanto al agua producida en esta reacción, esta tiene un efecto negativo en la rapidez de reacción, lo cual se debe a la solvatación de los protones en la mezcla (catalizadores ácidos homogéneos) o de los sitios ácidos de Brønsted para el caso de los catalizadores ácidos heterogéneos (Liu y col., 2006).

Finalmente, con respecto a la termodinámica de la esterificación, en el trabajo de Alenezi y col., (2010) se obtuvo que la energía de activación para la reacción directa de esterificación es 3 veces más grande que la reacción inversa (hidrólisis), por lo que se deduce que la esterificación es endotérmica.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen brevemente la metodología y condiciones experimentales a las cuales se efectuó la síntesis de los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15(X). También se explica el procedimiento general necesario en cada una de las técnicas de caracterización de los catalizadores y las condiciones de operación a las que se llevaron a cabo las reacciones catalíticas y el análisis de los productos de reacción (ver Figura 3.1).

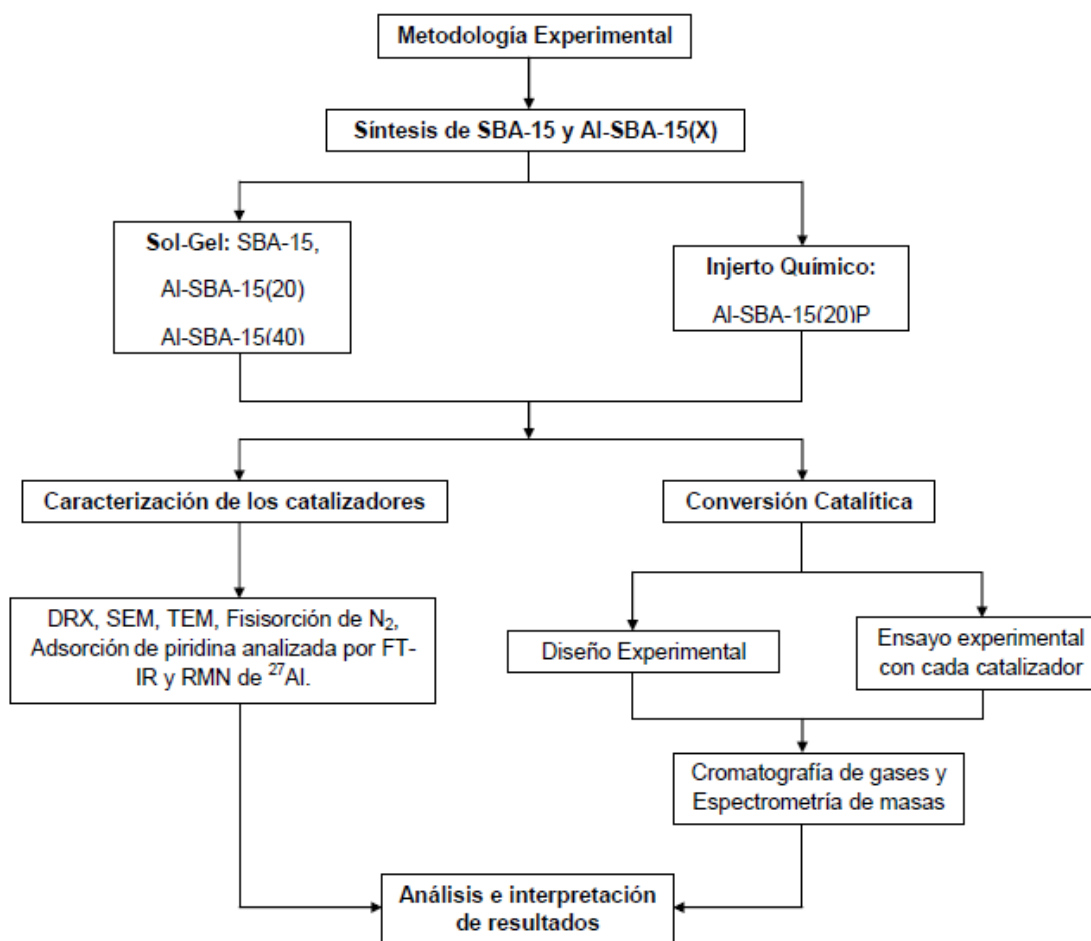


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

3.1.1 Síntesis de SBA-15

La SBA-15 fue sintetizada mediante el método sol-gel, utilizando como fuente de silicio, tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS) y como director de la estructura pluronic 123, (P123). Según el método de Liang y col. (2013) se disolvió el surfactante en una solución de HCl 2 mol/L, a la cual se le añadió gota a gota el TEOS. Dicha solución se mantuvo en agitación durante 24 h a 40 °C, luego se procedió al madurado en botellas de polipropileno cerradas durante 24 h en una estufa a 90 °C. Enseguida, se filtró y secó el sólido obtenido a 110 °C, para ser finalmente calcinado a 550 °C durante 6 h siguiendo una rampa de calentamiento de 1 °C/min (ver apéndice A.1).

3.1.2 Síntesis de Al-SBA-15(20)P

Siguiendo el método de injerto químico de aluminio propuesto por Luan y col. (1999), la SBA-15 sintetizada anteriormente fue dispersada en hexano junto con isopropóxido de aluminio ($C_9H_{21}AlO_3$, IPA) (ver apéndice A.2), después la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente, fue filtrada y secada a temperatura ambiente, para luego ser calcinada a 550 °C durante 5 h siguiendo una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

3.1.3 Síntesis de Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40)

Los catalizadores Al-SBA-15 con diferentes relaciones molares de SiO_2/Al_2O_3 , fueron sintetizados mediante el método de sol-gel, utilizando como fuente de silicio, tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS) y como fuente de aluminio, isopropóxido de aluminio ($C_9H_{21}AlO_3$, IPA). De acuerdo al método de síntesis propuesto por Liang y col. (2013); en una solución de HCl a pH= 1.5 se disolvieron durante 3 h tanto TEOS como IPA de forma tal que la relación molar de SiO_2/Al_2O_3 fueran aproximadamente 20 y 40 (ver apéndice A.3).

La mezcla anterior se agregó a otra solución de HCl 2 mol/L y P123 disuelto, la mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h a 40 °C; para luego ser madurada en botellas de polipropileno cerradas durante 24 h en una estufa a 90 °C. Enseguida, el sólido obtenido se filtró

y secó a 110 °C para finalmente ser calcinado en aire a 550 °C durante 6 h siguiendo una rampa de calentamiento de 1 °C/min.



Figura 3.2 Esquema general de la síntesis de los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.2.1 Difracción de rayos X

En este estudio, se analizó la estructura cristalina y ordenamiento de la SBA-15 y Al-SBA-15 con diferentes relaciones de Si/Al, comparando las intensidades de sus reflexiones principales con las obtenidas con muestras de referencia, mediante el método de polvo; en un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D5000, en un intervalo de $0.3^\circ < 2\theta < 5^\circ$ y de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con un cátodo de Cu ($\lambda = 1.54$ Angstroms) y filtro de níquel a 1°/min de velocidad de giro (ver apéndice B.1).

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y transmisión

La morfología de los materiales fue analizada por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM¹²); las imágenes fueron obtenidas usando un microscopio *Phillips Tecnai TF20 FEG* con voltaje de aceleración de electrones de 200 kV, para ello los sólidos fueron ultrasónicamente dispersados en alcohol isopropílico, y la suspensión fue colectada sobre rejillas recubiertas de carbón. La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM¹³) se efectuó utilizando un microscopio *JEOL JSM6400* a alto vacío y un voltaje de 15 kV (ver apéndice B.2).

3.2.3 Fisisorción de N₂

Se realizaron isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno líquido a -196 °C¹⁴, con el objeto de determinar propiedades texturales tales como área superficial específica, tamaño y volumen de poros de la SBA-15 y Al-SBA-15 (ver apéndice B.3). Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a vacío en el sistema *Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System*, a 270 °C durante 5 h, con el fin de eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, se dosificó la cantidad adecuada de nitrógeno, en el medidor de área superficial y porosidad *Micromeritics TriStar* (Figura 3.3), para cubrir el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a saturación ($P/P_0=0,995$), registrándose en todos los casos las ramas de adsorción y desorción de la isoterma.

3.2.4 Resonancia magnética nuclear de ²⁷Al

El análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷Al (RMN de ²⁷Al) sirvió para determinar el grado de incorporación del aluminio en las estructuras de los catalizadores Al-SBA-15. Dicho estudio se realizó en un espectrómetro marca Bruker, modelo AVANCE-II 300, los espectros fueron adquiridos empleando una sonda *CP-MAS* de 4mm, 31P-15N, y las muestras fueron giradas a 10 kHz (ver apéndice B.4).

Para el caso específico del espectro de resonancia magnética nuclear de ²⁷Al, se observará un pico a ~54 ppm correspondiente a aluminio tetracoordinado y en consecuencia incorporado a

¹² Por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*.

¹³ Por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*.

¹⁴ Punto de ebullición del nitrógeno.

la estructura o un pico a ~ 0 ppm, que corresponderá a un átomo de aluminio hexacoordinado o extra-red (Irwin y col., 1988 citado por GÓMEZ, 2001).



Figura 3.3 Medidor de propiedades texturales.

3.2.5 Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo

La intención de este estudio fue determinar la acidez total (acidez de Brönsted y de Lewis) de la SBA-15, Al-SBA-15(20)P, Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40) (ver apéndice B.5). Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca *Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR* utilizando pastillas muy delgadas de catalizador (aproximadamente 20 mg). Estas muestras fueron activadas en una celda degasificando a 450 °C por 2 h. Los experimentos de adsorción consistieron de 3 min de contacto del catalizador activado con vapor de piridina (5 Torr), lo cual permite la saturación de la superficie disponible. Después de esto, se llevó a cabo la evacuación a diferentes temperaturas (175, 195 y 215 °C); los espectros fueron obtenidos después de cada evacuación, utilizando una resolución de 4 cm⁻¹ y 100 barridos por espectro.



Figura 3.4 Sistema de alto vacío (izquierda) para degasificación y espectrofotómetro FT-IR (derecha).

3.3 PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN DE LA CONVERSIÓN CATALÍTICA

El equipo utilizado fue un sistema de 6 reactores por lote de acero de la marca *Parr Serie 5000* provisto de un software para el control automático del proceso (Figura 3.5); cada reactor puede ser operado por separado, ajustando diferentes condiciones de reacción según sea programado el equipo. El sistema de reactores cuenta con sensores de presión (uno por reactor), mientras que el sistema de calentamiento de los reactores es una plancha con resistencia para cada reactor, además de que cada reactor cuenta con termopar y agitador magnético, más adelante se mencionan detalles más específicos del sistema.



Figura 3.5 Sistema múltiple de reactores.

Tabla 3.1 Especificaciones del equipo.

Especificación	Valor
Presión de operación	<20.265 MPa
Temperatura de operación	<300 °C
Volumen de reactor	45 mL
Volumen de reactantes	15-40 mL
Velocidad de agitación	0-1200 rpm
Vel. de calentamiento	Hasta 15 °C/min

Carga del reactor

Se pesó la cantidad necesaria de tricaprilato de glicerina y ácido palmítico de forma tal que se obtuvieran aproximadamente 10 g de mezcla modelo, y se cumpliera con los porcentajes de ácido palmítico de 0, 10 o 20% p/p, la mezcla se fue vertiendo al reactor según se fueron pesando los reactivos. Después, se pesó la cantidad de catalizador necesaria para que se obtuvieran porcentajes de 5, 10 o 15% p/p con respecto a la masa de la mezcla modelo, para luego ser mezclado a temperatura ambiente durante 5 min, con la cantidad necesaria de metanol que cubriera una relación molar metanol/mezcla modelo de 12, 21 o 30.

Arranque del reactor

Inmediatamente después de haber cargado, se procedió con el sellado y colocación del mismo en el sistema de calentamiento, para luego ensamblar termopar y sensor de presión. Después, se siguió con la purga y presurización del reactor con nitrógeno, aproximadamente a 2 MPa, para eliminar aire dentro del reactor que pudiera interferir en la conversión catalítica. Listo lo anterior, se comenzó con el calentamiento hasta la temperatura deseada (175, 195 y 215 °C).

Descarga del reactor

Como los reactores no cuenta con un sistema de enfriamiento, se realizó un enfriamiento súbito con hielo, se despresurizó el sistema y la descarga se vertió en tubos de vidrio. Luego, se realizó la centrifugación y separación de la mezcla de reacción del catalizador sólido, la cual fue calentada hasta 70 °C para eliminar el metanol residual de la reacción. A la solución anterior se le agregó 25% p/p de sulfato de sodio, se dejó reposar durante 8 h, se filtró y la solución final se

mantuvo en refrigeración para su posterior análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas (ver apéndice B.6).

3.4. CONVERSIÓN DE LA MEZCLA MODELO EN Al-SBA-15(20)

La conversión catalítica de la mezcla modelo de ácido palmítico con tricaprilato de glicerina se realizó en un reactor de acero, utilizándose como catalizador Al-SBA-15(20) con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, en proporción de 5-15% p/p respecto de la mezcla modelo. Se estudiaron además, los efectos de la relación molar metanol/aceite en un intervalo de 12:1 a 30:1, así como el contenido en peso de ácidos grasos libres (0-20% p/p AGL), en un intervalo de temperaturas de 175 a 215 °C, aunado a un intervalo de tiempo 6 a 10 h de reacción. Finalizado el tiempo de reacción, se siguió con la descarga del reactor tal como se describe en el apartado anterior.

Tabla 3.2 Propiedades físicas de los reactivos.

Compuesto	M, g/mol	Punto de ebullición, °C	Densidad, g/mL
Ácido Palmítico	256	63.1	0.85
Tricaprilato de glicerina	470	233	0.94
Metanol	32	64.7	0.7918

Cantidades a cargar en el reactor

Tabla 3.3 Carga del reactor para una mezcla modelo con 0% p/p de ácido palmítico.

0% p/p ácido palmítico	Relación 12:1	Relación 30:1
Compuesto	masa, g	masa, g
Ácido Palmítico	0.00	0.00
Tricaprilato de glicerina	10.00	10.00
Metanol	8.19	20.47
Total	18.19	30.47

Tabla 3.4 Carga del reactor para una mezcla modelo con 20% p/p de ácido palmítico.

20% p/p ácido palmítico	Relación 12:1	Relación 30:1
Compuesto	masa, g	masa, g
Ácido Palmítico	2.00	2.00
Tricaprilato de glicerina	8.00	8.00
Metanol	6.55	16.38
Total	16.55	26.38

Tabla 3.5 Carga del reactor para una mezcla modelo con 10% p/p de ácido palmítico.

10% p/p ácido palmítico	Relación 21:1
Compuesto	masa, g
Ácido Palmítico	1.00
Tricaprilato de glicerina	9.00
Metanol	12.90
Total	22.90

3.4.1 Diseño experimental

Para el análisis del efecto de la temperatura, relación metanol/aceite, cantidad de ácido palmítico (% p/p AGL), % p/p de catalizador y tiempo de reacción sobre el rendimiento de transesterificación obtenido por el catalizador Al-SBA-15(20), en la conversión de la mezcla modelo de aceite, se propone el diseño factorial fraccional 2^{n-1} , donde se plantean los siguientes 5 factores:

Tabla 3.6 Variables contempladas en el diseño factorial.

Factores del diseño factorial			
Nivel	(+)	(0)	(-)
% p/p catalizador	15	10	5
Temperatura, °C	215	195	175
Molar CH ₃ OH/Aceite	30	21	12
% p/p AGL	20	10	0
Tiempo, h	6	8	10

Con esta información es posible realizar el plan de experimentación de este diseño 2^{5-1} (16 experimentos), más 5 réplicas en el punto central (10% p/p de catalizador, T= 195°C, relación CH₃OH/aceite 21:1, 10% p/p de AGL y 8 h de reacción). Ver Tabla 3.7.

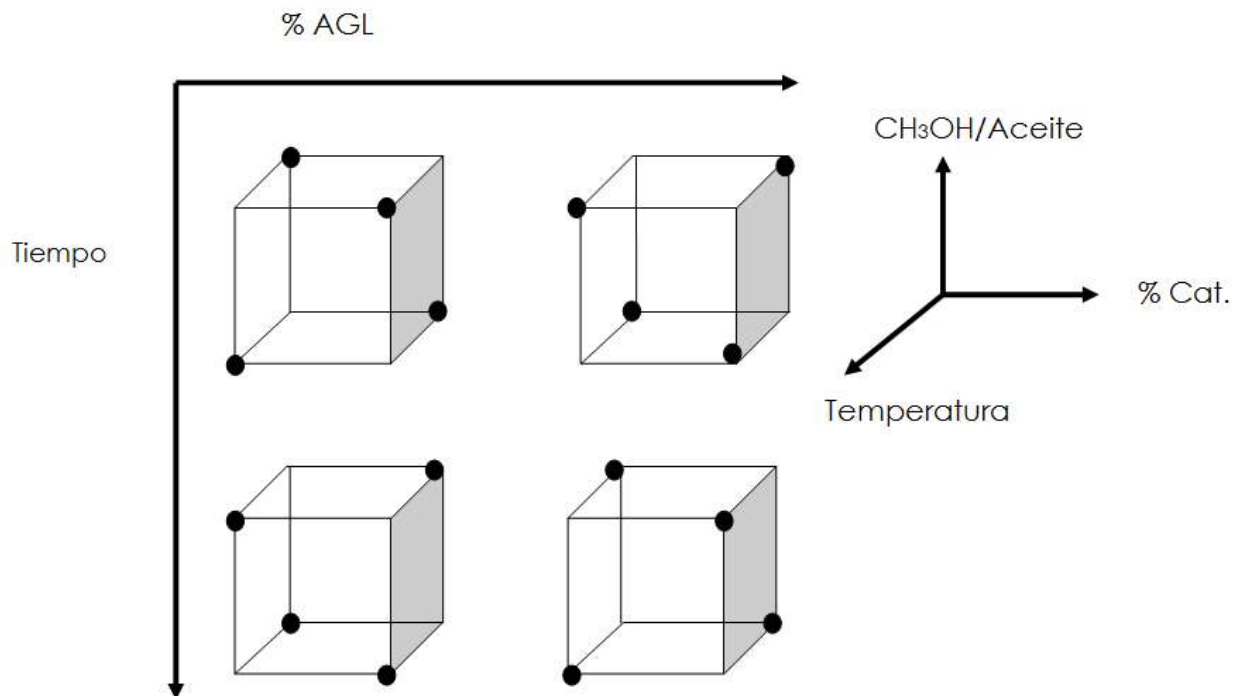


Figura 3.6 Proyección geométrica del diseño 2^{5-1} factorial.

3.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Los productos obtenidos se separaron y cuantificaron utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 4890 equipado con una columna de dimetil-polisiloxano de 30m x 0.25mm x 0.25 μm . La identificación de los productos de reacción se realizó en un espectrómetro de masas marca *Perkin Elmer*, modelo *TurboMass*, y con ello, se obtuvo la distribución de productos en cada muestreo.

Por último, en base a la distribución de los principales grupos de productos, se identificaron las principales rutas de reacción durante la conversión de la mezcla modelo y se relacionó el comportamiento catalítico de los catalizadores Al-SBA-15(X) con sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 3.7 Diseño experimental 2⁵⁻¹.

Aleatorizado	# Exp.	% p/p catalizador	Temperatura, °C	Relación molar CH ₃ OH/Aceite	% p/p AGL	Tiempo, h
12	1	15	215	30	20	6
1	2	15	215	30	0	10
5	3	15	215	12	20	10
16	4	15	175	30	20	10
11	5	5	215	30	20	10
10	6	15	215	12	0	6
2	7	15	175	12	0	10
3	8	5	175	12	20	10
15	9	15	175	12	20	6
8	10	5	175	30	20	6
13	11	5	215	12	20	6
14	12	5	175	30	0	10
7	13	15	175	30	0	6
6	14	5	215	30	0	6
9	15	5	215	12	0	10
4	16	5	175	12	0	6

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la fase experimental. El primer apartado corresponde a la caracterización de los catalizadores por las técnicas de DRX, RMN ^{27}Al , adsorción de piridina analizada por FT-IR, fisisorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido y de transmisión, mientras que el segundo se compone de los resultados de los experimentos catalíticos.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1 Difracción de rayos X

Los resultados de la caracterización de los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15(X) por medio de Difracción de Rayos X (DRX) se presentan en las Figuras 4.1 y 4.2. El patrón de difracción de rayos X a ángulo bajo (Figura 4.1), indica que todas las muestras exhiben un pico intenso localizado aproximadamente a un ángulo $2\theta = 1.1^\circ$, el cual fue asignado al plano (1 0 0), correspondiente a un arreglo hexagonal típico de estos materiales, (Liang y col., 2013). Se presentó una ligera disminución en la intensidad de la señal $2\theta = 1.1^\circ$ para los catalizadores Al-SBA-15(40) y Al-SBA-15(20)P, indicando materiales con estructura hexagonal ordenada; no obstante, el Al-SBA-15(20) exhibió una disminución muy notoria en la intensidad de dicha señal, lo cual denota que la incorporación de aluminio a la estructura de la SBA-15 origina una estructura hexagonal parcialmente ordenada (Van Grieken y col., 2006).

Por otro lado, cabe señalar que los difractogramas a ángulo alto de las muestras calcinadas (ver Figura 4.2) no presentaron las líneas de difracción asociadas con aglomerados de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37^\circ$, 46° y 67°); tan sólo se encontró la típica banda amplia con máxima intensidad a $2\theta = 22.8^\circ$ asociada con las paredes de la sílice amorfa, lo cual sugirió una buena dispersión del aluminio incorporado en la estructura de la SBA-15 (Gao y col., 2009).

Conforme a los resultados previos, los difractogramas a ángulo bajo y ángulo alto confirmaron la preservación, en gran medida, de la estructura de la SBA-15 para los materiales Al-SBA-15(40) y Al-SBA-15(20)P. Sin embargo, se observó que la incorporación de mayor cantidad de aluminio *in situ* (mediante el método de sol-gel) como es el caso del material Al-SBA-15(20), originó cierta distorsión en la estructura de la SBA-15, no conservándose totalmente

su ordenamiento atómico, lo cual coincidió con lo reportado (Van Grieken y col., 2006 y Ochoa y col., 2013).

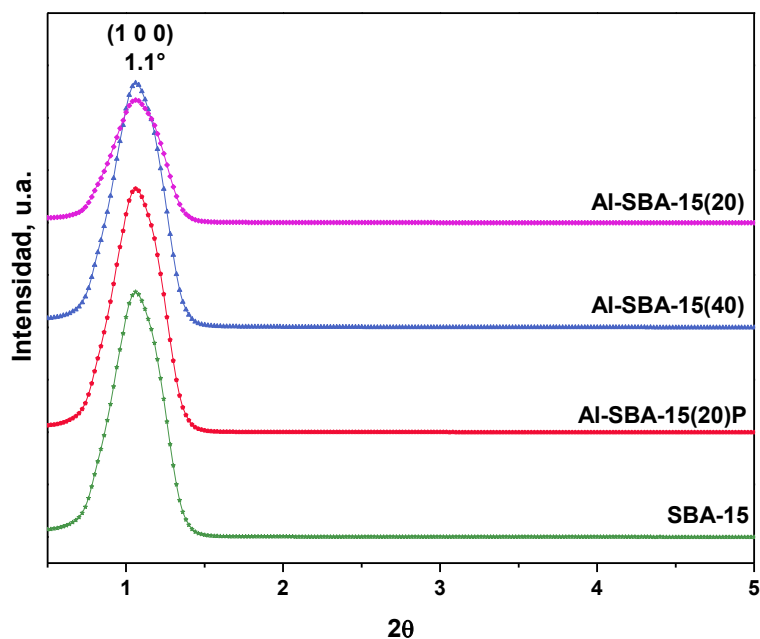


Figura 4.1 Difractograma en una zona de barrido de 0.3° a 6° en 2θ .

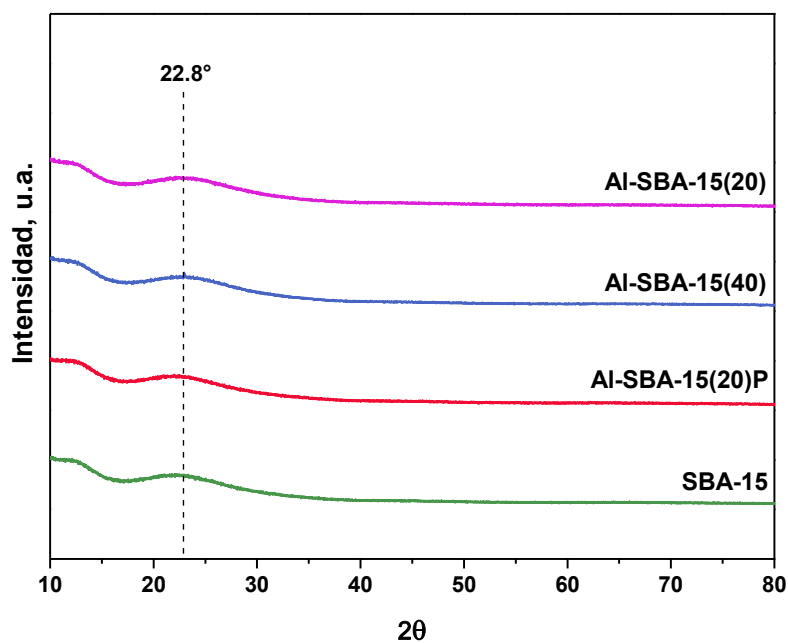


Figura 4.2 Difractograma con zona de barrido de 10° a 80° en 2θ .

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

El análisis de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) mostraron que los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15(40) poseen estructuras en forma de barras redondeadas lo que coincide con Liang y col. (2013). Por otro lado, los catalizadores Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(20)P se constituyeron de partículas con forma esférica y de menor tamaño, en comparación con la SBA-15 y Al-SBA-15(40). Por lo tanto, un mayor contenido de aluminio en la SBA-15, provocó un cambio en la morfología y tamaño de las partículas de estos catalizadores.

Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para el catalizador Al-SBA-15(40) no exhibieron la presencia de nanopartículas de Al_2O_3 (partículas oscuras) entre las paredes de la SBA-15; esto indicó que el aluminio extra-red se encuentra bien disperso en su superficie (Ungureanu y col., 2012). Sin embargo, en los catalizadores Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(20)P, si se lograron apreciar nanopartículas de Al_2O_3 , siendo más evidentes en el catalizador Al-SBA-15(20)P, lo cual se debió a que no todo el aluminio agregado pudo dispersarse en la superficie de la SBA-15.

Adicionalmente, en las imágenes TEM se distinguieron matrices bien ordenadas de mesocanales en paralelo para el catalizador Al-SBA-15(20)P. En tanto que para los catalizadores Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40) si bien se observaron mesocanales, también se percibieron zonas donde los mesoporos parecen agujeros de gusano en un panal de abejas, como reporta, Van Grieken y col. (2006); esto es indicación de una estructura hexagonal distorsionada para estos materiales.

La caracterización por TEM indicó que existe una mayor dificultad para incorporar y dispersar el aluminio en el material SBA-15 a medida que su porcentaje en el material crece (menor relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$); lo cual fue más evidente con el método de injerto químico.

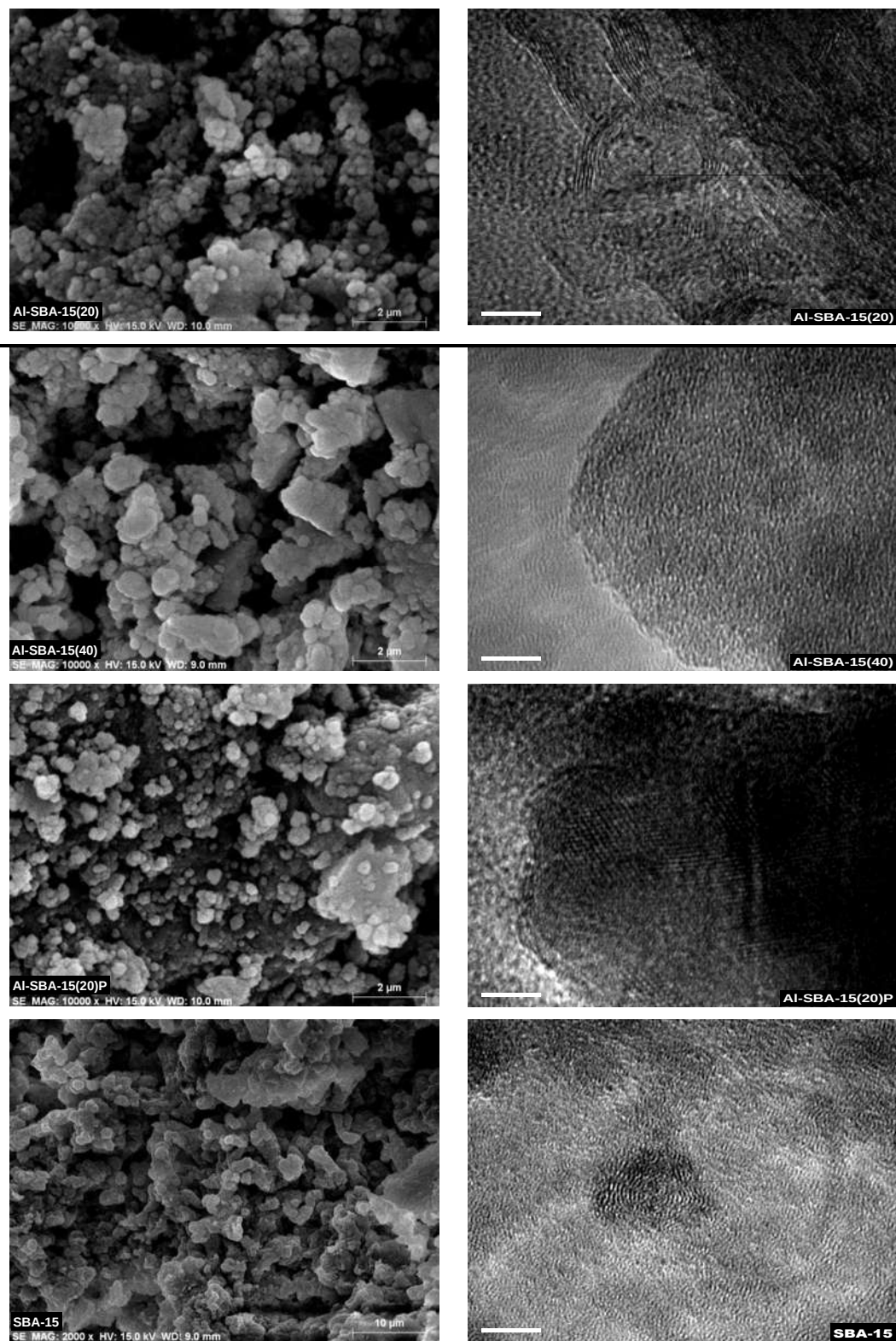


Figura 4.3 Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) de: Al-SBA-15(20), Al-SBA-15(40), Al-SBA-15(20)P, and SBA-15 de abajo hacia arriba.

4.1.3 Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ mostradas en la Figura 4.4, exhiben que todos los catalizadores presentaron isothermas tipo IV, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC es característica de materiales mesoporosos (Ungureanu y col., 2012). Las isothermas de la SBA-15 y Al-SBA-15(20)P mostraron una histéresis del tipo I, cuya forma bien definida y recorrido de su isoterma de desorción entre $p/p_0=0.4-0.9$ fue indicativo de elevada uniformidad en el diámetro de poros y de mesoporos de forma cilíndrica (Ungureanu y col., 2012). En los materiales Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40), se observó una isoterma de desorción irregular a alta presión relativa (histéresis tipo II), esto sugirió que la uniformidad textural se redujo y también, señaló la presencia de poros en forma de cuello de botella en estos catalizadores; isothermas similares de adsorción y desorción de nitrógeno fueron encontradas en el trabajo de Ungureanu y col. (2012) y Ochoa y col. (2013).

La distribución de tamaño de poro de cada uno de los catalizadores coincide con lo anteriormente analizado en sus isothermas de adsorción. Los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15(20)P poseen distribuciones estrechas del tamaño de poro, teniendo diámetros de poro promedio de 3.6 nm y 4 nm respectivamente. En contraste, los materiales Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40) exhibieron distribuciones amplias del diámetro de poro, con diámetros de poro promedio de 5.5-6.1 nm, respectivamente, esto se relacionó a la expansión de la estructura de la SBA-15 causada por la sustitución del silicio por aluminio, siendo el enlace Al-O de mayor longitud que el enlace Si-O (Liang y col., 2013). Se cree que esta modificación originada por la incorporación de aluminio en el arreglo de la SBA-15 pudo haber causado el incremento del área superficial y volumen de poro observado en los catalizadores Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40) en comparación con la SBA-15.

En la tabla 4.1, también puede apreciarse que la muestra de Al-SBA-15(20)P tiene una menor área superficial y volumen de poro que la SBA-15, lo cual se debió probablemente a la oclusión de microporos y algunos mesoporos por partículas de aluminio (Jiménez-Morales y col., 2011). En cuanto a los catalizadores Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40), el mayor diámetro de poro y volumen de poro lo tiene el catalizador Al-SBA-15(20) debido a su mayor contenido de aluminio; aunque su área superficial es menor en comparación con el catalizador Al-SBA-15(40),

lo cual conforme a lo reportado por Dragoi y col., 2009; es causado por la elevada cantidad de aluminio incorporado a la SBA-15 provocando el deterioro de su estructura porosa.

En relación a las isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro que describen estos materiales, es claro que, el material Al-SBA-15(20)P presentó una isoterma de adsorción muy similar a la isoterma de adsorción de la SBA-15, por lo que la incorporación de aluminio mediante el método de injerto químico (Al-SBA-15(20)P) permitió la preservación de la estructura de la SBA-15 como ya se había confirmado por DRX y TEM. En cambio, el diferente tipo de histéresis y distribución de tamaño de poro encontrado en los catalizadores Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40) sintetizados por el método de sol-gel, permite inferir que la incorporación de aluminio mediante dicho método provocó que la estructura de la SBA-15 se conserve parcialmente, y que en efecto, una mayor incorporación de aluminio origine un menor ordenamiento de su estructura, lo cual concuerda con el patrón de difracción de rayos X del material Al-SBA-15(20).

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizadores	S_{BET} , m ² /g	S_{Micro} , m ² /g	V_{Total} , cm ³ /g	V_{Micro} , cm ³ /g	D_{BJH} , Å
SBA-15	686	102	0.627	0.039	36
Al-SBA-15(20)P	529	59	0.534	0.019	40
Al-SBA-15(20)	844	59	1.292	0.016	61
Al-SBA-15(40)	938	54	1.284	0.012	55

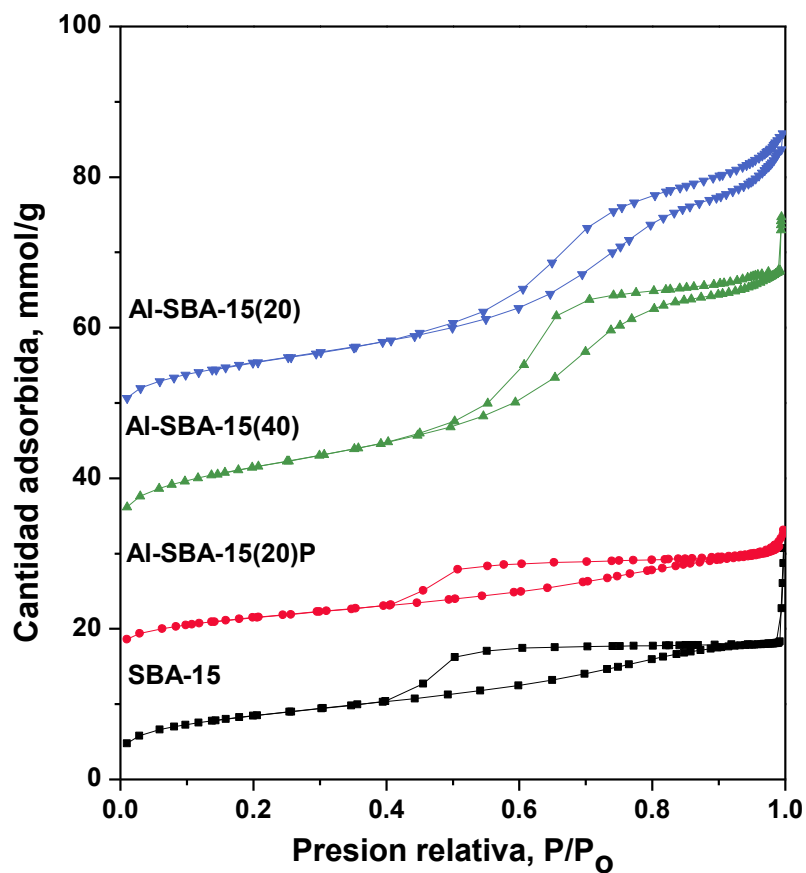
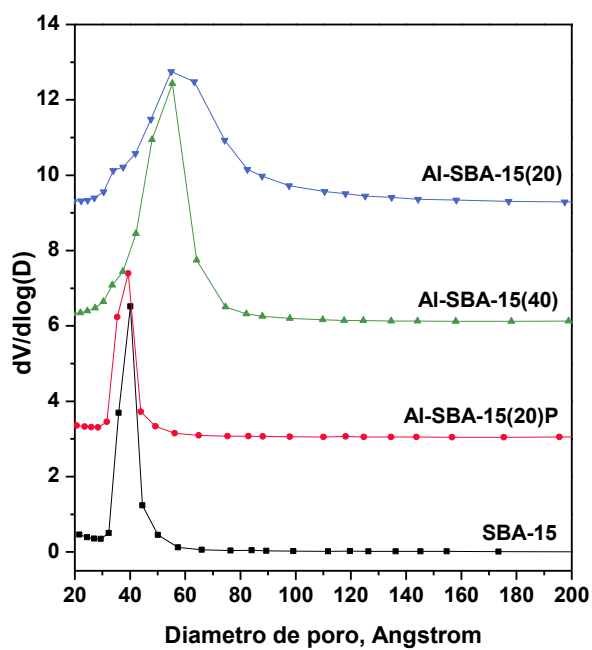
Figura 4.4 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 .

Figura 4.5 Distribución del tamaño de poro.

4.1.4 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al

Esta técnica tuvo como propósito analizar el tipo de coordinación del aluminio presente en los catalizadores Al-SBA-15(20), Al-SBA-15(40) y Al-SBA-15(20)P. Como se mencionó en el capítulo anterior se obtiene una señal a ~ 54 ppm para el aluminio tetracoordinado y otra señal a ~ 0 ppm referente a un aluminio hexacoordinado (ver Figura 4.6).

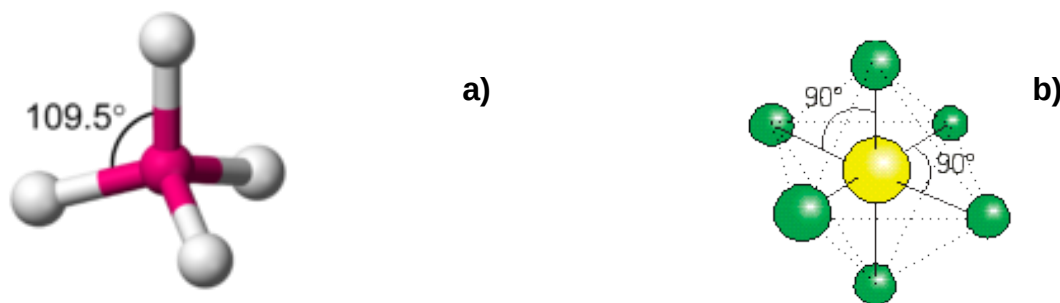


Figura 4.6 a) Configuración tetraédrica del aluminio, b) Configuración octaédrica del aluminio.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de las muestras calcinadas de Al-SBA-15 se muestran en la Figura 4.7. Los espectros de las 3 muestras contienen aluminio con configuración tetraédrica (~ 50 ppm) y octaédrica (~ 0 ppm) con el oxígeno. El aluminio con configuración tetraédrica (Al_{IV}) se asocia con el aluminio unido a átomos de silicio dentro de la estructura de Si-Al pero cercanos a la superficie del material, en tanto que el aluminio en coordinación hexaédrica (Al_{VI}) corresponde a aluminio segregado en la superficie externa (aluminio extra-red). Debido a que ambas señales de aluminio (~ 50 ppm y ~ 0 ppm) están bien resueltas en los espectros de RMN de ^{27}Al , la razón de áreas de $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Al}_{\text{VI}}$ fue una buena estimación del tipo de aluminio incorporado que fue obtenido en las muestras. Como se observa en la Tabla 4.2, la razón de $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Al}_{\text{VI}}$ señala que los materiales Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40) sintetizados por el método de sol-gel contienen una gran cantidad aluminio tetraédrico en su estructura, con una razón $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Al}_{\text{VI}}$ cercana a 2; en contraste, en la muestra de Al-SBA-15(20)P predominó el aluminio hexacoordinado, con una relación $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Al}_{\text{VI}}$ cercana a 0.7. Esto indicó una mejor incorporación de aluminio en la estructura de la SBA-15 mediante el método de sol-gel que con el método de injerto químico.

Es importante mencionar que no se observó la presencia de un pico definido a aproximadamente 30 ppm correspondiente a aluminio pentacoordinado (aluminio tetracoordinado distorsionado), pero como reporta Muthu Kumaran y col. (2008) no pudo descartarse su presencia ya que la definición de los picos a ~50 ppm y 0 ppm no alcanza el nivel de la línea base; lo cual fue bastante evidente en el material Al-SBA-15(20)P sintetizado por el método de injerto químico.

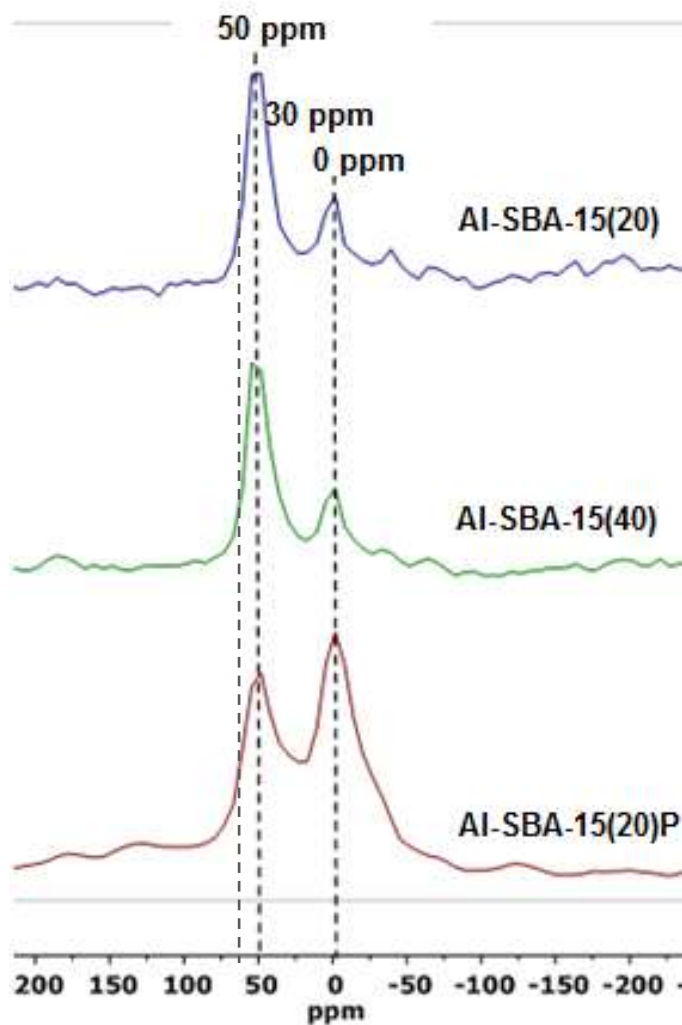


Figura 4.7 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al para Al-SBA-15(20), Al-SBA-15(40) y Al-SBA-15(20)P.

Tabla 4.2 Incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica y hexaédrica.

Catalizador	Señal, ppm	Área	Al _{IV} /Al _{VI}
Al-SBA-15(20)P	49.31	2526771.59	0.70
	-0.85	3595954.97	
Al-SBA-15 (40)	50.24	602590.71	2.16
	0.55	278933.18	
Al-SBA-15 (20)	50.4	891361.97	2.05
	0.55	435330.93	

4.1.5 Adsorción de piridina analizada por FT-IR

La acidez superficial de los catalizadores fue determinada a través de la adsorción de piridina analizada por FT-IR. Los espectros de FT-IR en la región de 1700 a 1400 cm^{-1} (ver Figura 4.8) exhiben las señales típicas asociadas a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. Las bandas a 1456 cm^{-1} y 1622 cm^{-1} fueron asignadas a sitios ácidos de Lewis, en tanto que las bandas a 1546 cm^{-1} y 1639 cm^{-1} corresponden a los sitios ácidos de Brönsted, como reportan Liang y col. (2013). Las bandas a 1445 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} fueron asignadas al enlace de hidrógeno que forma la piridina con los grupos silanol¹⁵. En efecto, todas las muestras mostraron este pico típico referente al enlace de hidrógeno de los grupos SiOH con la piridina, sólo que el espectro de la SBA-15 mostró las señales a 1445 cm^{-1} y a 1596 cm^{-1} con mayor intensidad. Sin embargo, a temperaturas altas de evacuación, la intensidad de dichas bandas disminuyó dramáticamente, lo cual indicó que el enlace de hidrógeno entre la piridina y el grupo SiOH es débil. Aunado a ello, los espectros de FT-IR de la SBA-15 no mostraron ninguna banda asociada con la acidez de Lewis o Brönsted, lo cual sugiere que se requiere de la incorporación de aluminio en su estructura para generar sitios ácidos, los cuales son necesarios para catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación. La presencia de aluminio en la estructura de los catalizadores Al-SBA-15 llevó a la creación de sitios ácidos fuertes de Lewis y Brönsted, ya que a pesar de haberse incrementado la temperatura de evacuación la intensidad de sus bandas se mantuvo.

¹⁵ Grupos Si-OH.

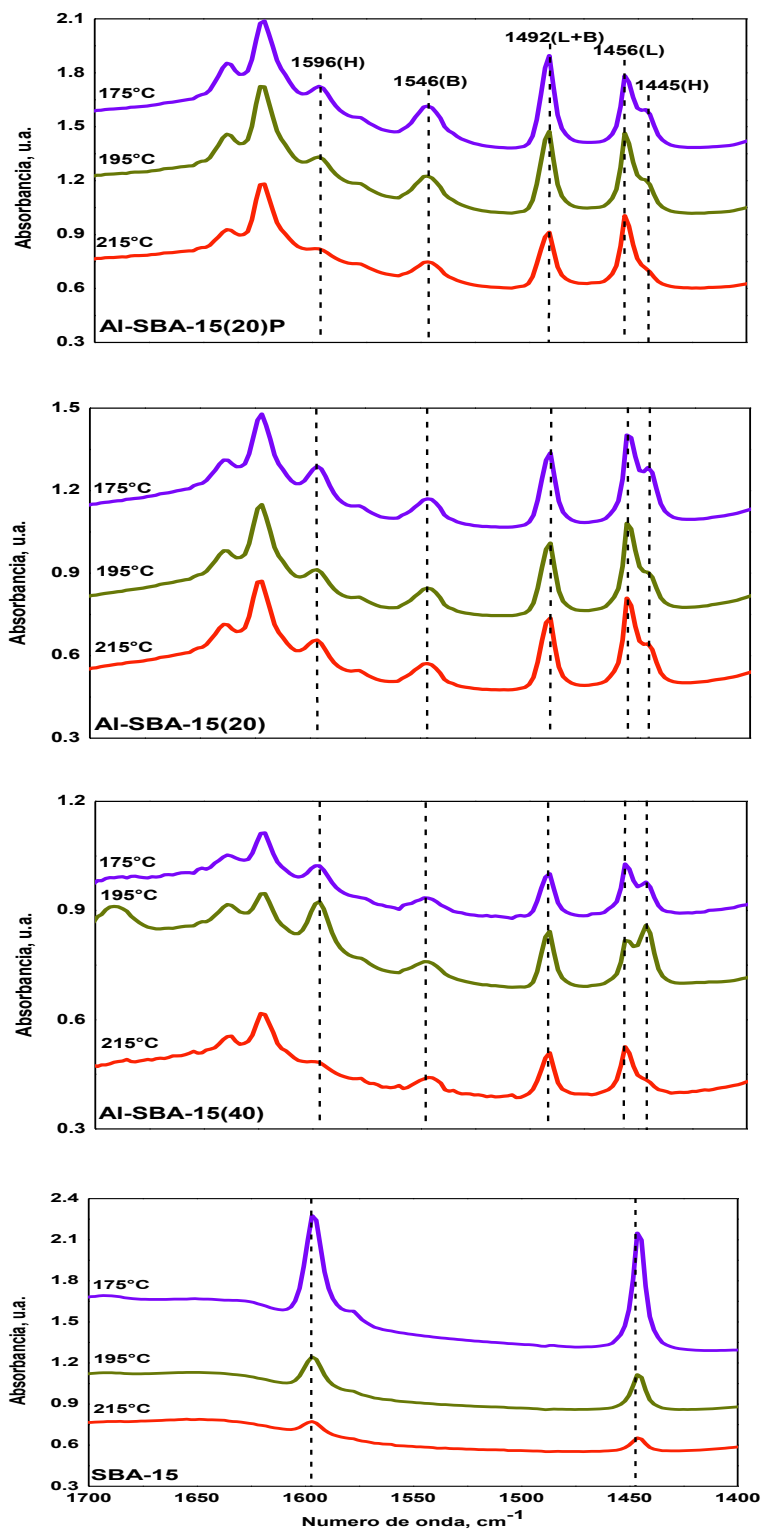


Figura 4.8 Espectros de FT-IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de Al-SBA-15 y SBA-15 a diferentes temperaturas de evacuación: 175°C, 195°C y 215°C (de arriba hacia abajo) Siendo H: Puente de hidrógeno con piridina, B: Piridina unida a sitios de Brönsted and L: Piridina unida a sitios de Lewis.

A partir del área bajo la curva¹⁶ de las bandas localizadas a 1456 cm⁻¹ (sitios ácidos de Lewis) y a 1546 cm⁻¹ (sitios ácidos de Brönsted) para los materiales Al-SBA-15 a 175 °C, 195 °C y 215 °C, fue posible estimar los moles de piridina adsorbida por los sitios ácidos de Lewis y Brönsted por área de catalizador (ver Apéndice B.5). Con los datos que se indica en la Tabla 4.3, se observa que la acidez de Lewis y de Brönsted varió en el siguiente orden: **Al-SBA-15(20)P>Al-SBA-15(20)>Al-SBA-15(40)** incluso con el incremento en la temperatura de evacuación.

Esto indica que mediante el método de injerto químico fue posible obtener un material con mayor concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted con respecto a los materiales sintetizados por el método de sol-gel. Finalmente, mediante esta técnica de caracterización y de acuerdo a los resultados cuantitativos encontrados, se puede afirmar que a mayor cantidad de aluminio incorporado a la estructura de la SBA-15, independientemente del método de síntesis, se obtienen mayor acidez superficial de los materiales.

Tabla 4.3 Piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted de los catalizadores de Al-SBA-15, (Emeis, 1993).

Catalizador	T, °C	C _{LEWIS} , μmol/m ²	C _{BRÖNSTED} , μmol/m ²
Al-SBA-15(40)	175	0.0574	0.0438
	195	0.0579	0.0420
	215	0.0568	0.0283
Al-SBA-15(20)	175	0.1373	0.0817
	195	0.1333	0.0768
	215	0.1330	0.0764
Al-SBA-15(20)P	175	0.2027	0.2125
	195	0.2203	0.1459
	215	0.2502	0.1222

¹⁶ Área integrada absorbancia.

4.2 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

En esta sección se abordará el estudio experimental de la conversión de una mezcla modelo de tricaprilato de glicerina enriquecida con ácido palmítico utilizando los catalizadores Al-SBA-15 para la obtención de metil ésteres (biodiesel). Primero, se presenta la verificación teórica de que los experimentos se realizaron en ausencia de resistencias externas e internas. Luego, se muestra el rendimiento de los productos de esterificación y de transesterificación obtenido por los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15 bajo las mismas condiciones de operación. Posteriormente, se hace un análisis de la evolución de reactivos y productos con respecto al tiempo, del cual se obtiene una constante cinética aparente y las principales rutas de reacción presentes utilizando los catalizadores Al-SBA-15. Finalmente se analiza mediante un modelo estadístico el efecto de las principales condiciones de operación (temperatura, tiempo de reacción, contenido de ácidos grasos, relación molar metanol/aceite y porcentaje de catalizador) sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación del tricaprilato de glicerina.

4.2.1 Verificación teórica de la ausencia de resistencias externas e internas en los experimentos catalíticos

A fin de confirmar que todos los experimentos catalíticos fueron realizados en ausencias de resistencias externas e internas, se utilizó el criterio de Mears para evaluar los efectos del transporte difusivo externo (Fogler, 2001) y el criterio de Weisz-Prater sobre las limitaciones del transporte difusivo interno (Froment & Bischoff, 1990), tomando en consideración que en todos los experimentos se utilizó una velocidad de agitación entre 600-650 rpm y partículas de tamaño menor a 200 μm .

4.2.1.1 Criterio para la importancia de la difusión externa

Se conoce que el aumento en la velocidad de agitación de un sistema catalítico ayuda a que disminuya el espesor de la capa límite alrededor de las partículas del catalizador, por tanto se reduce las resistencias al transporte externo; de forma que pueda considerarse que la concentración de reactivos en la fase fluida es prácticamente igual a la concentración de reactivos en la superficie del catalizador. Para ello, se empleo una velocidad de agitación entre 600-650

rpm para todos los experimentos en base a la velocidad de agitación de 600 rpm empleada por Jiménez-Morales y col. (2012) y Liang y col. (2013).

Para comprobar que son mínimas las resistencias al transporte externo se debe cumplir el criterio de Mears:

$$\frac{r_A R \rho_b n}{k_c C_A^f} < 0.15 \quad (4.1)$$

Aquí:

r_A = Rapidez de reacción del componente A
por unidad de masa de catalizador, kmol/kgcat.s

ρ_b = Densidad de la cama catalítica, kg/m³

R = Radio de la partícula del catalizador, m

k_c = Coeficiente de transferencia de masa, m / s

C_A^f = Concentración molar del reactivo A en el fluido, kmol/m³

n = Orden de reacción

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa, k_c y demás consideraciones empleadas se pueden ver en el apéndice A.4. En la Tabla 4.4 se muestra el cálculo del criterio de Mears empleando los datos de concentración del tricaprilato de glicerina (valores experimentales) y de velocidad de reacción a diferentes tiempos de reacción (ver 4.2.4.1) a T= 215°C, 15% p/p de catalizador, 20% p/p de ácido palmítico y con una relación metanol/aceite 30:1.

Tabla 4.4 Cálculo del criterio de restricciones en el transporte externo.

t, h	Concentración TCp, kmol/m ³	Rapidez kmol/kgcat.s	Criterio Mears
1	0.283	1.653E-06	2.827E-03
2	0.157	4.592E-07	1.412E-03
4	0.043	6.318E-08	7.066E-04
6	0.012	1.138E-08	4.710E-04
8	0.003	2.115E-09	3.534E-04
10	0.001	3.691E-10	2.819E-04

Del análisis del criterio de Mears de la Tabla 4.4 se concluye que en los experimentos catalíticos efectuados, los problemas asociados al transporte externo no son relevantes para el cálculo de las cinéticas de reacción.

4.2.1.2 Criterio para la importancia de la difusión interna

Se sabe que al reducir el tamaño de partícula de un catalizador se disminuye el tiempo característico de difusión de reactivos y productos dentro de los poros del catalizador, por lo que se reduce la resistencia al transporte interno. Por ello, después de la síntesis de los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15, estos fueron triturados en un mortero hasta reducirlos a polvo fino con tamaño de partícula menor a 200 μm .

Se utilizó el criterio de Weisz-Prater (1952) para verificar la importancia de la difusión interna para una reacción de primer orden (Froment & Bischoff, 1990). Entonces, las resistencias al transporte interno serán mínimas si se cumple que:

$$\frac{(r_A \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^s} \ll 1 \quad (4.2)$$

Aquí:

r_A = Rapidez de reacción del componente A
por unidad de masa de catalizador, kmol/kgcat.s

ρ_s = Densidad del catalizador, kgcat/m_p^3

L = Distancia del centro a la superficie del pellet del catalizador, m_p

D_{eA} = Difusividad efectiva de A en los poros del catalizador, $\text{m}_f^2 / \text{m}_p \cdot \text{s}$

C_A^s = Concentración molar del reactivo A en la superficie del catalizador

Para ello, se calcularon los siguientes parámetros (ver apéndice A.5):

$$L = 3.33 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$\rho_s = 774 \text{ kg/m}^3$$

$$D_{eA} = \frac{0.3}{\sqrt{3}} (1 \times 10^{-9}) = 1.73 \times 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Con los cuales fue posible aplicar el parámetro de Weisz-Prater; en la Tabla 4.5 se muestran los datos de concentración del tricaprilato de glicerina (valores experimentales) y de velocidad de reacción a diferentes tiempos de reacción (ver 4.2.4.1) a T= 215°C, 15% p/p de catalizador, 20% p/p de ácido palmítico y con una relación metanol/aceite 30:1.

Tabla 4.5 Cálculo del criterio de restricciones en el transporte interno.

t, h	Concentración TCp, kmol/m ³	Rapidez kmol/kgcat.s	Criterio Weisz-Prater
1	0.283	1.653E-06	2.901E-02
2	0.157	4.592E-07	1.449E-02
4	0.043	6.318E-08	7.252E-03
6	0.012	1.138E-08	4.834E-03
8	0.003	2.115E-09	3.627E-03
10	0.001	3.691E-10	2.893E-03

Analizando la Tabla 4.5 se concluye que en los experimentos efectuados, los problemas asociados al transporte interno no son relevantes para el cálculo de las cinéticas de reacción.

4.2.2 Distribución típica de los productos de reacción

Se realizó la conversión de una mezcla modelo de tricaprilato de glicerina enriquecida con ácido palmítico utilizando los catalizadores Al-SBA-15 para la obtención de biodiesel. De acuerdo a la cuantificación por cromatografía de gases y a la identificación por espectrometría de masas, los compuestos en mayor porcentaje son el octanoato de metilo¹⁷, el palmitato de metilo¹⁸ y el tricaprilato de glicerina que permaneció sin reaccionar. Además, se obtuvieron en pequeñas trazas el ácido octanoico, el éster undecanoato de metilo y el éster 14-metil, pentadecanoato de metilo. Cabe señalar que tanto el diglicérido como el moglicérido del tricaprilato de glicerina, sólo se observaron como trazas, los cuales son productos esperados en la reacción de transesterificación, por lo que se cree que la etapa determinante (lenta) en la reacción de

¹⁷ Producto de la reacción de transesterificación.

¹⁸ Nombre trivial del hexadecanoato de metilo y producto de la reacción de esterificación

transesterificación fue la conversión del triglicérido al diglicérido y éster correspondiente, siendo las siguientes dos reacciones relativamente más rápidas. En la Tabla 4.6 se muestra la distribución de productos y su tiempo de retención correspondiente (ver apéndice C).

Tabla 4.6 Distribución de productos de reacción.

Productos principales	Tiempos de retención, min	Productos secundarios	Tiempos de retención, min
Octanoato de metilo	6.879	Ácido octanoico	20.189
Palmitato de metilo	23.177	Undecanoato de metilo	25.378
Tricaprilato de glicerina	18.189	14-metil, pentadecanoato de metilo	19.199

4.2.3 Conversión de la mezcla modelo con los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15(X)

Con la intención de analizar su comportamiento catalítico, cada catalizador fue evaluado en la conversión de una mezcla modelo con 20% p/p de ácido palmítico en tricaprilato de glicerina a 215 °C, 15% p/p de catalizador con respecto a la mezcla modelo, relación CH₃OH/Aceite de 30:1 y un tiempo de reacción de 4 h.

De acuerdo a la Figura 4.9, con el catalizador Al-SBA-15(20)P se obtuvo el mayor rendimiento de productos de esterificación y transesterificación, siendo el rendimiento del palmitato de metilo de 99.81% y 43.15% para el octanoato de metilo. En contraste, al emplear la SBA-15, sólo se obtuvo 90.95% de rendimiento para el palmitato de metilo y 19.76% para el octanoato de metilo, resultados similares en los rendimientos porcentuales de los productos de reacción de la mezcla modelo se encontraron en ausencia de catalizador sólido.

Esto se debe a la acidez inherente del ácido palmítico y a la temperatura de reacción, las cuales ayudaron a efectuar la reacción de esterificación y transesterificación mediante catálisis homogénea; hallazgos similares se encuentran en el trabajo de Pappu y col. (2013). De acuerdo a esto, los rendimientos de las reacciones de esterificación y transesterificación obtenidos con la SBA-15 y en ausencia de catalizador se debieron al efecto de la temperatura y contenido de ácido palmítico; ya que de acuerdo a la técnica de adsorción de piridina analizada por FT-IR, la SBA-15 tiene propiedades ácidas poco relevantes.

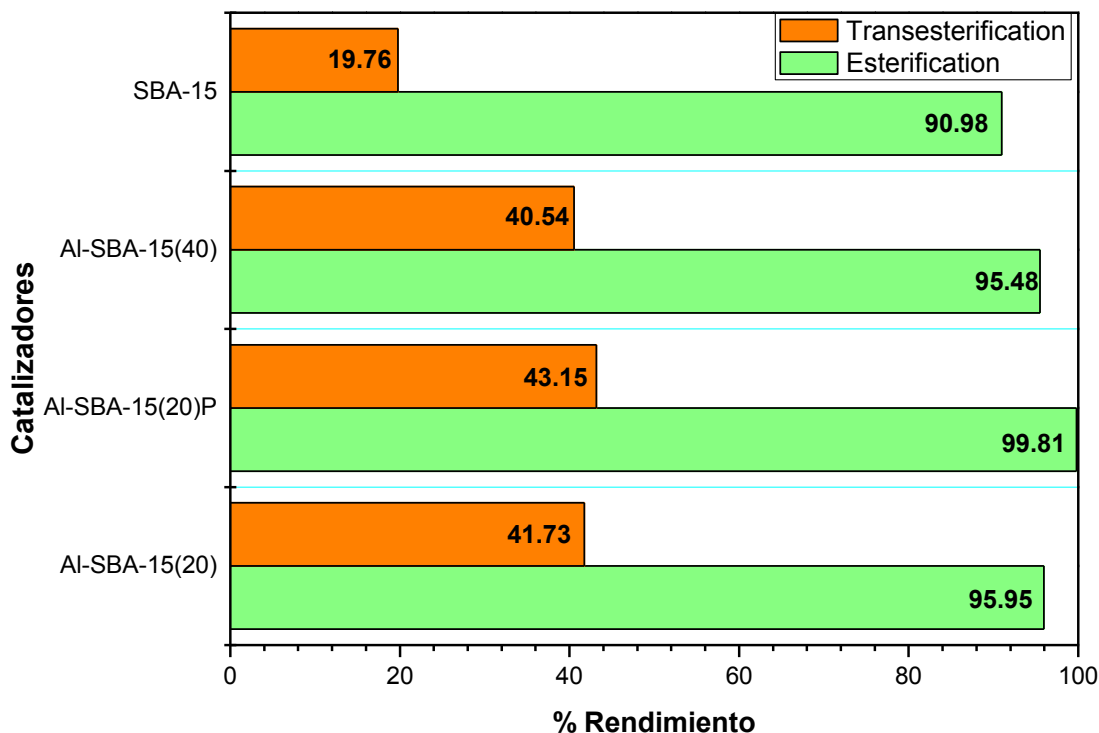


Figura 4.9 Rendimiento de los productos de esterificación y transesterificación.

Adicionalmente al efecto autocatalítico del ácido palmítico en la reacción de esterificación, con los catalizadores Al-SBA-15 se alcanzaron rendimientos alrededor del ~95% para el palmitato de metilo, lo cual es significativo, ya que de acuerdo a lo reportado por Go y col. (2014) los productos de reacción de esterificación siempre alcanzan un porcentaje máximo de rendimiento del ~96%. También, se incrementó el rendimiento del octanoato de metilo casi al doble con respecto al obtenido con la SBA-15 y en ausencia de catalizador sólido. Por tanto, la mejoría en el rendimiento porcentual de los productos de esterificación y transesterificación obtenida por los materiales Al-SBA-15 fue consecuencia de la fuerza ácida de sus sitios ácidos Lewis y de Brønsted en comparación con la acidez tipo Brønsted del ácido palmítico.

Por otro lado, el rendimiento de la reacción de esterificación es del doble del rendimiento de la reacción de transesterificación; esto se debe a que la reacción de esterificación es tan sólo una reacción de equilibrio en tanto que la reacción de transesterificación involucra tres reacciones consecutivas, todas ellas dependientes del equilibrio químico; por lo que la alta temperatura y el elevado contenido de ácido palmítico fueron suficientes para transformar casi por completo el ácido palmítico en palmitato de metilo. Además, el ácido palmítico es una molécula de menor tamaño y de mayor polaridad que una molécula voluminosa de TG, y además es una molécula de

mayor solubilidad en metanol, reduciéndose el problema de transporte de masa en la interfase formada entre el ácido palmítico y el metanol.

A pesar de ello, todos los catalizadores Al-SBA-15 lograron rendimientos de ~95% para los productos de esterificación, así como rendimientos de ~40% para los productos de transesterificación, valores superiores al comparar con el trabajo de Suwannakarn y col. (2009). El orden de actividad de los catalizadores, con respecto a su rendimiento de metil ésteres, fue Al-SBA-15(20)P>Al-SBA-15(20)>Al-SBA-15(40)>SBA-15, lo cual coincidió con el análisis cuantitativo de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted (ver Tabla 4.3). Por tanto, el rendimiento catalítico de los materiales Al-SBA-15 fue asociado principalmente a sus propiedades ácidas, quedando en segundo plano sus propiedades texturales, ya que aunque el catalizador Al-SBA-15(20)P exhibe el menor diámetro promedio de poro y la menor área superficial específica, su alta concentración de sitios ácidos de Lewis y Brönsted con respecto a los otros materiales, consiguió un rendimiento superior para los productos de esterificación y transesterificación.

Por otra parte, se deduce que las pequeñas diferencias encontradas en los rendimientos catalíticos de estos materiales, se deben a que los sitios ácidos de Brönsted fueron envenenados por el agua proveniente de la reacción de esterificación (Park y col., 2010), efectuándose la reacción de transesterificación mediante los sitios ácidos de Lewis al ser menos susceptibles a la presencia de agua. Además, aunque aún no se ha esclarecido el mecanismo de conversión de aluminio hexaédrico¹⁹ a aluminio tetraédrico²⁰, es posible que los sitios ácidos de Lewis se hayan convertido en Brönsted en presencia de agua (Hu y col., 2006); por lo que, el agua procedente de la reacción de esterificación apenas permitió observar las diferencias en el rendimiento a productos.

4.2.4 Evolución de la distribución de productos de reacción con respecto al tiempo

A fin de analizar el comportamiento de las reacciones de esterificación y transesterificación a través del tiempo, se realizó una serie de experimentos a las siguientes condiciones de operación: 15% p/p de catalizador con respecto a la mezcla modelo, 20% p/p de ácido palmítico, relación CH₃OH/Aceite de 30:1 y temperatura de 215 °C. Debido a que el reactor por lotes no cuenta con un sistema para tomar muestras a distintos tiempos de reacción, se

¹⁹ Asociado a sitios ácidos de Lewis

²⁰ Asociado a sitios ácidos de Brönsted

tuvieron que realizar varios experimentos, todos con las mismas condiciones de reacción, pero deteniendo la reacción a 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas y 10 horas de reacción. Las cargas del reactor a los diferentes tiempos de reacción se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Carga del reactor a diferentes tiempos de reacción.

Carga		Masa, g			Volumen, mL		
t, h	TCp	HPa	MeOH	TCp	HPa	MeOH	Vtotal
0	8.00	2.00	16.38	8.51	2.35	20.69	31.55
1	7.86	1.97	16.13	8.36	2.31	20.36	31.04
2	8.00	2.00	16.40	8.51	2.35	20.71	31.58
4	8.17	2.04	16.74	8.69	2.40	21.14	32.23
6	8.01	2.02	16.63	8.52	2.38	21.00	31.90
8	8.11	2.03	16.62	8.63	2.39	21.00	32.01
10	8.11	2.02	16.61	8.63	2.38	20.98	31.99

Siendo TCp: Tricaprilato de glicerina, HPa:Ácido palmítico, MeOH:Metanol.

4.2.4.1 Conversión de reactivos

A través de cromatografía de gases fue posible cuantificar los principales productos de reacción: palmitato de metilo (MePa) y octanoato de metilo (MeOc); así como, los reactivos que no reaccionaron: tricaprilato de glicerina (TCp) y ácido palmítico (HPa). Utilizando los datos de distribución de productos a diferentes tiempos, se calculó la conversión de reactivos de la siguiente forma:

$$\% X_{TCp} = \frac{n_{TCp_0} - n_{TCp}}{n_{TCp_0}} \times 100 \quad (4.3)$$

Aquí:

n_{TCp_0} = moles iniciales de TCp

n_{TCp} = moles de TCp en mezcla de reacción

$$\% X_{HPa} = \frac{n_{HPa_0} - n_{HPa}}{n_{HPa_0}} \times 100 \quad (4.4)$$

Aquí:

n_{HPa_0} = moles iniciales de HPa

n_{HPa} = moles de HPa en mezcla de reacción

De acuerdo a la Figura 4.10 y a la distribución de productos a diferentes tiempos, el ácido palmítico desaparece en una hora, por lo que su conversión es de ~100%; en tanto que, el tricaprilato de glicerina requirió de aproximadamente 6 h de reacción para su conversión completa. Sin embargo no se lograron identificar al diglicérido y monoglicérido correspondiente mediante espectrometría de masas (ver Tabla 4.6), por lo cual se deduce que en las tres reacciones consecutivas involucradas en la transesterificación, la etapa limitante fue la conversión del tricaprilato de glicerina a su diglicérido correspondiente, mientras que la formación del monoglicérido y del glicerol fueron reacciones rápidas.

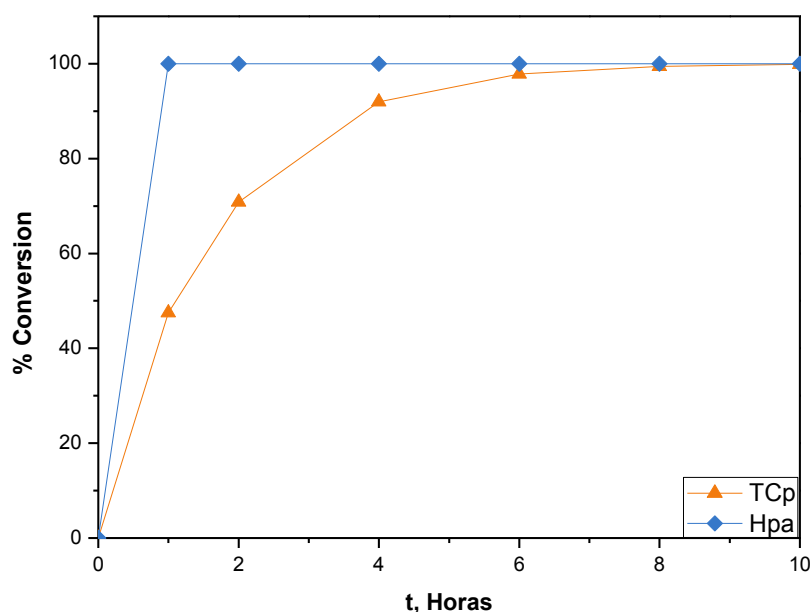


Figura 4.10 Porcentaje de conversión de los reactivos limitantes: tricaprilato de glicerina, TCp y ácido palmítico, HPa.

4.2.4.2 Rendimiento de productos

La conversión del ácido palmítico y del tricaprilato de glicerina se vio reflejada en los rendimientos de los principales productos de reacción (ver Figura 4.11). El rendimiento del

palmitato de metilo es del 98.39% en la primera hora de reacción lo cual concuerda con la conversión completa del ácido palmítico, pero el rendimiento del MePa va disminuyendo con respecto al tiempo, esto se atribuye a la reacción de isomerización que sufre dicho producto convirtiéndose en 14-metil, pentadecanoato de metilo (ver 4.2.5.2). Con respecto al rendimiento del MeOc, se llega a 46.81% a las 6 horas de reacción, cuando la conversión del TCp es casi completa. Luego de ese tiempo el rendimiento se mantiene en ~46%; lo anterior se cree es debido al envenenamiento de los sitios ácidos del catalizador Al-SBA-15(20) por agua proveniente de la reacción de esterificación. En este caso el rendimiento se definió como:

$$\% \text{ Rendimiento MeOc} = \frac{n_{\text{MeOc}}}{n_{\text{TCp}_0} \times 3} \times 100 \quad (4.5)$$

Aquí:

n_{TCp_0} = moles iniciales de TCp

n_{MeOc} = moles de MeOc en mezcla de reacción

$$\% \text{ Rendimiento MePa} = \frac{n_{\text{MePa}}}{n_{\text{HPa}_0}} \times 100 \quad (4.6)$$

Aquí:

n_{HPa_0} = moles iniciales de HPa

n_{MePa} = moles de MePa en mezcla de reacción

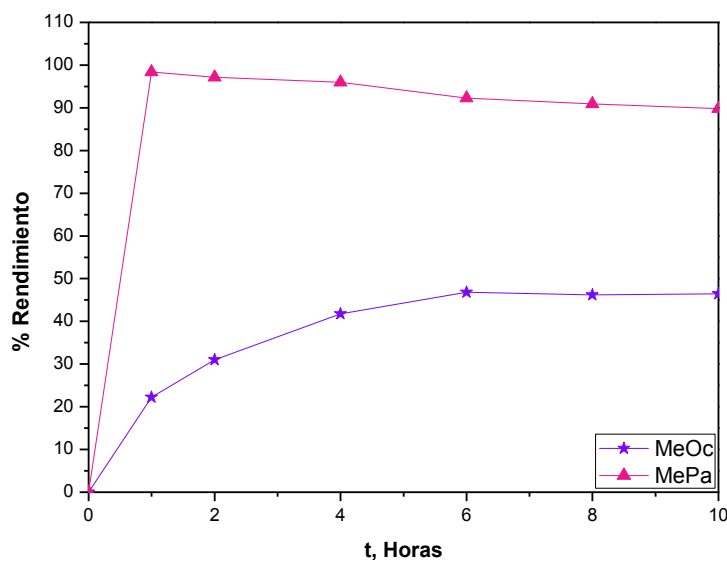


Figura 4.11 Porcentaje de rendimiento de los productos principales: octanoato de metilo, MeOc y palmitato de metilo, MePa.

En base a los datos de conversión de reactivos y rendimiento de productos fue posible determinar la concentración de cada uno de ellos a diferentes tiempos de reacción (ver Figura 4.12).

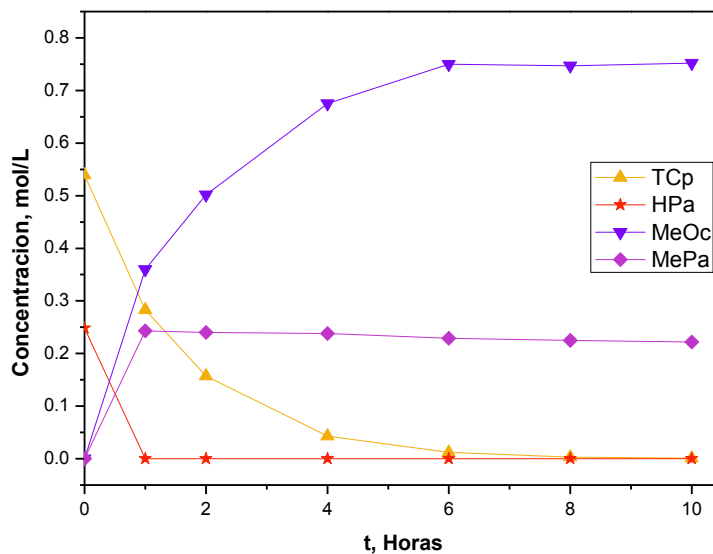
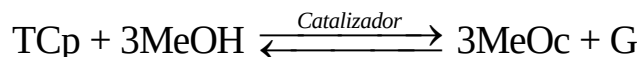


Figura 4.12 Concentración de reactivos y productos dentro del reactor a diferentes tiempos de reacción.

4.2.4.3 Cálculo de la constante cinética aparente

Con los datos de conversión del tricaprilato de glicerina (TCp) obtenidos de la distribución de productos a $T = 215^{\circ}\text{C}$, 20% p/p de ácido palmítico, relación molar metanol/aceite 30:1 y 15% p/p de catalizador, fue posible ajustar estos datos a un modelo simplificado para obtener una constante cinética aparente de la reacción global de transesterificación; siendo esta:



Aquí TCp es el tricaprilato de glicerina, MeOH el metanol, MeOc el octanoato de metilo y G el glicerol producido.

Tomando en consideración que la reacción es irreversible y utilizando el modelo de rapidez de ley de potencia, como lo realizan Chantrasa y col. (2011) e Ilgen (2012), se define la rapidez de desaparición del TCp como:

$$-r_{\text{TCp}} = kC_{\text{TCp}}^{\alpha} C_{\text{MeOH}}^{\beta} \quad (4.7)$$

De aquí, la rapidez de reacción se puede escribir en forma diferencial para un reactor por lotes con reacción heterogénea:

$$-r_{\text{TCp}} = -\frac{1}{W} \frac{dN_{\text{TCp}}}{dt} = \frac{N_{\text{TCp}_0}}{W} \frac{dX_{\text{TCp}}}{dt} \quad (4.8)$$

Siendo:

W = Masa del catalizador, g

t = Tiempo de reacción, h

N_{TCp} = Moles de TCp

N_{TCp_0} = Moles de TCp iniciales

X_{TCp} = Conversión de TCp

Además, la concentración de los reactantes se puede escribir en función de X_{TCp_0} :

$$C_{TCp} = C_{TCp_0} (1 - X_{TCp})$$

$$C_{MeOH} = C_{TCp_0} (\theta_{MeOH} - 3X_{TCp})$$

$$y \theta_{MeOH} = \frac{C_{MeOH}}{C_{TCp_0}}$$

Quedando la expresión de velocidad como:

$$\frac{N_{TCp_0}}{W} \frac{dX_{TCp}}{dt} = k C_{TCp_0}^{\alpha+\beta} (1 - X_{TCp})^{\alpha} (\theta_{MeOH} - 3X_{TCp})^{\beta} \quad (4.9)$$

Haciendo uso del método integral y proponiendo varios valores para los órdenes individuales de reacción (α y β) y utilizando las ecuaciones ya integradas de Ilgen (2012) se obtienen los mejores valores de R^2 para los siguientes casos:

Tabla 4.8 Constantes de rapidez aparente.

Caso	α & β	R^2	Constante de rapidez ($L^{\alpha+\beta}/mol^{\alpha+\beta-1} \cdot (g^{-1} \text{ cat. min}^{-1})$)
1	1 & 0	0.9984	2.3041×10^{-4}
2	1 & 1	0.9971	1.5449×10^{-5}
3	1 & 2	0.9955	1.0366×10^{-6}

Es evidente que la reacción con respecto al TCp es de primer orden, en tanto que el orden de reacción con respecto al MeOH no es claro, ya que como es notorio de la Tabla 4.8 el orden de reacción del MeOH no afecta el valor de R^2 , esto se debe a que el metanol fue utilizado con una relación molar alta de metanol/aceite en la mezcla de reacción (30:1), por lo que para conocer el orden individual del metanol sería necesario realizar otra curva de reacción a las mismas condiciones pero utilizando una concentración de TCp en exceso. No obstante, comparando el valor calculado de la constante de rapidez aparente para $\alpha = 1$ y $\beta = 2$ y el valor de 1.08×10^{-6} calculado por Chantrasa y col. (2011), obteniendo también un orden aproximado de 1 para el TCp y cercano a 2 para el MeOH; al transesterificar TCp en presencia de una hidrotalcita del tipo $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ a $T = 60^\circ C$. Resulta evidente que la naturaleza del catalizador juega un papel importante en la rapidez de la transesterificación, ya que a pesar de obtenerse constantes de rapidez aparente de similar magnitud, los catalizadores ácidos necesitaron de una temperatura de

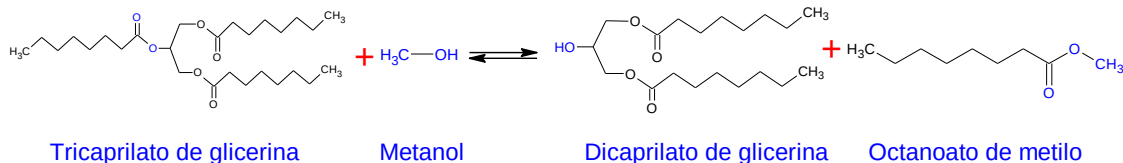
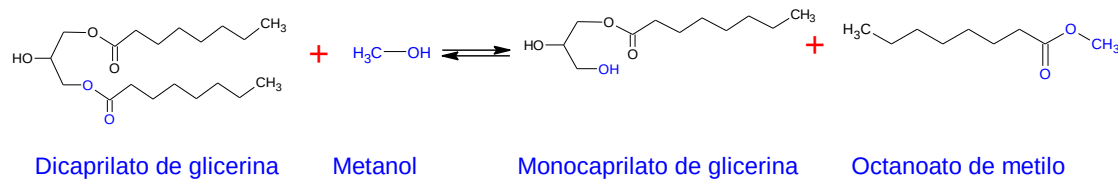
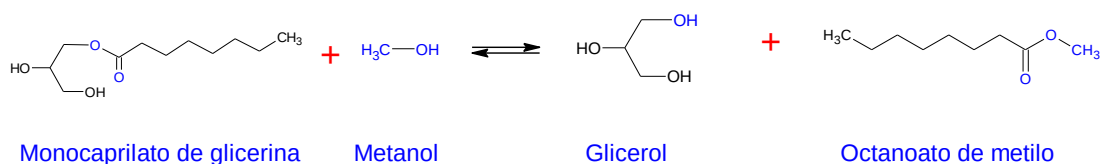
215 °C para presentar una constante cinética similar, en comparación a una $T = 60^{\circ}\text{C}$ al usar un catalizador de naturaleza básica como las hidrotalcitas.

4.2.5 Rutas probables de reacción

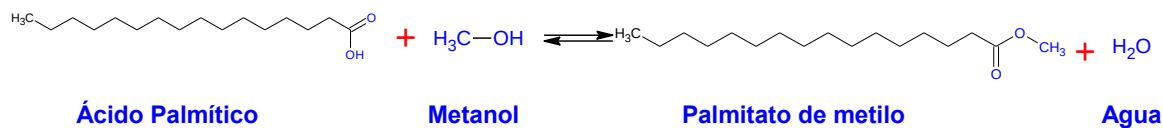
De acuerdo a cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas de una muestra de reacción, se encontraron los compuestos químicos de la Tabla 4.6; siendo los picos con mayor intensidad los correspondientes al octanoato de metilo, palmitato de metilo y tricaprilato de glicerina, siguiendo en orden de importancia el ácido octanoico, el undecanoato de metilo y el 14-metil, pentadecanoato de metilo.

4.2.5.1 Reacciones primarias

Las reacciones principales efectuadas por los catalizadores ácidos Al-SBA-15 en la mezcla modelo con 20% p/p de ácido palmítico fueron la respectiva *transesterificación* del tricaprilato de glicerina y *esterificación* del ácido palmítico. Como muestra la Figura 4.13 cada una de las tres reacciones reversibles que involucran la transesterificación, consistió en el rompimiento por el metanol de la unión carbonilo de cada una de las cadenas alifáticas unidas a la molécula de glicerina para formar al final del proceso tres moléculas de octanoato de metilo por cada molécula de tricaprilato de glicerina, así como una molécula de glicerina.

PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN**1.-Obtención de Diglicéridos****2.-Obtención de Monoglicéridos****3.-Obtención de glicerina****Figura 4.13 Reacciones en equilibrio ocurridas en la transesterificación del tricaprilato de glicerina.**

El esquema de reacción de la esterificación del ácido palmítico se muestra en la Figura 4.14, nuevamente es una reacción reversible que dio como producto principal palmitato de metilo y agua; la cual fue la molécula desencadenante en las reacciones secundarias que se presentarán más adelante.

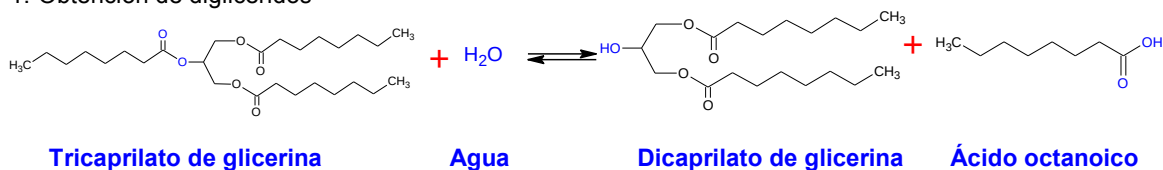
REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN**Figura 4.14 Reacción de esterificación del ácido palmítico.**

4.2.5.2 Reacciones secundarias

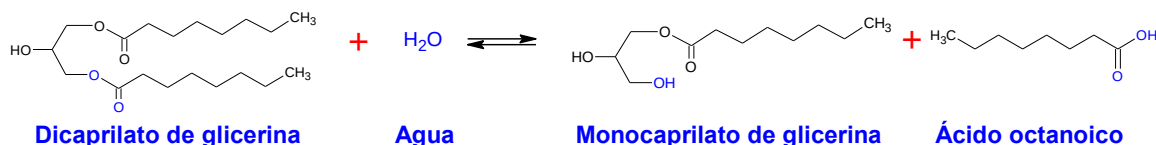
La presencia del ácido octanoico como producto de reacción indica, que posiblemente el agua producida en la reacción de esterificación del ácido palmítico, pudo haber entrado en contacto con los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, estos dos últimos productos de la reacción de transesterificación, y efectuar la hidrólisis de cada uno de ellos (ver Figura 4.15) produciendo ácido octanoico, el cual al no haberse encontrado en concentraciones importantes con respecto al tiempo, se deduce que pudo haber experimentado una esterificación rápida, contribuyendo al rendimiento del octanoato de metilo, esto concuerda con el estudio de Suwannakarn y col. (2009), donde una mezcla modelo de tricaprilato de glicerina con ácido láurico fue sometida a una catálisis ácida con zirconia tungstatada, encontrándose también bajas concentraciones de ácido octanoico en la mezcla de reacción.

PROCESO DE HIDRÓLISIS

1.-Obtención de diglicéridos



2.-Obtención de monoglicéridos



3.-Obtención de glicerina

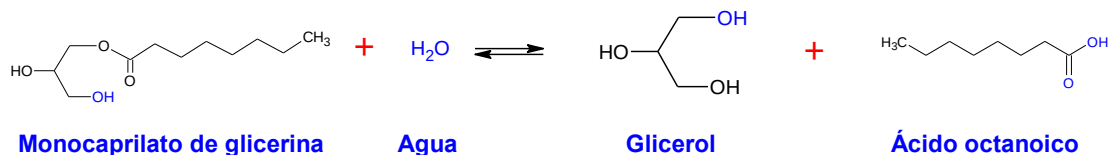
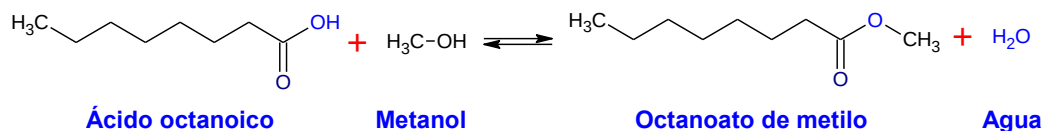
**ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OCTANOICO**

Figura 4.15 Generación de ácido octanoico vía hidrólisis y su esterificación.

Además, se encontró un éster con cadena alifática ramificada de 16 carbonos, lo que supone que quizá el palmitato de metilo pudo haber experimentado una isomerización para convertirse en el 14-metil, pentadecanoato de metilo. Industrialmente la reacción de isomerización se efectúa a temperaturas entre 370-480 °C y presiones entre 2.03-6.59 MPa, siendo los catalizadores más activos los de carácter ácido, como los óxidos ácidos de Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 y ThO_2 . En este caso, las reacciones se llevaron a cabo con catalizadores ácidos de Al-SBA-15 a temperaturas de 175, 195 y 215 °C y presiones de operación de 4-6 MPa. Ahora bien, Fajula (1985) comenta en su trabajo que la isomerización de alcanos vía catálisis ácida procede vía la formación de un carbocatión intermediario, consistiendo el mecanismo de reacción de tres pasos fundamentales: (i) la activación del alcano para producir un carbocatión, (ii) el rearrreglo estructural del carbocatión intermediario y (iii) la transferencia de un ión hidruro intermolecular que genera un nuevo ión carbenio y la molécula isomerizada (ver Figura 4.16)

Aunque la fuente inicial del carbocatión es aún controversial, se piensa que podrían ser generados por el ataque directo de un sitio ácido a una parafina mediante: la abstracción de un ión hidruro por sitio ácido de Lewis y el ataque de un enlace C-H por el protón de un sitio ácido de Brönsted.

REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN

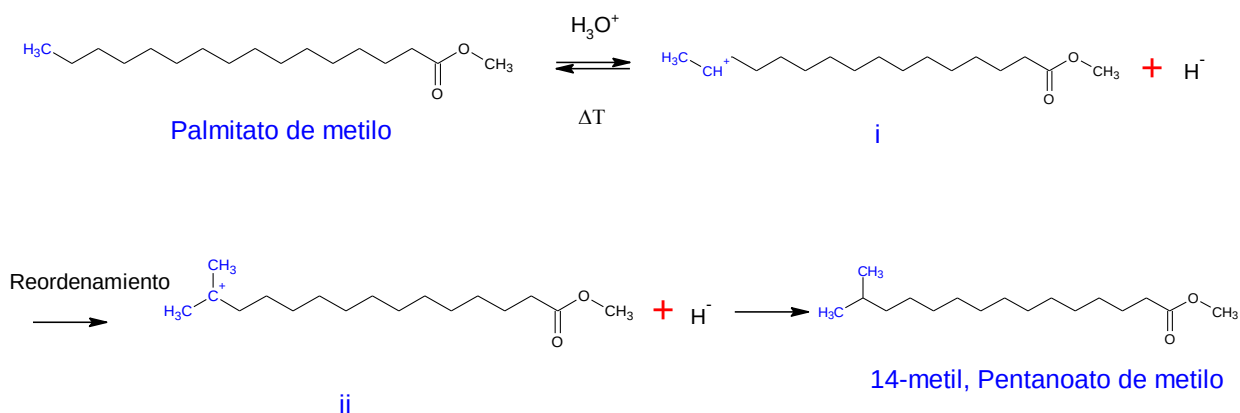
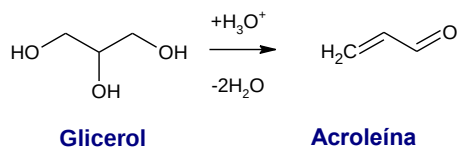


Figura 4.16 Reacción de isomerización del palmitato de metilo.

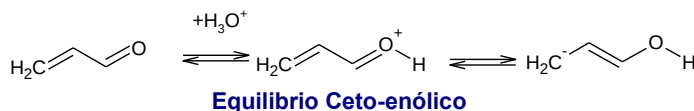
Finalmente, se encontró un éster con cadena alifática de 11 carbonos; esto se atribuye a que de acuerdo con Suwannakarn y col. (2009) la deshidratación de alcoholes es una reacción secundaria de la esterificación ácida a alta temperatura; por lo que, al ser la glicerina un alcohol trisustituido esta pudo haberse deshidratado. Pathak y col. (2009) realizaron la conversión del glicerol en presencia de catalizadores ácidos como zeolitas HZSM-5 y HY, silica-alúmina y γ -alúmina dando como productos de reacción formaldehído, acetaldehído, hidroxiacetona y acroleína, siendo mayor la selectividad hacia la acroleína cuando es mayor el carácter ácido del catalizador.

De acuerdo a Pathak y col. (2009), la molécula de glicerol en medio ácido pierde dos moléculas de agua, obteniéndose acroleína (aldehído α,β insaturado); ésta a su vez, siendo una molécula muy reactiva, en medio ácido da lugar a un equilibrio ceto-enólico capaz de estabilizar la carga negativa en un átomo de carbono (carboanión) el cual pudo haberse adherido fácilmente a una cadena alquílica, en este caso, a la cadena de 8 carbonos del octanoato de metilo, para luego reducirse formando una cadena alifática con un doble enlace, el cual tiende a protonarse fácilmente formando un ión carbenio y por combinación con otra molécula, formar el undecanoato de metilo y otro ión carbenio (ver Figura 4.17).

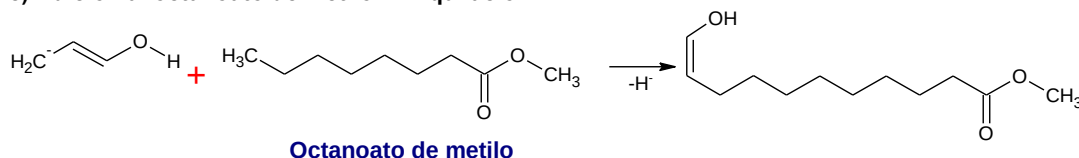
a) Deshidratación del glicerol



b) Formación de carboanión



c) Adición al octanoato de metilo: C-Alquilación



d) Formación del Undecanoato de metilo

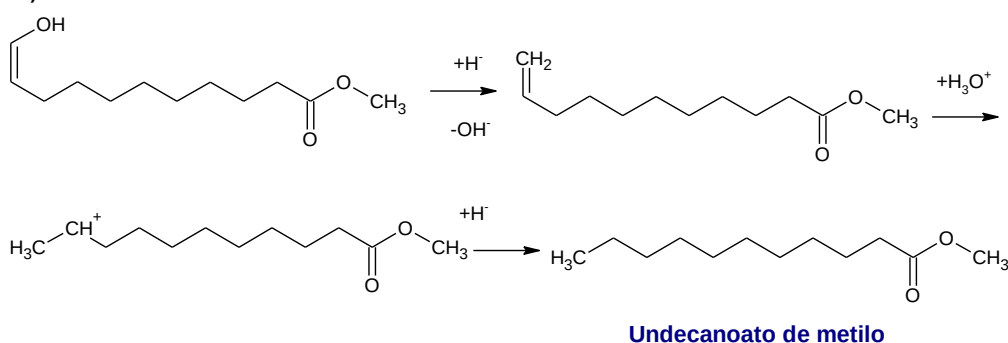


Figura 4.17 Reacción de deshidratación del glicerol y formación del undecanoato de metilo.

Según lo anterior, las principales rutas de reacción efectuadas por los catalizadores Al-SBA-15 son las reacciones de esterificación y transesterificación, teniéndose como reacciones secundarias la hidrólisis del tricaprilato de glicerina produciéndose ácido octanoico, el cual por esterificación seguramente produjo su correspondiente éster, también el palmitato de metilo fue isomerizado formando un éster de cadena ramificada, y la deshidratación de glicerina que probablemente alquiló al octanoato de metilo generando el undecanoato de metilo, un éster de mayor cadena alifática. Las rutas probables de reacción se resumen en la Figura 4.18.

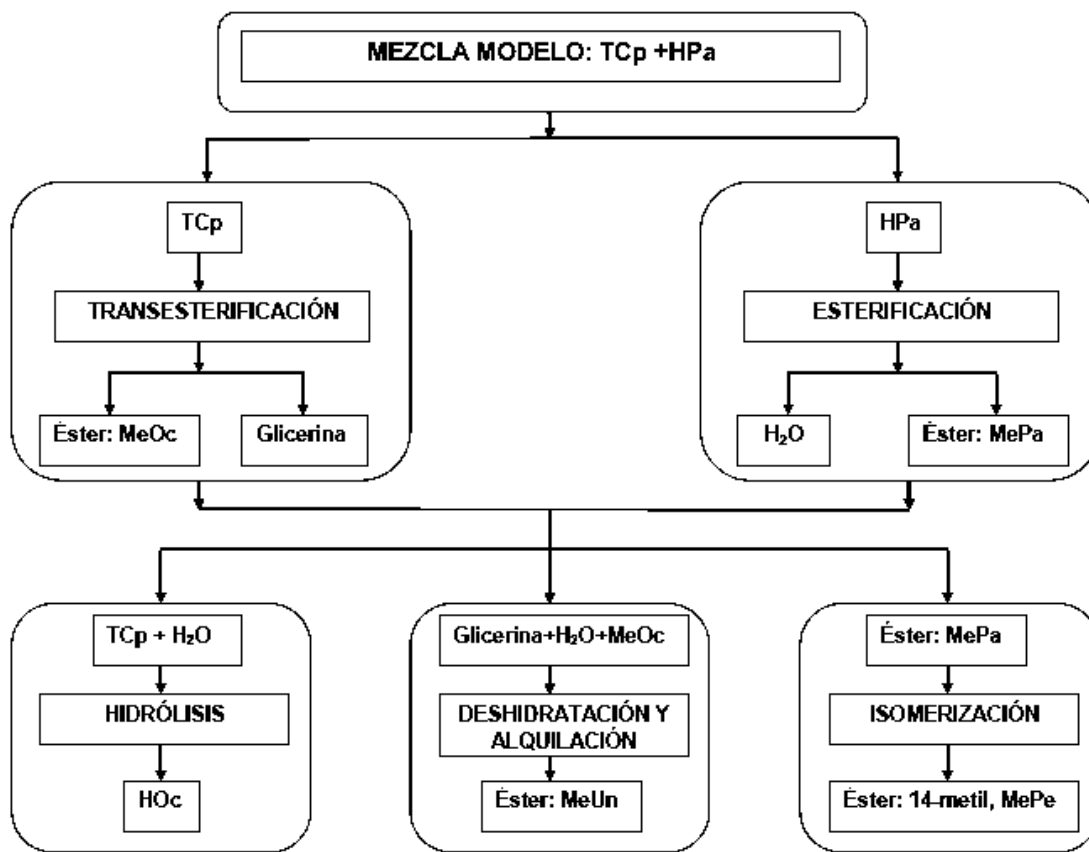


Figura 4.18 Esquema de las rutas probables de reacción.

Aquí:

TCp: Tricaprilato de glicerina

HPa: Ácido palmítico

MeOc: Octanoato de metilo

MePa: Palmitato de metilo

HOc: Ácido octanoico

MeUn: Undecanoato de metilo

MePe: Pentanoato de metilo

4.2.6 Análisis y obtención del modelo estadístico para el diseño factorial 2^{5-1}

Se estudió el efecto que tienen las condiciones de operación: temperatura, relación molar metanol/aceite, % p/p de catalizador, contenido de ácidos grasos libres y tiempo de reacción sobre el rendimiento del octanoato de metilo producto de la reacción de transesterificación. Para

ello se llevó a cabo un diseño factorial 2^{5-1} con 5 repeticiones del punto central; los resultados de los experimentos efectuados se resumen en la Tabla 4.9. Dependiendo de las condiciones experimentales el rendimiento varió entre 14.47% a 87.40%. El análisis estadístico de los resultados dio origen a una ecuación polinomial de segundo orden, la cual exhibe la principales variables, así como su interacción. El modelo estadístico obtenido es el siguiente:

$$\begin{aligned} Y = & 46.674 + 7.582x_1 + 12.4856x_2 + 0.448x_3 - 13.007x_4 + 3.638x_5 \\ & - 4.353x_1x_2 + 1.859x_1x_3 - 1.426x_1x_4 - 0.681x_1x_5 - 1.289x_2x_3 \\ & - 4.252x_2x_4 - 0.764x_2x_5 - 0.902x_3x_4 - 1.719x_3x_5 - 1.492x_4x_5 \end{aligned} \quad (4.10)$$

En esta función de respuesta, la variable Y representa el rendimiento del octanoato de metilo, x_1 es la variable codificada²¹ catalizador (% p/p), x_2 la variable codificada temperatura de reacción (° C), x_3 la variable codificada razón CH₃OH/Aceite, x_4 la variable codificada ácido palmítico (% p/p) y x_5 la variable codificada tiempo de reacción (h). Este modelo se ajusta adecuadamente a los valores experimentales al tener un factor de correlación (R^2) de 0.94 y con nivel de confianza de 95%; esto puede observarse en la Figura 4.19, donde la gráfica de paridad muestra la buena concordancia entre los valores predichos obtenidos por el modelo estadístico y los valores experimentales. El efecto estimado²² de cada variable experimental en la respuesta del modelo se presenta en la Tabla 4.10.

²¹ Entendiéndose por variable codificada la división de la diferencia de la variable experimental menos el valor promedio del nivel alto y bajo de la variable entre el valor absoluto de la diferencia del nivel alto y bajo de la variable experimental, adquiriendo valores de +1 y -1.

²² Es la diferencia entre el valor promedio de la respuesta de las corridas a nivel alto y el valor promedio de la respuesta a nivel bajo.

Tabla 4.9 Diseño experimental y respuesta del modelo estadístico.

Puntos del diseño	Niveles de las variables independientes codificadas					Respuestas del rendimiento	
	Catalizador (% p/p)	Temperatura de reacción (° C)	Razón CH ₃ OH/Aceite (mol/mol)	Ácido palmítico (% p/p)	Tiempo de reacción (h)	Valor experimental	Valor predicho
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅		
1	15	215	30	20	6	47.28	44.84
2	15	215	30	0	10	87.40	84.96
3	15	215	12	20	10	48.45	46.01
4	15	175	30	20	10	41.59	39.15
5	5	215	30	20	10	39.28	36.84
6	15	215	12	0	6	76.19	73.75
7	15	175	12	0	10	61.18	58.74
8	5	175	12	20	10	23.70	21.26
9	15	175	12	20	6	31.74	29.30
10	5	175	30	20	6	14.47	12.03
11	5	215	12	20	6	42.36	39.92
12	5	175	30	0	10	37.66	35.22
13	15	175	30	0	6	59.75	57.31
14	5	215	30	0	6	69.08	66.64
15	5	215	12	0	10	82.77	80.33
16	5	175	12	0	6	22.95	20.51
17	10	195	21	10	8	37.61	46.67
18	10	195	21	10	8	40.45	46.67
19	10	195	21	10	8	37.67	46.67
20	10	195	21	10	8	40.75	46.67
21	10	195	21	10	8	37.82	46.67

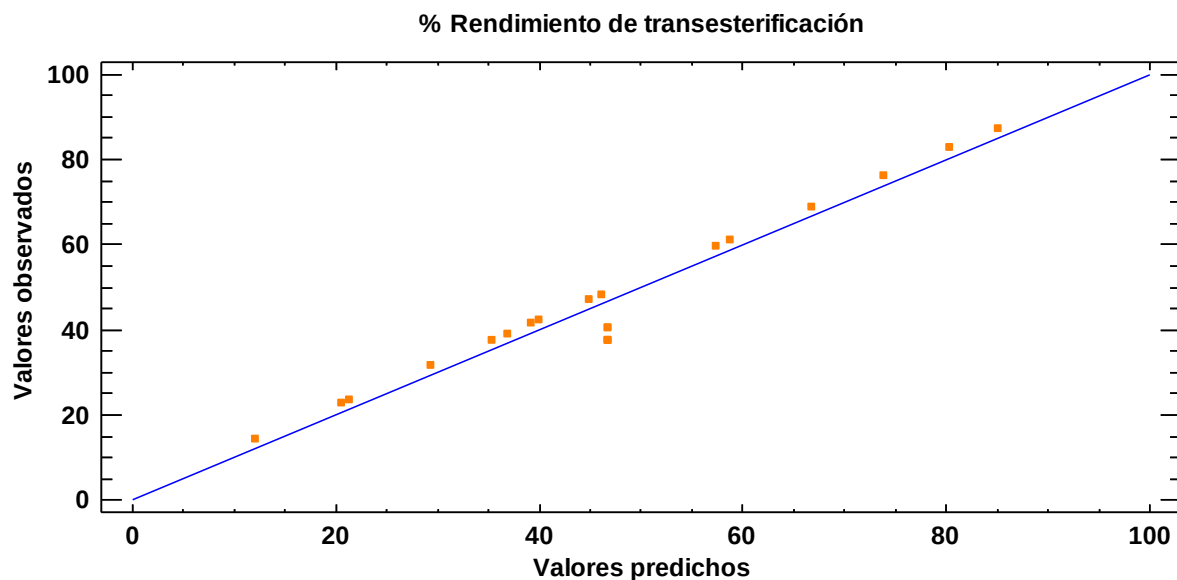


Figura 4.19 Gráfica de paridad para la relación entre los valores predichos y observados para el rendimiento de transesterificación.

Tabla 4.10 Efectos estimados de las variables.

Efectos estimados para Rendimiento	
Efecto	Estimado
promedio	46.6738
x_1 :% Catalizador	15.1638
x_2 :Temperatura de reacción	24.9712
x_3 :Razón metanol/aceite	0.89625
x_4 :% Ácido Palmítico	-26.0137
x_5 :Tiempo de reacción	7.27625
x_1x_2	-8.70625
x_1x_3	3.71875
x_1x_4	-2.85125
x_1x_5	-1.36125
x_2x_3	-2.57875
x_2x_4	-8.50375
x_2x_5	-1.52875
x_3x_4	-1.80375
x_3x_5	-3.43875
x_4x_5	-2.98375

4.2.6.1 Influencia de los efectos individuales

Los resultados de ANOVA se resumen en la Tabla 4.11, un valor pequeño de P implica mayor significancia de la variable en el modelo estadístico, lo anterior se observa en la gráfica de pareto para la variable rendimiento del octanoato de metilo (Figura 4.20), la cual presenta que el % p/p de ácido palmítico, temperatura de reacción y % p/p de catalizador son los factores principales que afectan el rendimiento del octanoato de metilo con un nivel de confianza del 95%.

La influencia de un factor en unidad porcentual de una respuesta se toma como la relación de la influencia de un factor entre el efecto promedio dividido entre la diferencia de los valores alto y bajo de la variable. Por ejemplo, la influencia en una unidad porcentual del contenido de ácido palmítico se calcula como $[(-26.0137/46.6738)/(20-0)] \times 100 = -2.79\%$, este valor indica que sin considerar la interacción del contenido de ácidos grasos con otras variables, un aumento en 1% p/p de contenido de ácidos grasos disminuye el rendimiento del octanoato de metilo en un 2.79%. Este dato conduce a inferir que al incrementarse el contenido de ácido palmítico en el aceite modelo a su vez se incrementa el contenido de agua proveniente de la reacción de esterificación, la cual envenena los sitios ácidos de Brönsted del catalizador Al-SBA-15, disminuyéndose por tanto el rendimiento del octanoato de metilo.

La temperatura de reacción es otra variable importante, al aumentar su valor 1 °C se incrementa el rendimiento del octanoato de metilo en 1.33%, ya que este factor asiste el incremento de la velocidad de reacción de la transesterificación (de acuerdo a la ecuación de Arrhenius), y de ahí el rendimiento. Por último, un incremento en 1% en peso de catalizador incrementa el rendimiento del octanoato de metilo en un 3.25%, debido a que el número total de sitios ácidos activos disponibles para las reacciones de esterificación y transesterificación también se incrementan lo que se traduce en un mayor rendimiento.

Tabla 4.11 Cuadro de ANOVA para la variable dependiente.

ANOVA para el rendimiento del producto de transesterificación					
Fuente	SS	Gl	MS	Razón F	Valor P
x₁:% Catalizador	919.76	1	919.76	11.1900	0.0204
x₂:Temperatura de reacción	2494.25	1	2494.25	30.3600	0.0027
x₃:Razón metanol/aceite	3.21	1	3.21	0.0400	0.8510
x₄:% Ácido Palmítico	2706.86	1	2706.86	32.9400	0.0022
x₅:Tiempo de reacción	211.78	1	211.78	2.5800	0.1693
x₁x₂	303.20	1	303.20	3.6900	0.1128
x₁x₃	55.32	1	55.32	0.6700	0.4493
x₁x₄	32.52	1	32.52	0.4000	0.5569
x₁x₅	7.41	1	7.41	0.0900	0.7760
x₂x₃	26.60	1	26.60	0.3200	0.5940
x₂x₄	289.26	1	289.26	3.5200	0.1195
x₂x₅	9.35	1	9.35	0.1100	0.7496
x₃x₄	13.01	1	13.01	0.1600	0.7071
x₃x₅	47.30	1	47.30	0.5800	0.4822
x₄x₅	35.61	1	35.61	0.4300	0.5394
Error Total	410.84	5	82.17		
Total (corr.)	7566.27	20			

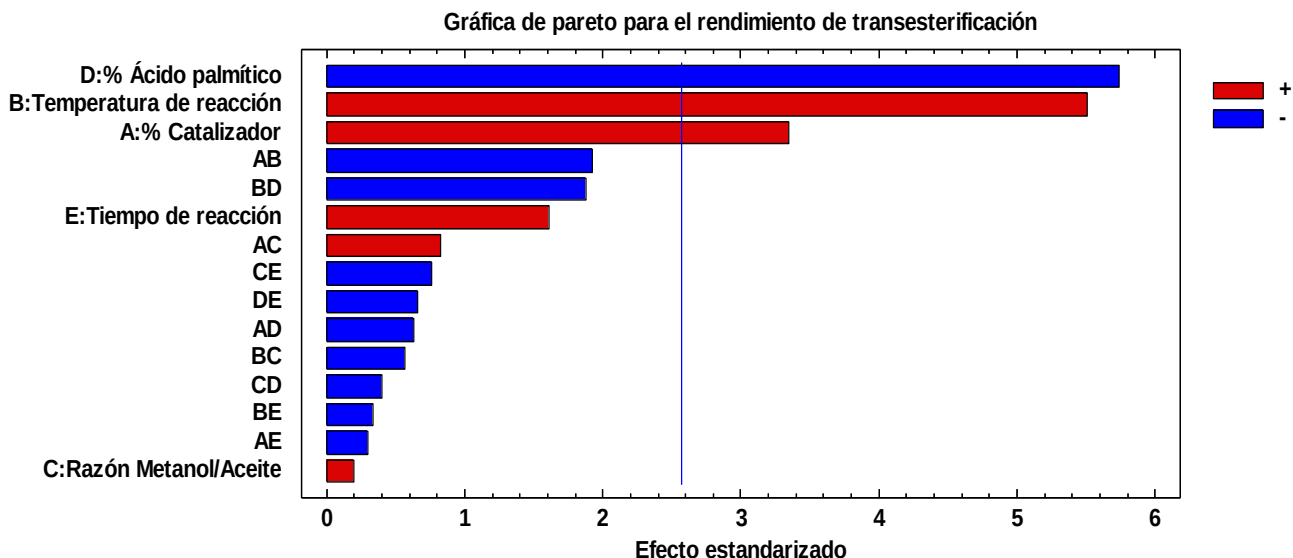


Figura 4.20 Gráfica de pareto para el rendimiento del octanoato de metilo.

4.2.6.2 Interacción entre las variables

El modelo matemático obtenido por el análisis estadístico propone que las interacciones principales fueron aquellas que combinaron los principales efectos: contenido de ácido palmítico, temperatura de reacción y % p/p catalizador. La superficie de respuesta se gráfico combinando dichas variables y fijando las variables de tiempo de reacción y la relación de metanol/aceite en los niveles superiores. En la Figura 4.21 se muestran las gráficas de superficie y contorno para las posibles combinaciones de dichas variables independientes sobre el rendimiento del octanoato de metilo.

La interacción entre cantidad de ácido palmítico y temperatura de reacción que se observa en la Figura 4.21A, muestra que el rendimiento varía desde ~40% a ~80% si la cantidad de ácido palmítico disminuye desde 20% p/p hasta 0% p/p, lo cual obedece a la formación de agua proveniente de la reacción de esterificación, la cual probablemente a pesar del carácter hidrofóbico de la SBA-15, tiene afinidad por los sitios activos de aluminio, envenenándolos y reduciendo la cantidad de sitios ácidos disponibles, minimizando entonces el rendimiento de la transesterificación.

La Figura 4.21B representa la interacción entre el ácido palmítico y el porcentaje de catalizador, en este caso un 15% p/p catalizador con respecto a la mezcla modelo y 0% p/p ácido palmítico asisten el rendimiento de transesterificación hasta ~80%. Sin embargo, un 20% p/p de ácido palmítico reduce el rendimiento hasta menos del 40%. Nótese que, variando el contenido de ácido palmítico en la mezcla modelo a su máximo valor, se requiere de mayor cantidad de sitios ácidos que se reducirán al entrar en contacto con el agua, por ello mayor cantidad de catalizador.

Finalmente la Figura 4.21C muestra la interacción entre el porcentaje de catalizador con la temperatura de reacción, cuando se fija un 20% p/p ácido palmítico. Esta gráfica indica que se requieren de 215 °C y 15% p/p de catalizador con respecto a la mezcla modelo para obtener un rendimiento de transesterificación superior al 40%. Si la temperatura de reacción y catalizador se reducen a 175 °C y 5% p/p catalizador, el rendimiento disminuye a menos del 20%. Por lo que es necesario combinar altas temperaturas de reacción y altas cantidades de catalizador para sobrellevar el envenenamiento de los sitios ácidos, con la finalidad de incrementar el rendimiento del octanoato de metilo y la disponibilidad de los sitios ácidos.

Figura 4.21A

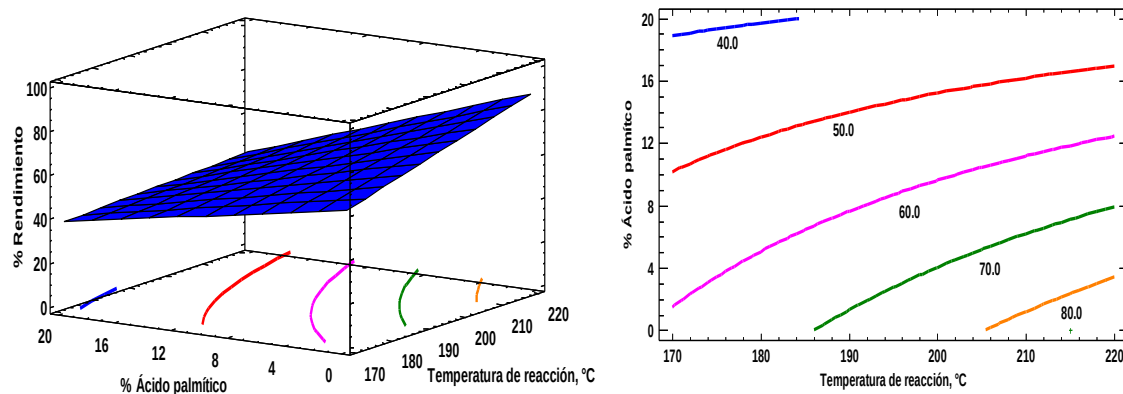


Figura 4.21B

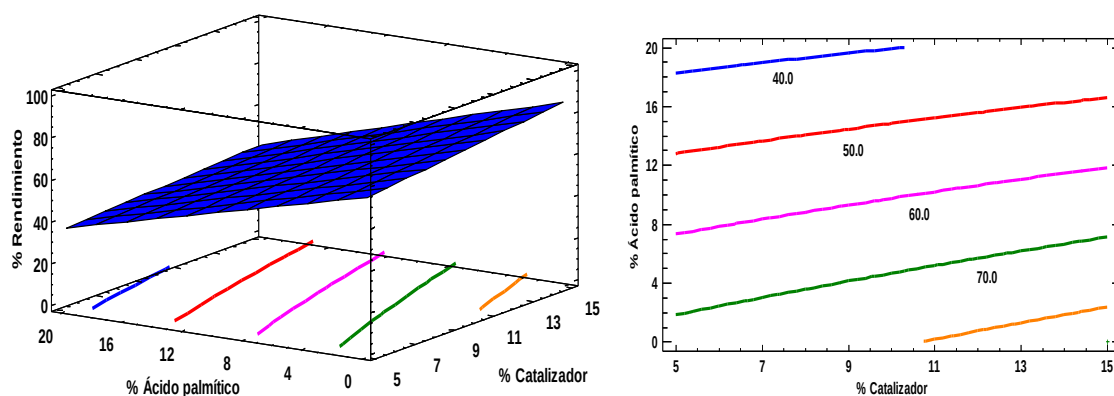


Figura 4.21C

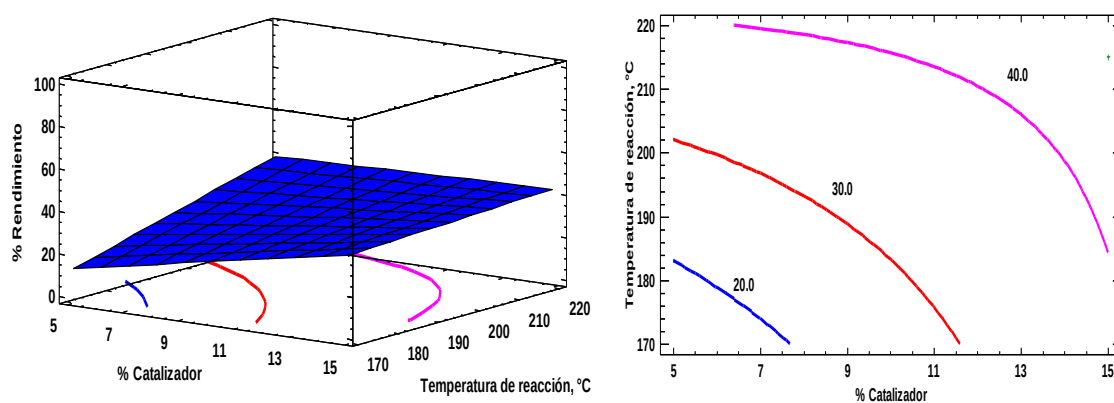


Figura 4.21 Gráfica de superficie (izq.) y de contorno (der.) de 4.21A. Interacción entre % ácido palmítico y temperatura de reacción, 4.21B interacción entre % ácido palmítico y % catalizador y 4.21C interacción entre % catalizador y temperatura de reacción.

4.2.7 Discusión general de resultados

Las técnicas de caracterización indicaron que a menor relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleada, se observó un cambio en el tamaño y morfología de los catalizadores Al-SBA-15(X), pasando de barras redondeadas a partículas de menor tamaño y esféricas (SEM); aunado a que resulta más complicado agregar todo el aluminio en la estructura de la SBA-15 (TEM) y se incrementa la acidez superficial de los materiales Al-SBA-15 (FT-IR).

Entre los métodos de síntesis de los catalizadores Al-SBA-15, el método de injerto químico fue conveniente para preservar la estructura hexagonal típica de la SBA-15 (DRX y TEM), las propiedades texturales de la SBA-15 (fisisorción de N_2) y presentó la mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted por área de catalizador (FT-IR). En tanto que, por el método de sol-gel fue posible la obtención de materiales con elevada área superficial y diámetro de poro en comparación con la SBA-15; esto se cree se debió a la expansión de la estructura por la mayor longitud de enlace del Al-O en comparación con el enlace Si-O; atribuido a la presencia dominante de en coordinación tetraédrica.

En cuanto a los experimentos catalíticos, en la conversión de la mezcla modelo con los catalizadores SBA-15 y Al-SBA-15, el catalizador Al-SBA-15(20)P obtuvo el mejor rendimiento catalítico debido a su alta concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted (FT-IR), aunque tuviera el menor diámetro de poro y área superficial, obteniendo un rendimiento para el palmitato de metilo de ~99% y de ~40% para el octanoato de metilo.

Los resultados estadísticos del diseño factorial fraccionado 2^{5-1} , indicaron que el contenido de ácido palmítico, la temperatura de reacción y el porcentaje de catalizador son las principales variables que afectan el rendimiento de los productos de transesterificación. Un incremento del 1% p/p de ácido palmítico reduce el rendimiento en 2.79%, además por cada 1 °C de aumento en la temperatura el rendimiento se incrementa en 1.33%, mientras que el aumento en 1% p/p de catalizador eleva el rendimiento en 3.24%.

Por último, en la distribución de productos de reacción se obtuvo en alto porcentaje el octanoato de metilo, palmitato de metilo y tricaprilato de glicerina; y como trazas se encontró la presencia del ácido octanoico, undecanoato de metilo y 14-metil, pentadecanoato. De lo que se deduce, que los catalizadores Al-SBA-15 fueron capaces de producir metil ésteres (biodiesel),

gracias a que efectuaron simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación involucradas en la conversión del aceite; por lo que son catalizadores prometedores en la obtención de biodiesel a partir de aceite vegetales con alto contenido de ácidos grasos libres (de baja calidad).

5. CONCLUSIONES

- La producción de metil ésteres de ácidos grasos (biodiesel) es factible mediante el uso de catalizadores ácidos heterogéneos del tipo Al-SBA-15(X). Estos catalizadores mesoporosos son capaces de promover simultáneamente, las reacciones de esterificación de los ácidos grasos libres y transesterificación de los triglicéridos, lo cual se asocia principalmente a la generación de sitios ácidos, tanto de Brönsted como de Lewis, cuando el aluminio se incorpora al material SBA-15.

La incorporación de aluminio a la SBA-15 origina cambios importantes en las propiedades texturales, acidez superficial y morfología:

- La síntesis de los catalizadores Al-SBA-15 *in-situ*, vía el método de sol-gel, genera catalizadores con estructura hexagonal representativa de la SBA-15 (TEM); con presencia predominante de aluminio en coordinación tetraédrica en su estructura (^{27}Al -RMN), obteniéndose materiales que exhiben un área superficial específica mayor o igual a $844 \text{ m}^2/\text{g}$ (Fisisorción de N_2).

La incorporación de cantidades mayores de aluminio a la SBA-15 (baja relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) modifica la morfología del material (SEM), y afecta la dispersión del aluminio presente en la estructura de la SBA-15 originando la formación de pequeñas partículas de alúmina (TEM), pero también, incrementa la cantidad de sitios ácidos de Lewis y Brönsted por área de catalizador (FT-IR). Esto da como resultado un mayor rendimiento de los productos de transesterificación en comparación con la SBA-15.

- La síntesis del material Al-SBA-15 por el método de injerto químico, permite preservar en gran medida, la estructura hexagonal mesoporosa y distribución de tamaño de poros típica de la SBA-15 (DRX, TEM, Fisisorción de N_2). Además, su mayor contenido de aluminio en coordinación octaédrica (^{27}Al -RMN), origina un material con mayor concentración de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted comparado con el catalizador preparado *in situ*.

Asímismo, la mayor cantidad de aluminio octaédrico origina mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, los cuales son más resistentes al agua, debido a que al hidratarse, éstos se convierten en sitios de Brönsted; por lo que su desactivación ocurre más lentamente. Esta puede

ser la explicación del mayor rendimiento de los productos de transesterificación obtenido con el catalizador Al-SBA-15(20)P.

- En la conversión catalítica del aceite modelo (20% p/p ácido palmítico) con los catalizadores Al-SBA-15 y SBA-15, el contenido de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted por área de catalizador (FT-IR) juega un papel determinante, ya que el catalizador Al-SBA-15(20)P presenta el mejor rendimiento a metil ésteres debido a su acidez superficial fuerte, a pesar de exhibir el menor diámetro de poro y la área superficial específica más pequeña.

- Los resultados estadísticos del diseño factorial fraccionado 2^{5-1} , señalan que el contenido de ácido palmítico, la temperatura de reacción y el porcentaje de catalizador son las principales variables que afectan el rendimiento de los productos de transesterificación. Se observa que el incremento en el contenido de ácido palmítico de la mezcla modelo repercute negativamente en el rendimiento de los productos de transesterificación, ya que se incrementa el contenido de agua proveniente de la reacción de esterificación, ocasionando que los sitios ácidos de los catalizadores Al-SBA-15(X) sean desactivados.

- Las principales rutas de reacción promovidas por los materiales Al-SBA-15(X), fueron las reacciones de esterificación del ácido palmítico y transesterificación del tricaprilato de glicerina. Las pequeñas trazas encontradas de diglicéridos y monoglicéridos en los productos de reacción indican que la conversión del triglicérido a diglicérido, es la etapa controlante en la reacción de transesterificación. Asimismo, al efectuarse la conversión del ácido palmítico aproximadamente seis veces más rápido que la conversión del tricaprilato de glicerina, se favorecieron reacciones secundarias de hidrólisis, isomerización, deshidratación y alquilación; las cuales generaron trazas de metil ésteres de cadena superior o ramificada.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. **Alenezi R., Leeke G.A., Winterbottom J.M., Santos R.C.D. y Khan A.R. (2010).** Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, vol. 51, 1055–1059.
2. **Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul A.R. y Sulaiman N.M.N. (2012).** Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 16(5), 3275-3285.
3. **Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul A.R. y Sulaiman N.M.N. (2013).** The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* vol. 19(1), 14-26.
4. **Borugadda V.B. y Goud V.V. (2012).** Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, 4763-4784.
5. **CEPAL, (2011).**
<http://www.eclac.cl/cgi-bin/getProd.asp?xml=/prensa/noticias/comunicados/7/42937/P42937.xml&xsl=/prensa/tpl/p6f.xsl&base=/prensa/tpl/top-bottom.xsl>
6. **Chantrasa A., Phlernjai N. y Goodwin Jr. J.G. (2011).** Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprylin and methanol for biodiesel synthesis. *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, 333-340.
7. **Chen S.Y., Mochizuki T., Abe Y., Toba M. y Yoshimura Y. (2014).** Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high quality biodiesel fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148-149, 344-356.
8. **CONAE, (2007).**
<http://www.conae.gob.mx/work/sites/CONAE/resources/LocalContent/466/2/biodiesel.pdf>
9. **Dermibas A. (2005).** Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol. *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 64 (11), 858-865.
10. **Dermibas A. (2008).** Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, Ed. Springer, Londres, Inglaterra.

11. **Dragoi B., Dumitriu E., Guimon C. y Auroux A. (2009).** Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 121 (1-3), 7-17.
12. **ENERGÍA A DEBATE, (2008).**
<http://www.energiaadebate.com/Articulos/Julio2008/RocioSarmientoJulio2008.htm>
13. **Emeis C.A. (1993).** Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, vol. 141 (2), 347-354.
14. **Fajula F. (1985).** Mechanism of the acid-catalyzed isomerization of paraffins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 20, 361-369.
15. **FROMENT, Gilbert F. y BISCHOFF Kenneth B. (1990).** Chemical reaction engineering, 2ª edición. Estados Unidos de América: Wiley Series en Chemical Reaction Engineering, 166-175. ISBN: 0-471-51044-0.
16. **FOGLER, H. Scott. (2001).** Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, 3ª edición. Estados Unidos de América: Pearson Educación, 761. ISBN: 9-702-60079-0.
17. **Gao L., Gu F.N., Zhou Y., Yang J., Wang Y. y Zhu J.H. (2009).** Capturing 1,3-butadiene by the highly ordered Al-containing SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, 378–385
18. **GARITEC: BIOCOMBUSTIBLES, 2010**
<http://garitec.blogspot.mx/2010/07/biocombustibles-en-mexico.html>
19. **Go A.W., Nguyen P.L.T., Huynh L.H., Liu Y.T., Sutanto S. y Ju Y.H. (2014).** Catalyst free esterification of fatty acids with methanol under subcritical condition. *Energy*, vol. 70, 393-400.
20. **GÓMEZ, J.M. (2001).** Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Tesis Doctoral. Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Fac. de CC. Químicas, 73.
21. **Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N. y Kim J. (2009).** Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, vol. 90(12), 1502-1514.

22. **Hu W., Luo Q., Su Y., Chen L., Yue Y., Ye C. y Deng F.(2006).** Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol 92, 22–30
23. **Ilgén O. (2012).** Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol. *Fuel Processing Technology*, vol. 95, 62-66.
24. **Ilgén O. (2014).** Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. *Fuel Processing Technology* vol.124, 134–139.
25. **Imahara H., Minami E., Hari S. y Saka S. (2008).** Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, vol. 87 (1), 1-6.
26. **Jiménez-Morales I., Santamaría-González., Maireles-Torres P. y Jiménez-López A. (2011).** Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105 (1-2), 199-205.
27. **Jong M.C., Feijt R., Zondervan E., Nijhuis T.A. y Haan A.B. (2009).** Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n-propanol using p-toluene sulphonic acid as catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol.365, 141–147.
28. **Lam M.K., Lee K.T. y Mohamed A.R. (2010).** Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, vol.28, 500-518.
29. **Leung D., Leung M. y Wu X. (2010).** A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, vol. 87 (4), 1083-1095.
30. **Li K., Bai L., Yang Y. y Jia X. (2014).** Kinetics of ionic liquid-heteropolyanion salts catalyzed transesterification of oleic acid methyl ester: A study by sequential method. *Catalysis Today*, vol. 233, 155–161
31. **Liang C., Wei M.-C., Tseng H.-H. y Shu E.-C. (2013).** Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, 785-794.
32. **Liu Y., Lotero E. y Goodwin J.G. jr. (2006).** Effect of water on sulfuric acid catalyzed transesterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 425(1-2), 132-140.

33. **Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A. y Goodwin J.G. Jr. (2005).** Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, 5353-5363.
34. **Luan Z., Hartmann M., Zhao D., Zhou W. y Kevan L. (1999).** Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15. *Chemistry of Materials*, vol. 11(6), 1621-1627.
35. **Melero J.A., Bautista L.F., Iglesias J., Morales G. y Sanchez-Vazquez R. (2012).** Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats. *Catalysis Today* , vol. 195, 44–53.
36. **Mokaya R. y Jones W. (1997).** Post-synthesis grafting of Al onto MCM-41. *Chemical Communications*, 2185-2186.
37. **Muthu Kumaran G.M., Garg S., Soni K., Kumar M., Gupta J.K., Sharma L.D., Rama Rao K.S. y Dhar M. (2008).** Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 114, 103–109
38. **NOTICIASNET, 2013.**
<http://www.noticiasnet.mx/portal/general/econom%C3%AD/162341-no-se-produce-biodiesel-en-chiapas-ni-una-gota>
39. **Ochoa-Hernandez C., Yanga Y., Pizarro P., de la Peña O'Shea V.A., Coronado J.M. y Serrano D.P. (2013).** Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. *Catalysis Today*, vol. 210, 81-88.
40. **Pappu V.K.S., Kanyi V., Santhanakrishnan A., Lira C.T. y Miller D.J. (2013).** Butyric acid esterification kinetics over Amberlyst solid acid catalysts: The effect of alcohol carbon chain length. *Bioresource Technology*, vol. 130, 793–797
41. **Park J.K., Kim D.K. y Lee J.S. (2010).** Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, vol. 101, S62–S65.
42. **Pathak K., Reddy K.M., Bakhshi N.N. y Dalai A.K. (2010).** Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. *Applied Catalysis A:General*, vol. 372, 224-238.

43. **Richard R., Thiebaud-Roux S. y Prat L. (2013).** Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. *Chemical Engineering Science*, vol. 87, 258–269.
44. **SAGARPA, 2012.** *Producción de biodiesel a partir de Jatropha*. <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/biodiesel/produccion-a-partir-de-jatropha.html>
45. **Santacesaria E., Martínez V., Di Serio M. y Tesser R. (2012).** Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, vol. 195 (1), 2-13.
46. **SENER, 2013.** *Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2013-2027*, página 22, http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/Prospectiva_de_Petroleo_y_Petroliferos_2013-2027.pdf
47. **Shahid E.M. y Jamal Y. (2011).** Production of biodiesel a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, 4732-4745.
48. **Sharma Y.C., Singh B. y Korstad J. (2011).** Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 5 (1), 69-92.
49. **Sharma Y.C., Singh B. y Korstad J. (2011).** Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, vol.90, 1309-1324.
50. **Suwannakarn K., Lotero E., Ngaosuwan K. y Goodwin J.G. jr. (2009).** Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, 2810–2818.
51. **Takisawa K., Kanemoto K., Miyazaki T. y Kitamura Y. (2013).** Hydrolysis for direct esterification of lipids from wet microalgae. *Bioresource Technology*, vol. 144, 38–43
52. **Tsai Y.T., Lin H.M. y Lee M.J. (2013).** Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide. *Bioresource Technology*, vol 145, 362–369

53. **Ungureanu A., Dragoi B., Hulea V., Cacciaguerra T., Meloni D., Solinas V. y Dumitriu E. (2012).** Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 163, 51-64.
54. **Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J. y Rodríguez R. (2006).** Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, vol. 305, 176–188
55. **Zabeti M., Wan Daud W.M.A. y Aroua M.K. (2009).** Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, vol. 90 (6), 770-777.

7. APÉNDICE A

A.1 Síntesis de SBA-15

Para la aplicación del método de sol-gel, se disolvieron 12 g de P123 en 450 mL de HCl con pH=1.5 a 40 °C, solución a la cual se le añadieron gota a gota 15 mL de TEOS, para aproximadamente obtener 3 g de SBA-15 calcinada a 550 °C durante 6 h.

A.2 Síntesis de Al-SBA-15(20)P

El método de injerto químico consiste en que 0.5 g de SBA-15 calcinada se mezclan con IPA en 50 mL de hexano, agitados durante 12 h a temperatura ambiente, el sólido obtenido es filtrado a vacío, secado a temperatura ambiente y calcinado a 550 °C durante 5 h.

Cálculo de la cantidad de IPA

Tomando en cuenta que:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20$$

$$\left(\frac{20 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} \right) = 10 \quad \Rightarrow \quad \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 10$$

Teniendo como fuente de Si a la SBA-15, y tomando en cuenta que es sólo SiO₂ y que se encuentra libre de impurezas:

$$0.5 \text{ g SiO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60.33 \text{ g SiO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) = 0.00829 \text{ moles Si}$$

Y debido a que se necesita una relación de Si/Al=10, entonces los moles de Al necesario son:

$$\text{Moles de Al} = \left(\frac{0.00829 \text{ moles Si}}{10} \right) = 0.000829 \text{ moles Al}$$

Lo cual en masa de IPA es equivalente a:

$$0.000829 \text{ moles Al} \left(\frac{1 \text{ mol IPA}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{204.25 \text{ g IPA}}{1 \text{ mol IPA}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0.1727 \text{ g IPA}$$

A.3 Síntesis de Al-SBA-15(20) y Al-SBA-15(40)

En 30 mL de HCl con pH= 1.5 se disolvieron 15 mL de TEOS junto con cierta cantidad de IPA a 40 °C durante 3 h, para luego ser añadida a una solución de HCl de 2 mol/L en la que se disolvió previamente 12 g de P123 a 40 °C. Se prosiguió con las etapas de madurado, filtrado, secado y calcinado, para obtener aproximadamente tres gramos de un producto sólido blanco.

Cálculo de la cantidad de IPA

Tomando como fuente de silicio al TEOS, con densidad de 0.933 g/mL y 98% de pureza en peso:

$$15 \text{ mL TEOS} \left(\frac{0.933 \text{ g}}{\text{mL}} \right) = 13.995 \text{ g TEOS}$$

$$13.995 \text{ g TEOS} \left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g TEOS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol TEOS}} \right) \left(\frac{98}{100} \right) = 0.06583 \text{ moles de Si}$$

Para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$:

Tomando en cuenta que:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20$$

$$\left(\frac{20 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} \right) = 10 \quad \Rightarrow \quad \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 10$$

De ahí que los moles de aluminios necesarios son:

$$\text{moles Al} = \left(\frac{\text{moles Si}}{10} \right) = 0.006583 \text{ moles Al}$$

Que en términos de IPA representa:

$$0.00658 \text{ mol Al} \left(\frac{1 \text{ mol IPA}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{204.25 \text{ g IPA}}{1 \text{ mol IPA}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 1.3721 \text{ g IPA}$$

Para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$:

Tomando en cuenta que:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 40$$

$$\left(\frac{40 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} \right) = 20 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right) = 20$$

De ahí que los moles de aluminios necesarios son:

$$\text{moles Al} = \left(\frac{\text{moles Si}}{20} \right) = 0.003292 \text{ mol Al}$$

Que en términos de IPA representa:

$$0.003292 \text{ mol Al} \left(\frac{1 \text{ mol IPA}}{1 \text{ mol Al}} \right) \left(\frac{204.25 \text{ g IPA}}{1 \text{ mol IPA}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0.6860 \text{ g IPA}$$

A.4 Consideraciones en el cálculo del criterio de Mears para transporte externo

Según este criterio para que sean mínimos los efectos del transporte externo de masa se debe cumplir que:

$$\frac{r_A R \rho_b n}{k_c C_A^f} < 0.15 \quad (7.1)$$

Aquí:

r_A = Rapidez de reacción del componente A
por unidad de masa de catalizador, kmol/kgcat.s

ρ_b = Densidad de la cama catalítica, kg/m³

R = Radio de la partícula del catalizador, m

k_c = Coeficiente de transferencia de masa, m / s

C_A^f = Concentración molar del reactivo A en el fluido, kmol/m³

n = Orden de reacción

Para comprobar este criterio se realizaron las siguientes consideraciones:

1.-El diámetro de la partícula es 200 μm , por lo que $d_p = 2 \times 10^{-4} \text{ m}$ y $R = 1 \times 10^{-4} \text{ m}$.

2.-La densidad de la cama catalítica (lecho fluidizado) se considerará como un valor igual a la densidad del catalizador, $\rho_b = 774 \text{ kg/m}^3$.

3.-El orden de reacción se considerará como de primer orden.

4.-El coeficiente de transferencia de masa, k_c se calculará tomando en cuenta la formación de capas alrededor de partículas esféricas, como:

$$k_c = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_p} \quad (7.2)$$

Aquí:

D_{AB} = Difusividad en fase líquida, m² / s

d_p = Diámetro de la partícula de catalizador, m

Sh= Número adimensional de sherwood

El número de Sherwood (Sh) puede ser calculado a su vez por la siguiente correlación:

$$Sh = 2 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (7.3)$$

Definiéndose el número de Reynolds (Re) y número de Schmidt (Sc) como:

$$Re = \frac{v \cdot d_p \cdot \rho_f}{\mu} \quad (7.4)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f \cdot D_{AB}} \quad (7.5)$$

Siendo:

d_p = Diámetro de la partícula, m

D_{AB} = Difusividad en fase líquida, m^2 / s

μ = Viscosidad dinámica, kg/m.s

ρ_f = Densidad del fluido

v =Velocidad tangencial, m/s

5.-Como se desconoce el valor de D_{AB} y de μ , se tomará en cuenta los valores más comunes para líquidos, siendo estos $D_{AB} = 1 \times 10^{-9} m^2 / s$ y $\mu = 1 kg / m.s$.

6.-Se considerará la densidad del fluido como la del tricaprilato de glicerina (mayor densidad), siendo $\rho = 940 kg / m^3$.

7.-La velocidad tangencial se obtiene como:

$$v = \frac{2\pi \cdot r \cdot n}{t} \quad (7.6)$$

Aquí:

r = radio del reactor (2cm), m

n =revoluciones

t =tiempo, s

Por lo para 600 rpm, $v = \frac{2\pi(0.02m)(600)}{60s} = 1.26 m / s$

Es así que, el valor del número de Reynolds y de Schmidt es:

$$Re = \frac{(1.26 \text{ m/s})(2 \times 10^{-4} \text{ m})(940 \text{ kg/m}^3)}{1 \text{ kg/m.s}} = 0.2362 \quad y$$

$$Sc = \frac{1 \text{ kg/m.s}}{(940 \text{ kg/m}^3)(1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})} = 1.064 \times 10^6$$

Por lo que, el número de Sherwood (Sh) es: $Sh = 31.77$ y de ahí que el coeficiente de transferencia de masa sea, $k_c = \frac{(31.77)(1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})}{2 \times 10^{-4} \text{ m}} = 1.588 \times 10^{-4}$. Con todos estos datos fue posible utilizar el criterio de Mears para comprobar que en los experimentos catalíticos los efectos del transporte de masa externo fueron de poco significativos.

A.5 Consideraciones en el cálculo del criterio de Weisz-Prater para transporte interno

Este criterio parte de la siguiente ecuación:

$$\frac{(r_A \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} = \eta \phi^2 \equiv \Phi \quad (7.7)$$

Aquí:

r_A = Rapidez de reacción del componente A
por unidad de masa de catalizador, kmol/kgcat.s

ρ_s = Densidad del catalizador, kgcat/m_p³

L = Distancia del centro a la superficie del pellet del catalizador, m_p

D_{eA} = Difusividad efectiva de A en los poros del catalizador, m_f³ / m_p.s

C_A^S = Concentración molar del reactivo A en la superficie del catalizador

η = Factor de efectividad del catalizador

ϕ = Módulo de Thiele

Adicionalmente, considerando que la geometría de las partículas de catalizador son esféricas, se tiene que:

$$L = \frac{R}{3} \quad (7.8)$$

Siendo:

R = Radio de la partícula del catalizador, m_p

Teniéndose las siguientes condiciones para el transporte difusivo interno:

1.-Para $\phi \ll 1$, $\eta=1$ (sin restricción de difusión en los poros), entonces

$$\frac{(r_A \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} \ll 1 \quad (7.9)$$

2.- Para $\phi \ll 1$, $\eta=1/\phi$ (fuerte restricción de difusión en los poros), entonces

$$\frac{(r_A \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} \ll 1 \quad (7.10)$$

Es así que, para comprobar que en nuestros experimentos catalíticos no existan restricciones en el transporte interno, se debe cumplir que:

$$\Phi = \frac{(r_A \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} \ll 1$$

Para ello se realizaron las siguientes consideraciones:

1.-Las partículas de catalizador son de geometría esférica ($L=R/3$)

2.-El diámetro de la partícula es de 200 μm , por lo que $L = 3.33 \times 10^{-5} m$

3.-La densidad del catalizador, es el inverso del volumen total del mismo encontrado por fisisorción de N_2

4.-El catalizador utilizado en el cálculo es el Al-SBA-15(20), siendo su volumen específico $v = 1.292 \text{ cm}^3 / g$ y la $\rho_s = 774 \text{ kg/m}^3$

5.-De acuerdo al apartado 4.2.1, se considera que no existe restricción en el transporte externo, por lo que la concentración de A en la fase fluida (experimental) será igual a la concentración de A en la superficie del catalizador, $C_A^f = C_A^s$

6.-Se considera la reacción de transesterificación (más lenta) de primer orden (ver apartado 4.2.4.1), por lo que el reactivo A es el tricaprilato de glicerina.

7.-Debido a que se desconoce el valor de la difusividad efectiva del tricaprilato de glicerina en los poros del catalizador, D_{eA} y tomando en cuenta que:

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} D_A \quad (7.11)$$

Aquí:

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} D_A$$

D_A = Difusividad molecular de A en fase líquida, m_f^2 / s

ε_s = Fracción vacía de empaquetamiento, m_f^3 / m_p^3

τ = Factor de tortuosidad del catalizador, m_f^2 / m_p^2

Por lo regular τ tiene valores de $\sqrt{3}$ para estructuras altamente porosas, ε_s valores de 0.3-0.8 y D_A valores del orden $1 \times 10^{-9} m^2/s$ (para líquidos), entonces se tiene el siguiente estimado para D_{eA} :

$$D_{eA} = \frac{0.3}{\sqrt{3}} (1 \times 10^{-9}) = 1.73 \times 10^{-10} m_f^3 / m_p^2 \cdot s \quad (7.12)$$

Con estos datos fue posible realizar un cálculo teórico para demostrar que las resistencias al transporte interno son poco importantes para la velocidad de reacción bajo las condiciones experimentales empleadas.

8. APÉNDICE B

B.1 Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de compuestos sólidos, aprovechando su cristalinidad y ordenamiento de sus átomos. En dicha técnica un haz de rayos X con una longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico ($\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$), se hace incidir sobre una muestra; éste interactúa con los electrones que rodean los átomos, y el haz de rayos X emergente contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino; a dicho fenómeno se le conoce como difracción.

La difracción obedece la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = \lambda n \quad (8.1)$$

Aquí:

λ , longitud de onda

d , distancia interplanar

θ , ángulo de difracción

n , múltiplo entero de la longitud de onda

Esto se debe a que los cristales (muestra), gracias a su estructura ordenada, “dispersan elásticamente” los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción, el cual tras su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material en estudio.

Como cada sustancia cristalina presenta un ordenamiento atómico diferente, por ende tendrá un patrón de difracción único, como una huella digital, que permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa en caso de tener mezclas de materiales.

B.2 Microscopía electrónica de barrido y transmisión

El microscopio electrónico es capaz de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos de la materia, gracias al uso de electrones acelerados con λ de

radiación incidente bastante menor a $1 \text{ \AA}$, con lo cual se puede obtener al menos teóricamente, resolución atómica, que con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en una imagen real.

Los electrones en el microscopio electrónico son generados por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que generalmente es wolframio, y se monocromatizan acelerándolos a través de un potencial en un sistema sometido a vacío. Este haz de electrones que incide paralelamente en un material puede mostrar diferentes respuestas, como se muestra en la Figura 8.1. Estas interacciones originan varias técnicas de análisis morfológico de materiales como la microscopía electrónica de barrido y transmisión.

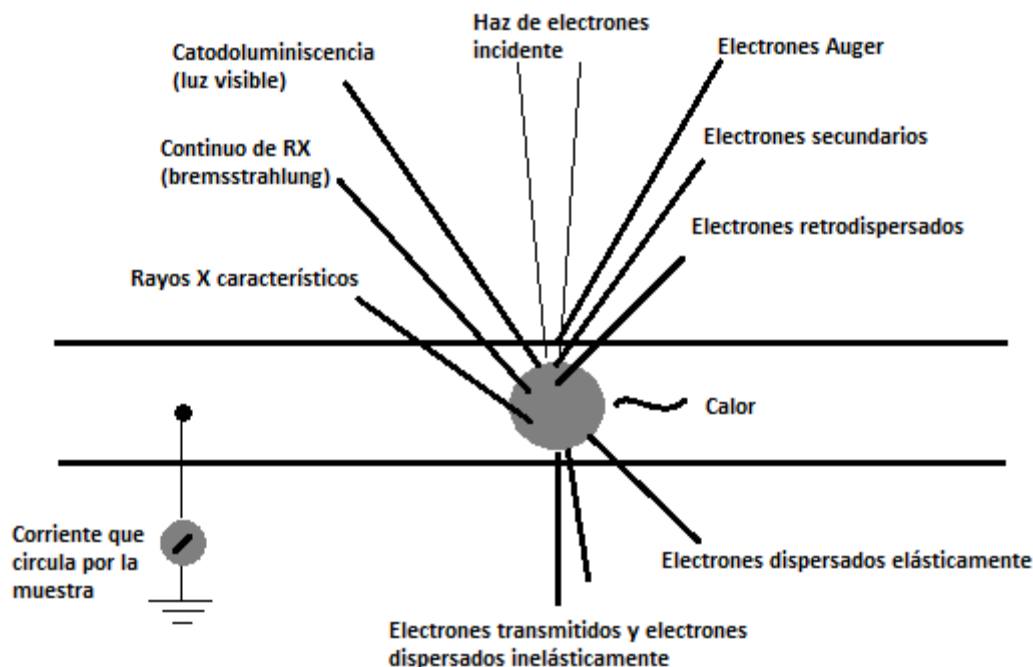


Figura 8.1 Respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).- En esta técnica se utilizan los electrones secundarios de baja energía ($<50 \text{ eV}$) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones, se metaliza la muestra, recubriéndola de una pequeña capa de un metal conductor como el oro. El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del material al ser deflactado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del material

y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. Es así como la microscopía electrónica de barrido se convierte en una técnica muy útil para estudiar la morfología de los materiales a nivel manométrico.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).-Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. A diferencia de difracción de rayos X y difracción de neutrones, puede seleccionarse un microcristal de la muestra y obtenerse su difractograma siendo una ventaja al estudiar muestras polifásicas, para lo cual es importante, preparar la muestra con espesores muy delgados (espesor $<500 \text{ \AA}$) y tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización.

Por otro lado, es posible obtener imágenes con resolución atómica permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen, es este caso el poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (las que producen la primera imagen). Además, las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante).

Desafortunadamente, a diferencia de microscopía electrónica de barrido, mediante esta técnica muchos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscópico: a) alto vacío y b) impacto de electrones acelerados; siendo que muchas muestras se transforman ya que pueden perder el agua de hidratación o las moléculas orgánicas se pueden volatilizar o reaccionar. No obstante, esta técnica tiene una ventaja fundamental ya que permite mostrar los defectos en los materiales lo que es muy difícil de estudiar.

B.3 Fisisorción de N_2

La adsorción es un fenómeno de superficie, por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido. Mientras que la desorción, es el fenómeno por el que una molécula de gas adsorbida en la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido. Traduciéndose en una disminución del número de moléculas adsorbidas en superficie como consecuencia de la disminución de presión del sistema en equilibrio.

Siendo entonces la adsorción física o fisisorción el proceso mediante el que las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals.

Propiedades:

- ❖ Es una interacción débil, ya que las fuerzas de Van der Waals son débiles.
- ❖ Es un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) que se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- ❖ Al ser un proceso exotérmico, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión.

B.4 Resonancia magnética nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que puede utilizarse para el estudio de núcleos atómicos con número impar de protones o neutrones (o ambos). Esta situación se da por ejemplo en los átomos del ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al , etc. Dichos núcleos son magnéticamente activos, al poseer un espín >0 , igual que los electrones, lo cual se debe a que los núcleos poseen una carga positiva y se mueven alrededor de su propio eje, lo cual provoca que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado. Así, cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín.

De esta manera, cuando una muestra es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, la cual se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Y cuando los núcleos

vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β ; el espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia (generalmente a través del parámetro δ) y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa información estructural y estereoquímica.

B.5 Adsorción de piridina analizada por espectroscopia de infrarrojo

La espectrometría infrarroja es una espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al infrarrojo, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace, y con ello, ayudar en la identificación de sustancias generalmente orgánicas. El espectro obtenido, es comparado con algún estándar disponible en bases de datos o con un espectro obtenido de algún material conocido.

Por otro lado, la Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. Ya que en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR²³ (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional

²³ Infrarrojo.

(dispersiva), en el cual se representa usualmente como un gráfico de intensidad o transmitancia o absorbancia contra número de onda (cm^{-1}).

Cuando se requiere el estudio de la reactividad de los sólidos, es necesario el uso de una molécula-sonda cuyas propiedades espectroscópicas varíen al resultar adsorbida sobre un centro superficial ácido o básico.

Propiedades de la molécula sonda:

- ❖ Alta presión de vapor
- ❖ Par no compartido u orbital vacío (Lewis)
- ❖ Capacidad de ceder o captar protones (Brönsted)
- ❖ Bandas IR modificadas al formar el ácido/base conjugado
- ❖ Espectros en bandas de la región mayor a 1000cm^{-1}

Ejemplo de dichas moléculas sonda son el amoníaco y la piridina, las cuales son de naturaleza básica, pudiendo proporcionar información acerca de la naturaleza de los centros ácidos. La adsorción de piridina sobre sitios ácidos puede ser de dos formas: sobre los centros ácidos Brönsted con la formación del ión de piridina o con la coordinación de la piridina por los centros ácidos de Lewis.

Cálculo de la concentración de piridina adsorbida

La cantidad de piridina adsorbida (cm^3) por mg de catalizador se obtiene de acuerdo a las siguientes ecuaciones para sitios ácidos de Lewis y de Brönsted (Emeis, 1993):

Sitios ácidos de Lewis

$$C(\text{piridina en sitios L}) = 1.42IA(L)R^2 / W \quad (8.2)$$

Sitios ácidos de Brönsted

$$C(\text{piridina en sitios B}) = 1.88IA(B)R^2 / W \quad (8.3)$$

Aquí:

$C[=]$ Concentración, $\frac{mmol}{g \text{ catalizador}}$

$IA(B,L)[=]$ Absorbancia integrada de la banda B o L, cm^{-1}

$R[=]$ Radio de la pastilla del catalizador, cm

$W[=]$ Peso de la pastilla, mg

B.6 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

El acoplamiento de un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas, es una técnica que reúne la capacidad de separación que ofrece un cromatógrafo junto con la sensibilidad y capacidad de aportar información estructural de un espectrómetro. El único inconveniente, es que un cromatógrafo trabaja a presión ligeramente superior a la atmosférica mientras que un espectrómetro funciona a alto vacío.

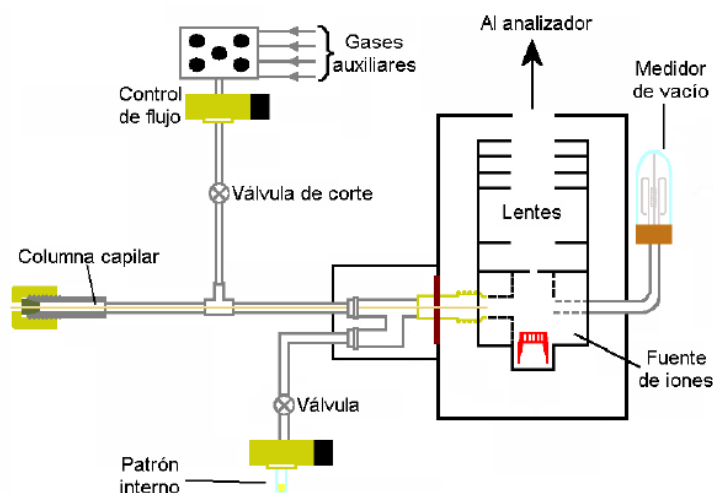


Figura 8.2 Esquema del acoplamiento de un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas.

Otra dificultad, es que generalmente el gas procedente del cromatógrafo es esencialmente el gas acarreador, por lo que se utilizan caudales pequeños de gas acarreador como H_2 o He , implicando el uso de columnas de diámetro pequeño (0.23-0.25

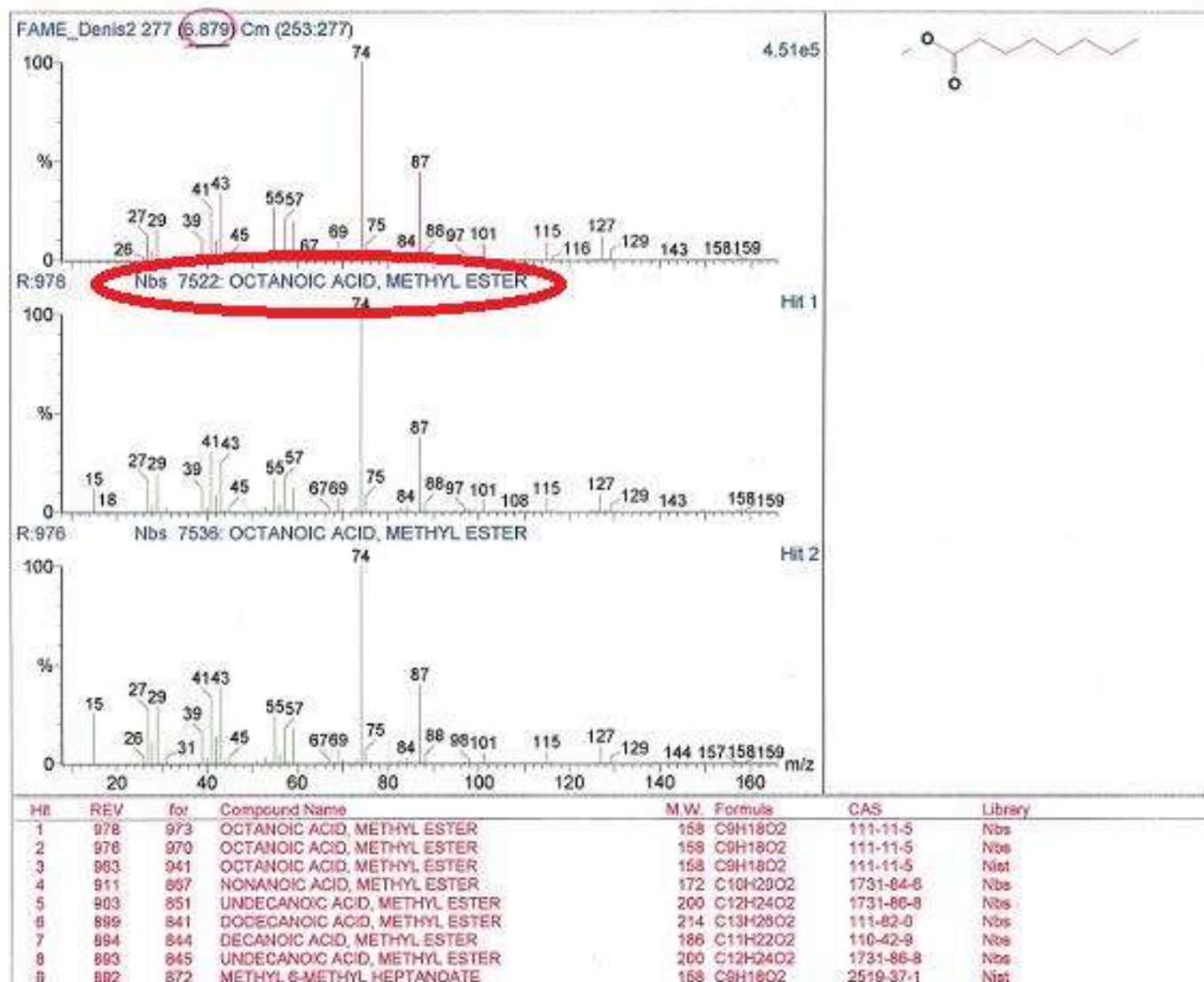
mm); así como bombas de vacío de elevado caudal para mantener el nivel de vacío necesario para el espectrómetro.

Ahora bien, para la interpretación de resultados, se utiliza el espectro de masas como una “huella química”, comparando los espectros de masas con los espectros de compuestos patrón o en las bibliotecas que contienen cientos de miles de espectros.

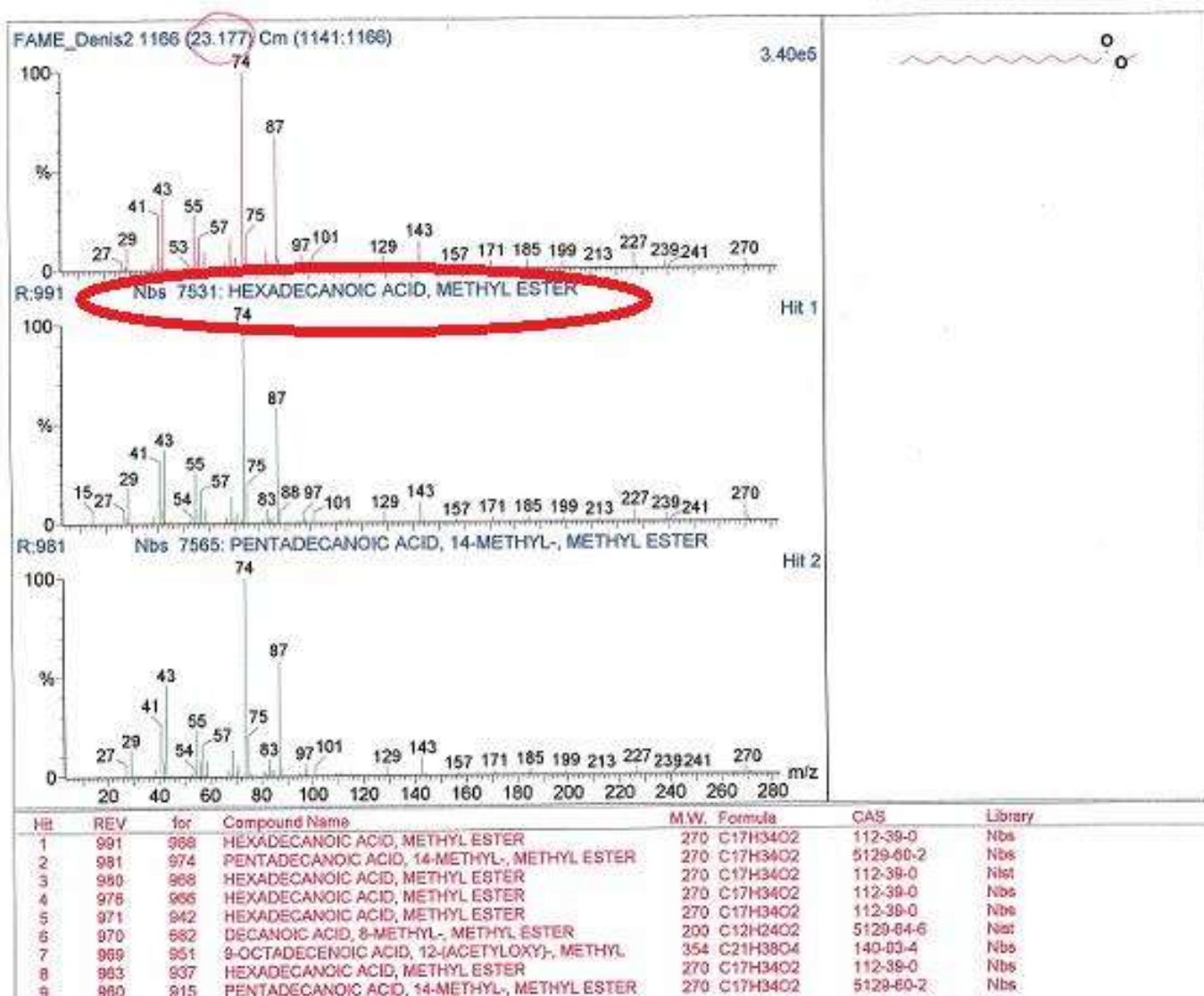
9. APÉNDICE C

C.1 Fragmentogramas obtenidos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

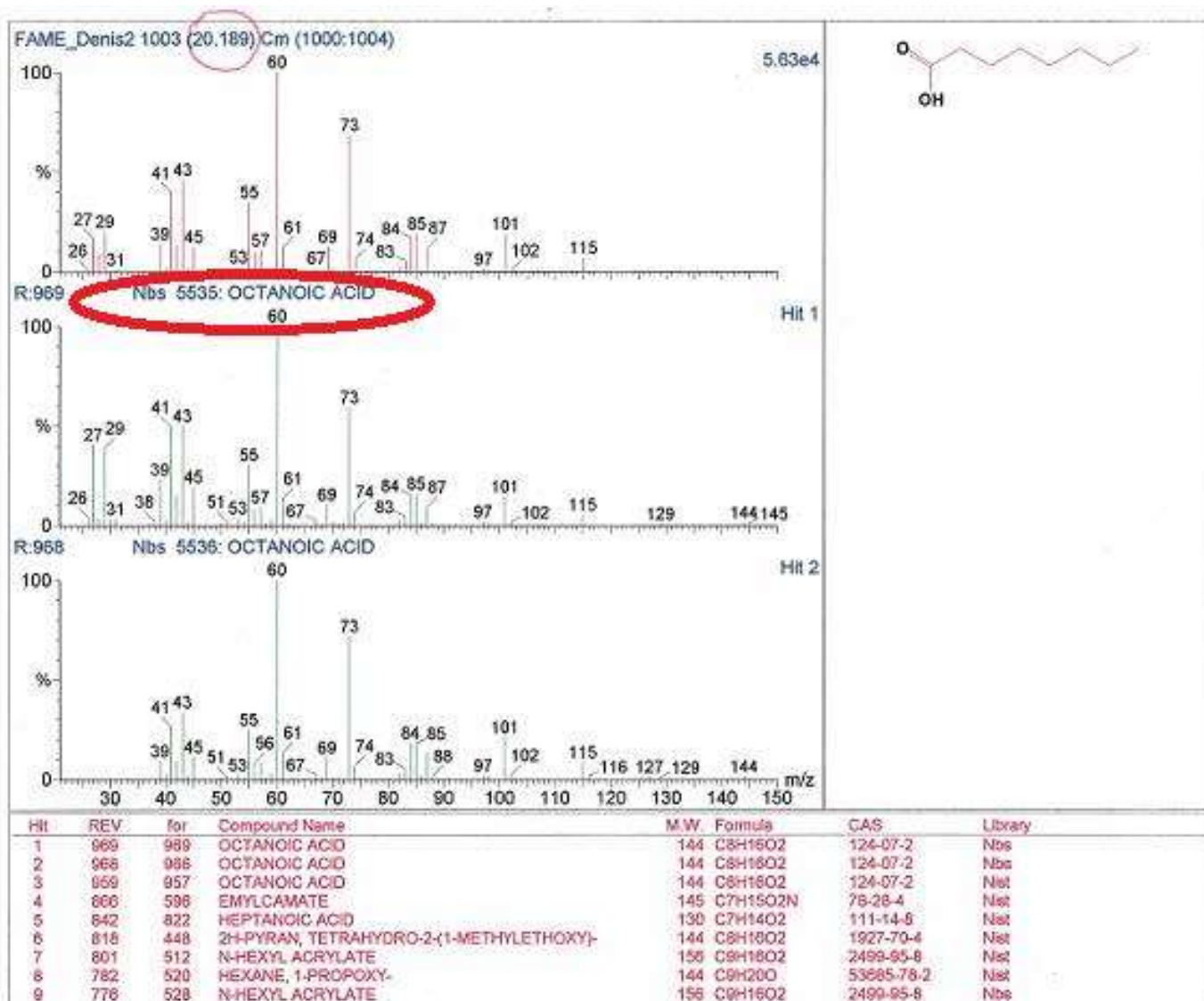
Octanoato de metilo



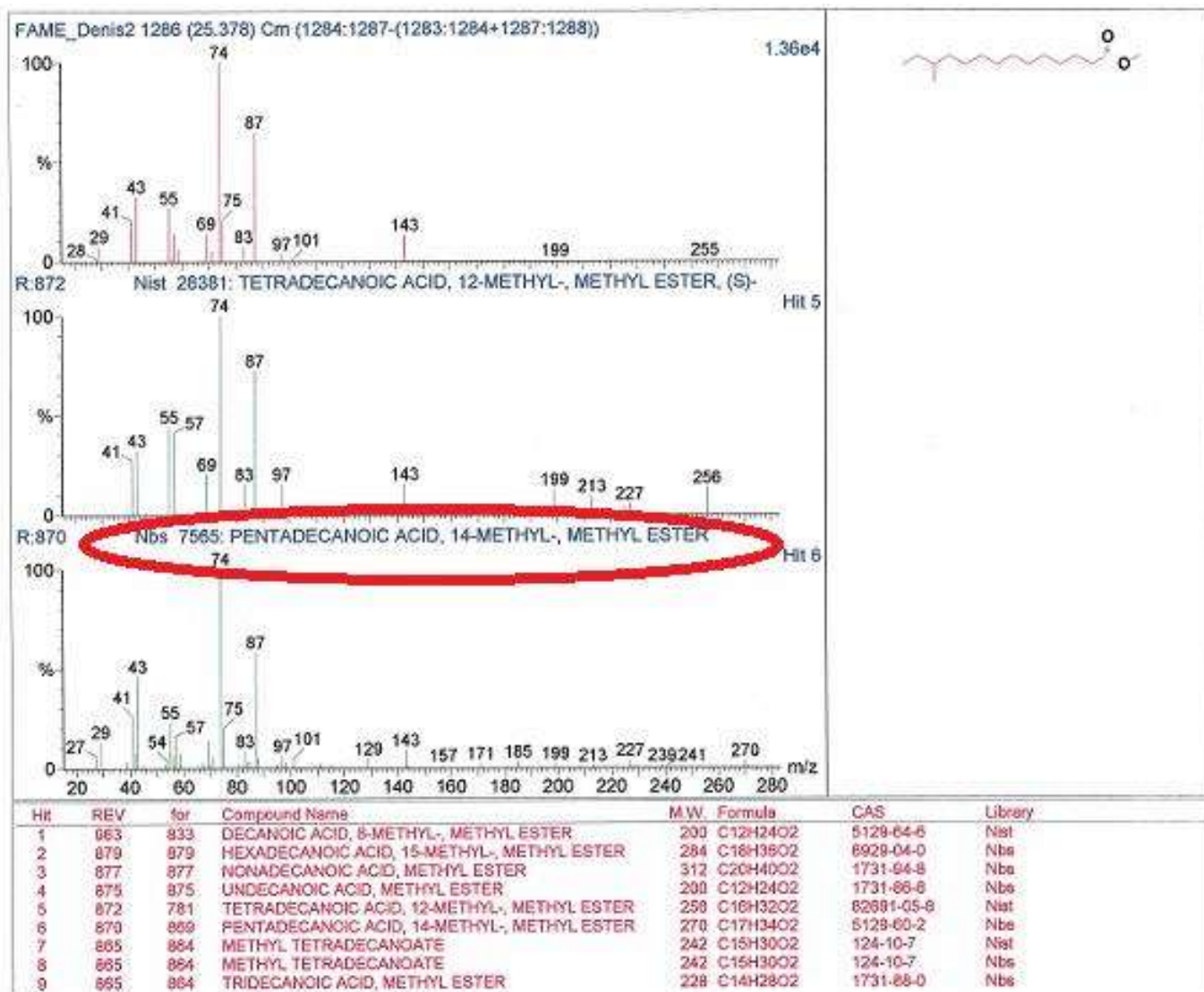
Palmitato de metilo



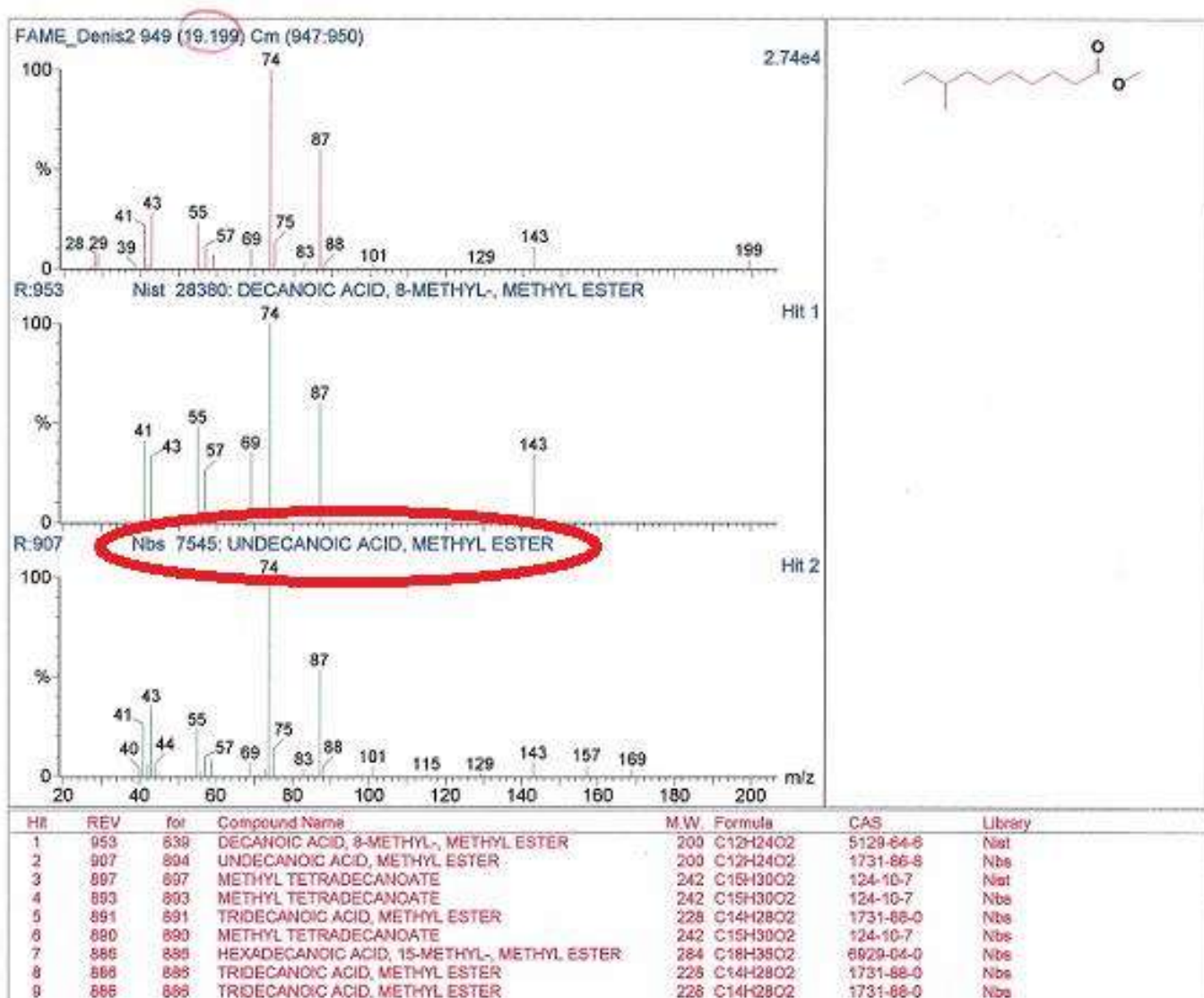
Ácido Octanoico



14- metil, pentadecanoato de metilo



Undecanoato de metilo



Tricaprilato de glicerina

