



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**EFFECTO DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD  
CATALÍTICA DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA LA  
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

DANIELA ALEJANDRA SALINAS ULLOA

PROFESOR GUÍA:

PAULO ARAYA FIGUEROA

CO-GUÍA:

SICHEM GUERRERO RUZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MAURICIO ISAACS CASANOVA

FRANCISCO JAVIER GIL LLAMBIAS

FRANCISCO MARTÍNEZ DÍAZ

OCTAVIO VÁSQUEZ ARANCIBIA

Este trabajo ha sido financiado por Conicyt, Beca Doctoral año 2008

SANTIAGO DE CHILE

ENERO 2013

## Resumen

La alta demanda de los combustibles de origen fósil a nivel mundial ha incentivado la búsqueda, implementación y regulación de biocombustibles aptos para motores diesel, como alternativa, de forma de sustituir parcialmente a aquellos derivados del petróleo.

Actualmente, gran parte de la producción de biodiesel proviene de sistemas catalíticos homogéneos, utilizando bases altamente corrosivas. A pesar de que la transesterificación es rápida y con buenos resultados de actividad a pocas horas de comenzada la reacción, ésta es costosa ya que requiere purificar los productos, generando grandes cantidades de riles altamente corrosivos, que requieren ser neutralizados antes de ser desechados. Asimismo es imposible reutilizar el catalizador homogéneo en varios ciclos de reacción ya que se pierde en los riles de desecho. Por tanto, la utilización de catalizadores sólidos a través de una reacción de transesterificación heterogénea, permite reutilizar el catalizador, separándolo fácilmente de los productos de reacción, reduciendo considerablemente los desechos líquidos generados en la limpieza de los productos.

El objetivo de la tesis doctoral es conocer la forma en que influyen el área superficial y el centro básico del catalizador heterogéneo de potasio, en la reacción de transesterificación. Para ello, ha sido necesaria la utilización de técnicas que nos permiten entender cómo afectan estos factores en la producción de metilésteres. Se ha desarrollado un nuevo catalizador nunca antes reportado en literatura basado en potasio impregnado en un soporte de óxido de titanio hidrotermal con 100 % de metilésteres a las 5 horas de reacción.

Los resultados revelan que el catalizador con mayor actividad catalítica corresponde a 20%K/TiHT calcinado a 700° C, el cual permite obtener 100 % de biodiesel a las 2 horas de reacción. La elevada fuerza de los centros básicos asociados a la estructura de titanato de potasio presente, es fundamental en éste catalizador para explicar su alta actividad.

Se concluye que el soporte no presenta relevancia cuando se incorporan grandes cantidades de potasio, el área superficial de los catalizadores no tiene relación con la actividad catalítica y que la fuerza de los centros básicos es fundamental en la búsqueda de catalizadores heterogéneos activos en la producción de biodiesel.

## **Astract**

The high worldwide demand of fossil fuels has stimulated the research, use and regulation of biofuels as an alternative. These biofuels must be suitable for diesel engines in order to partially replace those derived from the refining of petroleum.

Currently the majority of biodiesel production stems from homogenous catalytic systems using highly and corrosive bases. Although the homogenous pathway occurs at a much higher rate than the heterogeneous route, it becomes expensive because it is necessary to purify the products of the reaction. This generates large quantities of industrial waste that must be neutralized before being discarded. Thus it is impossible to reuse the homogenous catalyst since it is lost as refuse during the transesterification reaction.

Therefore, the use of solid catalysts throughout a heterogeneous transesterification reaction should allow for the recycling of the catalyst by virtue of ease of separation from the other reaction products. Moreover, it considerably reduces the liquid waste created by the purification of the products.

The purpose of this thesis is to understand the influence of surface area and kind of basic active site of the heterogeneous potassium catalyst on the transesterification reaction. Consequently, it has been necessary to employ techniques that have allowed us to uncover the connection that exists between the characterization results and the production of methyl esters. We have developed a novel potassium heterogeneous catalyst supported on hydrothermal titanium oxide that achieved a total conversion to methyl esters after 5 hours of reaction.

Our results indicate that the best catalyst is 20%K/TiHT calcined at 700° C, which achieved total conversion to methyl esters after 2 hours of reaction. The explanation for this result is given by the strong forces present in the basic sites associated to the potassium titanate structure of this catalyst.

We can conclude that the effect of support is irrelevant when using large amounts of alkali. Surface area of the catalysts does not have any relation with catalytic activity of heterogeneous catalysts and that the strong forces existing between the basic sites is essential when searching for active heterogeneous catalysts in the production of biodiesel.

*Dedicado a mi familia...*

*A mamá y papá por su apoyo incondicional*

## Agradecimientos

*Agradezco a Dios por darme la oportunidad de agradecer y valorar a las personas que tengo a mi lado.*

*Agradezco a mis padres: Patricia y Miguel por su incalculable amor, comprensión y apoyo a la distancia. A mis hermanas Silvana y Paula por sus acertados consejos, cariño y apoyo en todo momento. A Carlitos y Gonzalito por nutrir mi alma y mi corazón cada día con sus sorpresas y alegría.*

*Agradezco a todos mis familiares que me permitieron entrar en sus hogares y ser parte de ellos.*

*Agradezco a Sichem por creer en mí. Por sobre todas las cosas, agradezco sus consejos durante este tiempo, además de su constante preocupación y dedicación.*

*Agradezco a Don Paulo por recibirme en su laboratorio, por sus consejos y por todas las instancias donde siempre estuvo disponible para una conversación y para ayudar en lo que estuviese a su alcance.*

*A mis profesores de comisión: Mauricio Isaac, Francisco Martínez, Francisco Javier Gil y Octavio Vásquez, por sus acertados consejos en cada una de las instancias del Doctorado.*

*A mi grupo de laboratorio: Francisco Díaz, por su amistad y preocupación, a Don Sergio por su constante alegría, anécdotas y largas conversaciones acerca de la vida. A Felipe Díaz, Javier Carrillo y Javiera Gatica por aceptarme tal cual soy y compartir conmigo parte de sus vidas, gracias por aquellas conversaciones y útiles consejos. También quiero agradecer a todos quienes estaban al momento de mi llegada al laboratorio: Ivana Sabaj, Marcelo Rodríguez e Igor Guzmán; haciendo más fácil mi adaptación al laboratorio.*

*Todos ellos han contribuido a fortalecerme para ser cada día una mejor persona.*

*Además, agradezco a la Comisión Nacional de Investigación, Conicyt por su ayuda con la Beca de Doctorado Nacional.*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCION</b> .....	22
1.1 Antecedentes Generales.....	22
<b>1.1.1</b> Biodiesel.....	23
<b>1.1.2</b> Biodiesel en el Mundo.....	25
1.2 Materias Primas en la producción de Biodiesel.....	25
<b>1.2.1</b> Aceite Vegetal.....	26
<b>1.2.2</b> Propiedades de los aceites vegetales.....	27
1.3 Reacción de Transesterificación .....	29
<b>1.3.1</b> Reacciones no deseadas en la transesterificación .....	30
1.4 Tipos de Transesterificación.....	32
<b>1.4.1</b> Transesterificación Ácida Homogénea.....	32
<b>1.4.2</b> Transesterificación Básica Homogénea.....	32
<b>1.4.3</b> Transesterificación Enzimática .....	33
<b>1.4.4</b> Transesterificación Supercrítica.....	34
<b>1.4.5</b> Pirólisis o Craqueo térmico de grasas.....	35
<b>1.4.6</b> Ultrasonido y Microondas.....	36
<b>1.4.7</b> Transesterificación Ácida Heterogénea.....	36
<b>1.4.8</b> Transesterificación Básica Heterogénea.....	37
1.5 Investigación Propuesta.....	39
1.6 Objetivos.....	39
<b>1.6.1</b> Objetivo General.....	39
<b>1.6.2</b> Objetivos Específicos.....	40
1.7 Referencias Bibliográficas.....	40

<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	48
2.1. Soportes.....	48
2.2. Preparación Catalizadores .....	49
<b>2.2.1.</b> Denominación de Serie de catalizadores.....	49
<b>2.2.2.</b> Nomenclatura de catalizadores.....	51
2.3. Reacción de Transesterificación.....	52
<b>2.3.1.</b> Determinación de Biodiesel desde Cromatografía Gaseosa (CG).....	53
<b>2.3.2.</b> Toma de muestras y extracción fase orgánica.....	54
2.4. Caracterización Estructural.....	54
<b>2.4.1.</b> Adsorción Desorción de Nitrógeno a 77K.....	54
<b>2.4.1.1.</b> Superficie Específica.....	55
<b>2.4.2.</b> Difracción de Rayos X (DRX).....	57
<b>2.4.3.</b> Espectroscopía Raman.....	58
<b>2.4.4.</b> Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRIFTS).....	60
<b>2.4.5.</b> Desorción de Temperatura Programada (TPD CO <sub>2</sub> ).....	60
<b>2.4.6.</b> Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	61
<b>2.4.7.</b> Espectrofotometría Óptica de Emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES).....	64
<b>2.4.8.</b> Análisis Termogravimétrico (ATG).....	64
<b>2.4.9.</b> Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	65
<b>2.4.10.</b> Adsorción de Piridina.....	66
<b>2.4.11.</b> Titulación Hammett.....	68
<b>2.4.11.1</b> Procedimiento medidas cualitativas.....	68
<b>2.4.11.2.</b> Procedimiento medidas cuantitativas.....	69

<b>2.4.12.</b> Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV VIS).....	70
2.5. Caracterización Morfológica.....	72
<b>2.5.1.</b> Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	72
2.6. Referencias Bibliográficas.....	73
<b>3. RESULTADOS</b> .....	75
3.1. Efecto carga de potasio en catalizadores soportados sobre óxido de titanio.....	75
<b>3.1.1.</b> Caracterización estructural de los catalizadores.....	75
<b>3.1.1.1.</b> Área Superficial BET.....	75
<b>3.1.1.2.</b> Difracción de Rayos X (DRX).....	78
<b>3.1.1.3.</b> Espectroscopía de Reflectancia difusa (DRIFTS).....	80
<b>3.1.1.4.</b> Desorción Térmica Programada de CO <sub>2</sub> (TPD CO <sub>2</sub> ).....	84
<b>3.1.2.</b> Actividad Catalítica.....	86
3.2. Estudio de efecto de temperatura en catalizador 20%K/TiHT.....	90
<b>3.2.1.</b> Caracterización estructural de los catalizadores.....	90
<b>3.2.1.1.</b> Área superficial BET.....	90
<b>3.2.1.2.</b> Difracción de Rayos X (DRX).....	91
<b>3.2.1.3.</b> Espectroscopía Raman.....	93
<b>3.2.1.4.</b> Espectrofotometría Óptica de Emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES).....	95
<b>3.2.1.5.</b> Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS).....	97
<b>3.2.1.6.</b> Análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido (TGA /DSC).....	98
<b>3.2.1.7.</b> Espectroscopía de Reflectancia difusa (DRIFTS).....	101



<b>3.2.1.8.</b>	Adsorción de piridina.....	102
<b>3.2.1.9.</b>	Titulación Hammett.....	104
<b>3.2.2.</b>	Caracterización morfológica de los catalizadores.....	105
<b>3.2.2.1.</b>	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	106
<b>3.2.3.</b>	Actividad Catalítica.....	109
<b>3.3.</b>	Estudio de variables de reacción para la transesterificación del aceite de canola, sobre catalizadores 20%K/TiHT.....	110
<b>3.3.1.</b>	Efecto de carga de catalizador.....	112
<b>3.3.2.</b>	Efecto razón molar metanol: aceite.....	114
<b>3.3.3.</b>	Efecto temperatura de reacción.....	116
<b>3.3.4.</b>	Reutilización del catalizador.....	117
<b>3.4.</b>	Efecto de la carga de potasio en la formación de titanato de potasio.....	118
<b>3.4.1.</b>	Caracterización estructural de los catalizadores.....	119
<b>3.4.1.1.</b>	Área superficial BET.....	119
<b>3.4.1.2.</b>	Difracción de rayos X (DRX).....	120
<b>3.4.1.3.</b>	Espectroscopía Raman.....	121
<b>3.4.1.4.</b>	Espectrofotometría Óptica de Emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES).....	122
<b>3.4.1.5.</b>	Titulación Hammett.....	123
<b>3.4.2.</b>	Actividad Catalítica.....	124

3.5. Efecto de área superficial y propiedades ácido base de catalizadores de potasio soportados en alúminas y sílices comerciales, aplicados a la transesterificación del aceite de canola.....	126
<b>3.5.1.</b> Caracterización estructural de los catalizadores.....	126
<b>3.5.1.1.</b> Área superficial BET.....	126
<b>3.5.1.2.</b> Difracción de Rayos X (DRX).....	128
<b>3.5.1.3.</b> Espectroscopía Raman.....	129
<b>3.5.1.4.</b> Adsorción de Piridina.....	130
<b>3.5.1.5.</b> Titulación Hammett.....	131
<b>3.5.2.</b> Actividad Catalítica.....	133
3.6. Propiedades Estructurales de titanato de potasio .....	136
<b>3.6.1.</b> Titanatos Alcalinos.....	136
<b>3.6.2.</b> Estructura Electrónica.....	137
<b>3.6.3.</b> Relación de estudios computacionales con resultados experimentales para titanato de potasio.....	140
3.7. Referencias Bibliográficas.....	140
<b>4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>144</b>
4.1. Carga de potasio.....	144
4.2. Soportes.....	145
4.3. Características Básicas del Catalizador activo en la transesterificación.....	146
4.4. Mecanismo de reacción.....	147
4.5. Referencias Bibliográficas.....	149

<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	151
<b>6. TRABAJO FUTURO</b> .....	153
6.1. Método de Preparación del titanato de potasio.....	153
6.2. Reutilización del catalizador 20% K/TiHT calcinado a 700° C.....	153
6.3. Utilizar como materia prima aceite residual en la reacción de transesterificación.....	154
<b>7. GLOSARIO</b> .....	155
<b>8. ANEXOS</b> .....	162
Anexo A: Publicaciones Generadas.....	162
Anexo B: Protocolo de Kioto.....	163
Anexo C: Estimación 2010 de los principales países productores de biodiesel en el mundo.....	164
Anexo D: Preparación Catalizador.....	165
Anexo E: Programa de temperatura de calcinación (en aire) de los catalizadores x% K/TiO <sub>2</sub> , x% K/TiHT, 20% K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 20% K/SiO <sub>2</sub> .....	166
Anexo F: Determinación de la carga de potasio.....	167
Anexo G: Determinación de la razón molar metanol: aceite.....	168
Anexo H: Cálculo de energía de activación y factor pre-exponencial.....	170
Anexo I: Procedimiento recuperación del catalizador.....	171
Anexo J: Espectros UV VIS.....	172

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Ácidos grasos saturados e insaturados más importantes, donde xx: corresponde al número de átomos de carbono, y: número de insaturaciones.....	<b>27</b>
<b>Tabla 1.2</b> Propiedades de los aceites vegetales y del diesel.....	<b>28</b>
<b>Tabla 2.1</b> Soportes utilizados en la transesterificación del aceite de canola.....	<b>48</b>
<b>Tabla 2.2</b> Catalizadores preparados para el estudio de la reacción de transesterificación del aceite de canola.....	<b>52</b>
<b>Tabla 2.3</b> Clasificación del tipo de poros de acuerdo al diámetro.....	<b>56</b>
<b>Tabla 2.4</b> Indicadores Hammett utilizados en la parte cualitativa del experimento.....	<b>68</b>
<b>Tabla 3.1</b> Área superficial BET y volumen de poro para catalizadores x%K/TiO <sub>2</sub> y soporte, calcinados a 500° C.....	<b>75</b>
<b>Tabla 3.2</b> Área superficial BET y volumen de poro para catalizadores x%K/TiHT y soporte, calcinados a 500° C.....	<b>76</b>
<b>Tabla 3.3</b> Área superficial BET y constantes de velocidad (k) para catalizadores x%K/TiO <sub>2</sub> .....	<b>88</b>
<b>Tabla 3.4</b> Área superficial BET y constantes de velocidad (k) para catalizadores x%K/TiHT.....	<b>89</b>
<b>Tabla 3.5</b> Área superficial BET para catalizadores 20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura.....	<b>90</b>

<b>Tabla 3.6</b> Análisis químico de ICP OES para la fase líquida en catalizadores sólidos K/TiHT calcinados a 300°C , 500°C y 700°C y actividades catalíticas a las 7 horas para sistemas catalíticos donde la reacción se lleva a cabo con metanol recuperado y en KOCH <sub>3</sub> .....	<b>96</b>
<b>Tabla 3.7</b> Energías de ligadura (eV) para Ti 2p <sub>3/2</sub> , O 1s y K 2p <sub>3/2</sub> y radio atómico superficial K/Ti en catalizadores 20%K/TiHT calcinado a 300°C, 500°C y 700°C.....	<b>97</b>
<b>Tabla 3.8</b> Asignación de bandas características del IR de la piridina adsorbida en centros ácidos.....	<b>102</b>
<b>Tabla 3.9</b> Cuantificación de SAT en catalizadores sólidos por adsorción de Py desorbida a 25°C (mmol/g).....	<b>103</b>
<b>Tabla 3.10</b> Determinación cualitativa de Hammett para catalizadores de la serie 3. Indicadores utilizados: amarillo de dimetilo (pK <sub>BH</sub> =3.3), rojo neutro (pK <sub>BH</sub> =6.8), azul de timol (pK <sub>BH</sub> =8.8), fenolftaleína (pK <sub>BH</sub> =9.8), 2,4-dinitroanilina (pK <sub>BH</sub> =15).....	<b>104</b>
<b>Tabla 3.11</b> Determinación cuantitativa de Hammett para catalizadores de la serie 3. Indicadores utilizados: amarillo de dimetilo (pK <sub>BH</sub> =3.3), rojo neutro (pK <sub>BH</sub> =6.8), azul de timol (pK <sub>BH</sub> =8.8), fenolftaleína (pK <sub>BH</sub> =9.8), 2,4-dinitroanilina (pK <sub>BH</sub> =15).....	<b>104</b>
<b>Tabla 3.12</b> Área superficial BET y constante de velocidad (k) para catalizadores x%K/TiHT con distintas cargas de potasio calcinados a 700° C.....	<b>111</b>
<b>Tabla 3.13</b> Temperaturas de reacción, constantes de velocidad (a las tres primeras horas de reacción) y energía de activación para cada uno de los sistemas estudiados.....	<b>117</b>
<b>Tabla 3.14</b> Área superficial BET y volumen de poro para catalizadores x%K/TiHT.....	<b>119</b>

<b>Tabla 3.15</b> Análisis químico de ICP OES para catalizadores x%K/ TiHT calcinados a 700° C antes y después de la transesterificación. Catalizador sin uso (1) y catalizador usado (2).....	<b>123</b>
<b>Tabla 3.16</b> Resultados cualitativos de los sitios básicos presentes en catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C.....	<b>123</b>
<b>Tabla 3.17</b> Cuantificación y rango de viraje de los sitios básicos presentes en catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C.....	<b>124</b>
<b>Tabla 3.18</b> Área superficial BET, volumen de poro y constante de velocidad a las 3 horas para catalizadores 20%K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 20%K/SiO <sub>2</sub> calcinados a 500° C.....	<b>125</b>
<b>Tabla 3.19</b> Área superficial BET y constantes de velocidad (k) para catalizadores 20%K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 20%K/SiO <sub>2</sub> .....	<b>127</b>
<b>Tabla 3.20</b> Cuantificación de SAT en catalizadores sólidos de K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y K/SiO <sub>2</sub> calcinados a 500° C, por adsorción de Py desorbida a 25° C.....	<b>131</b>
<b>Tabla 3.21</b> Rango de viraje de los centros básicos presentes en catalizadores de potasio soportados en alúminas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.5) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4) calcinados a 500°C. <i>El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango</i> .....	<b>132</b>
<b>Tabla 3.22</b> Cuantificación y rango de viraje de los sitios básicos presentes en catalizadores Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.5)y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinados a 500° C. <i>El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango</i> .....	<b>132</b>
<b>Tabla 3.23</b> Rango de viraje de los centros básicos presentes en catalizadores de potasio soportado en sílice: SiO <sub>2</sub> (130), SiO <sub>2</sub> (200) y SiO <sub>2</sub> (380) calcinados a 500°C. <i>El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango</i> .....	<b>133</b>

**Tabla 3.24** Cuantificación de los centros básicos presentes en catalizadores SiO<sub>2</sub> (130), SiO<sub>2</sub> (200) y SiO<sub>2</sub> (380) calcinados a 500° C. *El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango*.....**133**

**Tabla 3.25** Área superficial BET y constante de velocidad (k) para los catalizadores de la serie 5 (K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 6 (K/SiO<sub>2</sub>) calcinados a 500° C. La constante de velocidad ha sido tomada a las tres primeras horas de reacción.....**136**

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Reacción de Transesterificación .....	23
Figura 1.2 Triglicérido y sus componentes .....	27
Figura 1.3 Etapas involucradas en la reacción de transesterificación .....	29
Figura 1.4 Reacción de saponificación.....	30
Figura 1.5 Reacción de neutralización de ácidos grasos libres .....	31
Figura 2.1 Sistema de reacción utilizado en la transesterificación.....	53
Figura 2.2 Interacción de rayos X sobre muestras sólidas cristalinas .....	58
Figura 2.3 Transiciones energéticas entre niveles vibracionales de la molécula .....	59
Figura 2.4 Equipo de XPS .....	63
Figura 2.5 Equipo TGA/DSC .....	65
Figura 2.6 Línea utilizada en la adsorción de piridina .....	67
Figura 2.7 Determinación cualitativa Hammett .....	69
Figura 2.8 Esquema de un espectrómetro UV Visible .....	71
Figura 2.9 Microscopio de Barrido .....	73
Figura 3.1 Distribución de tamaño de poro en catalizadores de la serie 1(x%K/TiO <sub>2</sub> ) .....	77
Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro en catalizadores de la serie 2 (x%K/TiHT) .....	77
Figura 3.3 Difractograma para catalizadores de potasio: 20%K/TiO <sub>2</sub> y 20%K/TiHT calcinados a 500° C.....	78
Figura 3.4 Difractograma para catalizadores de potasio: 50%K/TiO <sub>2</sub> y 50%K/TiHT calcinados a 500° C.....	79
Figura 3.5 Espectros DRIFT tomados a temperatura ambiente, luego de desgasificar las muestras en flujo de He a 200° C: a) K/TiHT y b) K/TiO <sub>2</sub> .....	81



Figura 3.6 Área integrada en el rango 1600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ para catalizadores x% K/TiHT y x% K/TiO <sub>2</sub> una vez desgasificados en He (x corresponde a la carga de potasio) .....	82
Figura 3.7 Área integrada en el rango 1600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ para catalizadores x% K/TiHT y x% K/TiO <sub>2</sub> una vez fluido 10%CO <sub>2</sub> /He por 1 hora (x corresponde a la carga de potasio).....	83
Figura 3.8 Espectros DRIFTS para los soportes TiHT y TiO <sub>2</sub> calcinados a 500° C, tomados a temperatura ambiente en flujo de He, luego de adsorber 10%CO <sub>2</sub> /He por 1 hora .....	84
Figura 3.9 Perfiles de desorción de CO <sub>2</sub> para catalizadores x%K/TiO <sub>2</sub> . Previo a todas las medidas de TPD, los catalizadores han sido calcinados a 500°C (1 hora) y tratados por 1 hora con una mezcla 10%CO <sub>2</sub> /He y purgada en He.....	85
Figura 3.10 Perfiles de desorción de CO <sub>2</sub> para catalizadores x%K/TiHT. Previo a todas las medidas de TPD, todos los catalizadores han sido calcinados a 500° C (1 hora) y tratados por 1 hora con una mezcla 10%CO <sub>2</sub> /He y purgada en He.....	86
Figura 3.11 Efecto de la carga de potasio en catalizadores soportados en x%K/TiO <sub>2</sub> . Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 1.2 g, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1, agitación= 6000 rpm, temperatura de calcinación 500° C .....	87
Figura 3.12 Efecto de la carga de potasio en catalizadores x%K/ TiHT. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 1.2 g, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite; 36:1, agitación: 6000 rpm, temperatura de calcinación: 500° C.....	88
Figura 3.13 Difractograma para los catalizadores 20%K/TiHT, calcinados a distinta temperatura .....	92
Figura 3.14 Espectros raman para el patrón de K <sub>2</sub> O, soporte comercial TiO <sub>2</sub> (Aldrich) calcinado a 500° C y soporte hidrotermal TiHT, calcinado a 500° C .....	93
Figura 3.15 Espectros raman para catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distinta temperatura.	94

Figura 3.16 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido para $\text{KNO}_3$ .....	98
Figura 3.17 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido el soporte TiHT (sin calcinar).....	99
Figura 3.18 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido para catalizador 20%K/TiHT.....	100
Figura 3.19 Espectros DRIFT para catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distintas temperaturas, luego de 1 hora de 10% $\text{CO}_2/\text{He}$ a 200° C .....	101
Figura 3.20 Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el soporte TiHT fresco (sin calcinar) y secado en aire a 110° C por 48 horas. a) 15 K magnificación, b) 40 K magnificación, c) y d) 75 K magnificación.....	106
Figura 3.21 Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 300°C, secado en aire a 110° C por 48 horas: a) 2 K magnificación, b) 15 K magnificación .....	107
Figura 3.22 Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C, secado en aire a 110° C por 48 horas: a) 2 K magnificación, b) 15 K magnificación .....	108
Figura 3.23 Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C, secado en aire a 110° C por 48 horas: a) 2 K magnificación, b), c) y d) 15 K magnificación .....	109
Figura 3.24 Curvas de actividad catalítica para la reacción de transesterificación del aceite de canola sobre catalizadores 20%K/TiHT calcinado ex -situ a: 300° C, 400° C, 500° C, 600° C, 700° C y 800° C. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 1.2 g, masa aceite de canola: 20 g, razón molar metanol: aceite= 36:1, agitación= 6000 rpm..	110

Figura 3.25 Curvas de actividad catalítica utilizando el catalizador 20% K/TiHT calcinado a 500° C. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 2%, 4%, 6%, 8% y 10% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1, agitación= 6000 rpm .....	112
Figura 3.26 Representación gráfica de las constantes de velocidad (a las tres primeras horas de reacción) y actividad catalítica respecto a la carga de álcali, para la reacción de transesterificación, utilizando el catalizador 20% K/TiHT calcinado a 500° C .....	113
Figura 3.27 Curvas de actividad para las distintas razones molares metanol: aceite estudiadas. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite = 6:1, 12:1, 36:1, 54:1, y 72:1, agitación=6000 rpm .....	114
Figura 3.28 Representación de la constante de velocidad (tomada a las dos primeras horas de reacción) y la respectiva razón molar, utilizando el catalizador 20% K/TiHT calcinado a 500°C.....	115
Figura 3.29 Curvas de actividad catalítica a distintas temperaturas de reacción. Condiciones de reacción: temperatura: 25° C, 40° C, 55° C y 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1 y agitación= 6000 rpm .....	116
Figura 3.30 Reutilización del catalizador 20% K/TiHT, recuperado en cuatro reacciones sucesivas. Lavado con etanol, secado a 100° C y posteriormente calcinado a 500° C antes de cada reacción. Condiciones de reacción: temperatura: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1 y agitación= 6000 rpm. Nota: los puntos han sido tomados a 3 horas iniciada la reacción....	118

Figura 3.31 Distribución de tamaño de poro para catalizadores de la serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C) .....	120
Figura 3.32 Difractograma de los catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C .....	121
Figura 3.33 Espectros raman para catalizadores, x%K/TiHT y soporte TiHT calcinados a 700° C .....	122
Figura 3. 34 Actividad catalítica utilizando x%K/TiHT. Condiciones reacción: temperatura de reacción: 65° C, masa aceite de canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1, temperatura de calcinación: 700° C, agitación: 6000 rpm .....	125
Figura 3.35 Difractograma de catalizadores soportados en alúminas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0) a), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BASF b) y SiO <sub>2</sub> (380) c), calcinados a 500°C .....	128
Figura 3.36 Espectros raman para catalizadores de potasio soportados en alúminas: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5- 4.5) (1), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0) (2) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.0) (3), calcinado a 500° C .....	129
Figura 3.37 Espectros raman para catalizadores de potasio soportados en sílice: SiO <sub>2</sub> (130), SiO <sub>2</sub> (200) y SiO <sub>2</sub> (380) calcinado a 500° C.....	130
Figura 3. 38 Curvas de actividad catalítica para catalizadores de la serie 5 (K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). Condiciones de reacción: temperatura: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6 % p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1 y agitación= 6000 rpm. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5) a), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0) b), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.5) c) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d).....	134
Figura 3.39 Curvas de actividad catalítica para catalizadores de la serie 6 (K/SiO <sub>2</sub> ). Condiciones de reacción: temperatura: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6 % p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite 36:1 y agitación= 6000 rpm. SiO <sub>2</sub> (130) a), SiO <sub>2</sub> (200) b) y SiO <sub>2</sub> (380) c).....	135
Figura 3.40 Estructura de una celda de K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> a) y densidades electrónicas de K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> b). 138	
Figura 3.41 Esquema de cajas para las configuraciones electrónicas de Ti y O .....	139

Figura 4.1 Mecanismo de reacción postulado para la transesterificación con metanol ..... 148

# 1. INTRODUCCION

## 1.1 Antecedentes generales

Cada vez es más común escuchar y leer artículos acerca de las consecuencias ecológicas, económicas y políticas de los combustibles fósiles, de las proyecciones futuras, del tiempo que queda para que el combustible fósil se extinga y más importante aún, de cómo el mundo se prepara para ese momento. Es así, como la Comisión Europea ha señalado como objetivo prioritario reducir la dependencia del petróleo, a través de la incorporación de otras tecnologías, tales como pilas de hidrógeno, biocombustibles etc. y disminuir las emisiones de gases contaminantes [16].

Respecto a éste tema, los países industrializados, en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) están trabajando en reducir las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero (Anexo B). Dicho acuerdo fue firmado el 11 de diciembre de 1997, en el *Protocolo de Kioto*. Pero no entró en funcionamiento hasta febrero del 2005 [1]. Este acuerdo, compromete a los países a reducir las emisiones responsables del calentamiento global (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, hidrofluorocarbonos, pentafluorocarbonos y hexafluoruro de azufre) y a reducir en al menos 5% la emisión global generada el año 1990. Todo esto, dentro del periodo 2008-2012.

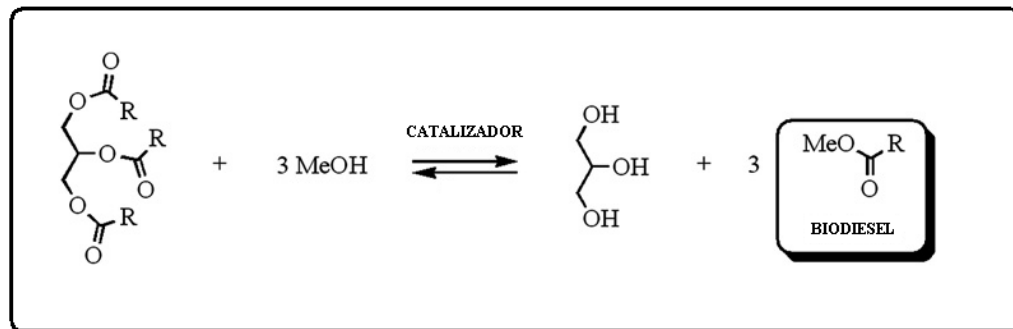
Este tratado, ha permitido que el cumplimiento de ello, incentive el uso y aplicación de energías alternativas. Por ello, los biocombustibles son la variable más clara y de mayor potencial frente al uso de diesel, gracias a su carácter renovable y menor impacto ambiental. Sin embargo, terrenos cultivables destinados a la producción de biodiesel por sobre terrenos destinados a cultivo de aceites para la alimentación, ha sido un tema controversial, que se conoce como “*econightmare*” o “*desastre ecológico*” [2], el cual menciona las consecuencias negativas que traería el uso indiscriminado terrenos cultivables para producir biodiesel.

A pesar que existen terrenos cultivables de aceites comestibles destinados a producir biodiesel, surge el interés por utilizar aceites no comestibles. India por ejemplo, tiene más de 90 especies de plantas no comestibles destinadas a generar aceites para la producción de biocombustible. En regiones de Asia, África y América del Sur, es posible

encontrar cultivos de *Jatropha*, *Pongamia*, *Karanja* y *castor* [3,6]. Además está el cultivo de algas (7) y el uso de aceites y grasas residuales [8-13].

### 1.1.1 Biodiesel

Se define como un biocombustible líquido, generado a partir de aceites vegetales y grasa animal. La ASTM, define biodiesel como: metilésteres monoalquílicos derivados de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos desde una reacción de transesterificación y que se emplea en motores diesel.



**Figura 1.1** Reacción de Transesterificación

La materia prima necesaria para producir biodiesel, son los triglicéridos, que junto a un alcohol y un catalizador, generan como productos de reacción metilésteres (biodiesel) y glicerol [4]. El biodiesel, es considerado el principal sustituto al diesel tradicional, ya sea reemplazando 100% al diesel o utilizándolo en una cierta proporción diesel: biodiesel; por ejemplo: 95% diesel y 5% biodiesel (B5), 80% diesel y 20% biodiesel (B20).

### Ventajas del biodiesel [3, 14, 15]

1. Es un recurso renovable y no tóxico.
2. Biodegradable (85% -88% en agua), disolviéndose fácilmente en la naturaleza, sin contaminar el ambiente.
3. El biodiesel permite una reducción de las emisiones nocivas a la atmosfera. Tiene un balance neutro al CO<sub>2</sub> porque se consume por fotosíntesis.
4. Bajas emisiones de SO<sub>2</sub>. Los compuestos azufrados naturalmente presentes en el diesel son los responsables de la lubricidad de los combustibles de origen fósil. Sin

embargo, los compuestos azufrados se caracterizan por ser altamente contaminantes y difíciles de descomponer, por lo que muchas veces el combustible debe disminuir su contenido de azufre de acuerdo a la regulación permitida. El uso de biodiesel en mezcla con diesel de bajo contenido de azufre permite regular la lubricidad.

5. Disminución considerable en las emisiones de hollín, CO, compuestos policíclicos aromáticos (PAH) y sus derivados, principalmente fenantreno, benzofluorfenantreno y benzopirenos.
6. Puede ser fácilmente utilizado en mezcla. Hasta 20% de biodiesel (B20) no necesita cambios en el motor.
7. Permite un buen desempeño del motor.
8. La mayor viscosidad del biodiesel (respecto al diesel), permite mejorar la lubricación dentro de la cámara de combustión del motor, disminuyendo los efectos de roce los que bajan el rendimiento del motor.
9. Seguridad de almacenamiento por un periodo superior a 6 meses, entre 7 y 10° C. Incluso en climas fríos, puede ser almacenado bajo tierra sin problemas de que cristalice.
10. 90% menos en riesgo de cáncer, según Test de Ames.

### **Desventaja del biodiesel**

1. Mayor costo de producción respecto al diesel. Sin embargo la evolución de los precios del petróleo podrían hacer del biodiesel una alternativa posible a largo plazo.
2. Las emisiones de NOx en la combustión de biodiesel son cercanas al 10%, comparado con diesel convencional. Esto se produce, debido a la alta temperatura que se genera en la cámara de combustión. Estos óxidos de nitrógeno participan en la creación de smog fotoquímico. Sin embargo, depende de las características del motor y podrían reducirse en al menos un 15% gracias a la recirculación de los gases de escape, EGR [15].
3. Problemas de fluidez a bajas temperaturas. Esto impide su uso en zonas con climas muy fríos, sin embargo pueden ser incorporados aditivos especiales.
4. Luego de 6 meses de guardado el biodiesel, requiere de antioxidantes.



5. La producción de biodiesel supone extender las zonas cultivadas, lo que implica el mayor uso de pesticidas y fertilizantes.

### 1.1.2 Biodiesel en el mundo

El informe de Global Data, empresa especializada en el análisis e investigación de mercados, señala que la producción de biodiesel pasó de 959 millones de litros en 2001 a 15760 millones en 2009, con un crecimiento anual del 41.9%. Para el 2020, se espera producir 45291 millones de litros de biodiesel, lo que representa una tasa acumulativa de crecimiento anual del 10.1% entre 2009 y 2020, notablemente inferior a la de la pasada década.

Europa ha sido el principal mercado de biodiesel el año 2009, con una cuota de producción del 49.8%, seguida por el continente americano (32.8%) y la región Asia-Pacífico (4.4%). Sin embargo, Europa ha bajado su producción desde el 2001 considerando la creciente manufactura por parte del continente Americano y la zona del Asia Pacífico.

Los cinco principales productores de biodiesel son: Estados Unidos, Argentina, Alemania, Francia y Brasil. Juntos producen el 68.4% del total del biodiesel del mundo (Anexo C). Australia es el mayor productor en la región Asia Pacífico, seguido de China e India.

En América Latina, Brasil, Argentina y Colombia son los únicos países que figuran entre los principales productores de bioetanol y biodiesel, según datos del último estudio sobre biocombustibles publicado por la CEPAL. Del 100% de producción en biocombustibles, el 82% corresponde a bioetanol y sólo el 18% a biodiesel. Brasil es el segundo mayor productor del bioetanol (33.2%) producido en el mundo, luego de Estados Unidos (54.7%) y el quinto en producir biodiesel (9.7%). Argentina, es el segundo productor mundial de biodiesel (13.1%), antecedido por Estados Unidos, que es responsable del 14.3% de la producción mundial.

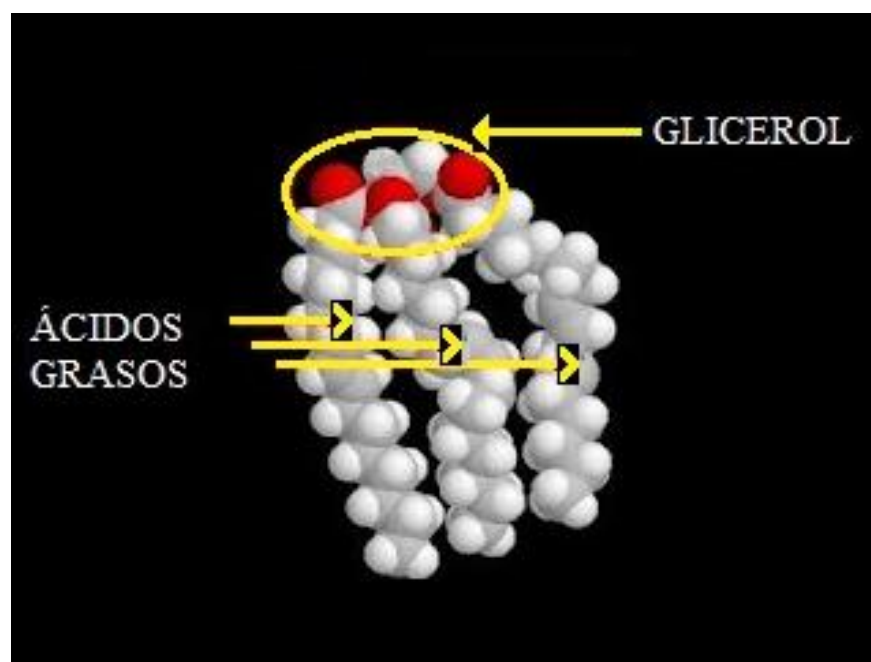
## 1.2 Materias Primas en la producción de Biodiesel

Las principales materias primas para la producción de biodiesel, se describen a continuación:

- a) ***Aceites vegetales convencionales***: son considerados aceites vegetales tradicionales, aquellos aceites destinados al consumo y uso humano. Los más utilizados son: aceite de maravilla, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco. En Europa han destacado cultivos y uso de aceite de colza y girasol [16], el aceite de soja en Estados Unidos [4], aceite de soja y castor en Brasil [4,17], el aceite de coco en Filipinas y el aceite de palma en Malasia e Indonesia [16]. Además existen los aceites alternativos, obtenidos desde especies tales como *Jatropha curcas* (Jatropha), *Pongamia pinnata* (Karanj) en India [3,6] o *Brassica carinata* y *Cynara cardunculus* en España [16].
- b) ***Grasa Animal***: éste tipo de materia prima, contiene un elevado nivel de acidez. A pesar de ello, existen reportes donde transesterifican el sebo de vaca y sebo de pato, utilizando KOH como catalizador en fase homogénea, con buenos resultados [18,19]. Otros autores comparan las propiedades del biodiesel obtenido, cuando se obtiene directamente de grasa animal y de una mezcla 50% aceite de soya, 50% grasa animal [20].
- c) ***Aceite de fritura usada***: corresponde al aceite residual comestible. Es la alternativa con más proyección para la producción de biodiesel, ya que es una materia prima barata, donde se produce combustible y se elimina un desecho como el aceite usado [21,22].
- d) ***Aceites de otras fuentes***: aceite de microalgas y aceite de producción microbiana. Ocurren por procesos microbianos capaces de generar lípidos de composición similar a la de los aceites vegetales a partir de descomposición de algas, bacterias, hongos e incluso microalgas [23,24-26].

### 1.2.1 Aceite Vegetal

Los aceites vegetales, se definen como cadenas hidrocarbonadas, conocidas como triglicéridos (o triacilglicéridos) (figura 1.2). Se caracteriza por ser un tipo de lípido, formado por una molécula de glicerol que enlaza tres moléculas de ácido graso, a la forma de carboxilato. Esta parte del triglicérido, puede contener cadenas carbonadas que varíen el largo de la cadena, y puede además estar saturada o no, en una o más posiciones. (ver tabla 1.1).



**Figura 1.2** Triglicérido y sus componentes

A continuación se presenta una tabla con los ácidos grasos saturados e insaturados que constituyen los aceites vegetales.

Acido graso	Nombre químico	Composición (xx:y)	Fórmula
Láurico	dodecanoico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	tetradecanoico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	hexadecanoico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearico	octadecanoico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Aráquico	eicosanoico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behénico	docosanoico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Licnocérico	tetracosanoico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenoico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoléico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienoico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolénico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienoico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúsico	docosenoico	22:1	$C_{32}H_{42}O_2$

**Tabla 1.1** Ácidos grasos saturados e insaturados más importantes. xx: corresponde al número de átomos de carbono, y: número de insaturaciones [15,27]

### 1.2.2 Propiedades de los aceites vegetales

Algunos aspectos a considerar en los aceites y razones por las cuales, por sí solos, no pueden ser utilizados como biocombustible son las siguientes [3]:

1. Las altas viscosidades de los aceites vegetales (ver tabla 1.2) con respecto al diesel ( $3.06\text{mm}^2/\text{S}$ ) [15], interfiere en los procesos de inyección en los motores de los vehículos.
2. La mezcla aceite-aire produce combustión incompleta provocando altas emisiones de gases.
3. Altos depósitos de carbono.
4. Alto punto de inflamación atribuido a su baja volatilidad.
5. Problemas en la boquilla de inyección y camisa del motor.
6. Tipo y grado de aceite, además de las condiciones locales.
7. El punto de niebla como escurrimiento en los aceites, son significativamente altos comparados con el diesel.

A continuación, en la tabla 1.2, se tabulan las propiedades más relevantes de los aceites vegetales.

Aceite	Viscosidad cinemática $^{38^\circ\text{C}}$ ( $\text{mm}^2/\text{S}$ )	Número de cetano	Valor calorífico (MJ/kg)	Punto de niebla( $^\circ\text{C}$ )	Punto de fluidez( $^\circ\text{C}$ )	Punto de inflamación ( $^\circ\text{C}$ )	Densidad (kg/L)
Maíz	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40.0	227	0.9095
Algodón	33.5	41.8	39.5	1.7	-15.0	234	0.9148
Maravilla	33.9	37.1	39.6	7.2	-15.0	274	0.9161
Palma	39.6	42.0	-	31.0	-	267	0.9180
Maní	39.6	41.8	39.8	12.8	-6.7	271	0.9026
Sésamo	35.5	40.2	39.3	-3.9	-9.4	260	0.9133
Linaza	27.2	34.6	39.3	1.7	-15.0	241	0.9236
Colza	37.0	37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115
Cártamo	31.3	41.3	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144
Canola[28]	35.3	56.0	45.0	-	-	-	0.8800
Diesel	3.06	50	43.8	-	-16	76	0.855

**Tabla 1.2** Propiedades de los aceites vegetales y del diesel

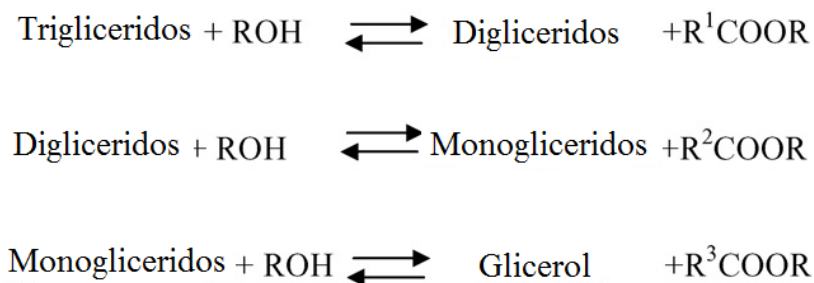
De la tabla 1.2 se enfatizan las altas viscosidades presentes en todos los aceites (entre 30- 40  $\text{mm}^2/\text{S}$ ). Esta propiedad de los aceites debe ser alterada para que pueda ser útil como remplazo parcial o total de diesel. El número de cetano es similar al diesel, puntos de inflamación sobre  $200^\circ\text{C}$  (mucho más favorable que el punto de inflamación del diesel) y poder calorífico muy cercano al diesel.

La alta viscosidad, se debe a los altos pesos moleculares y grandes cadenas presente en los triglicéridos que constituyen los aceites; esta alta viscosidad puede ser alterada haciendo modificaciones químicas al aceite. Aquella modificación química necesaria para que los aceites vegetales puedan ser utilizados en la fabricación de biodiesel, corresponde a la reacción de transesterificación.

### 1.3 Reacción de Transesterificación

La reacción de transesterificación (figura 1.1) también es conocida como alcoholólisis. Consiste en una reacción reversible, entre triglicéridos y un alcohol en presencia de un catalizador (que puede ser ácido o básico) para formar ésteres y glicerol. Es un proceso similar a la hidrólisis, pero en vez de utilizar agua se utiliza un alcohol, logrando reducir la viscosidad de los triglicéridos.

La transesterificación ocurre en tres etapas, las cuales se describen en la figura 1.3.



**Figura 1.3** Etapas involucradas en la reacción de transesterificación

El primer paso para convertir los triglicéridos en biodiesel consiste en transformar triglicéridos a diglicéridos, luego estos diglicéridos pasan a monoglicéridos y finalmente estos monoglicéridos forman los productos de reacción que son los metilésteres y glicerol [3, 21, 29]. En cada etapa de reacción, una molécula de metiléster se libera por cada glicérido formado. El glicerol es un subproducto de la reacción y tiene interés comercial en la producción de cosméticos, medicamentos, pinturas y como explosivo, entre otras aplicaciones.

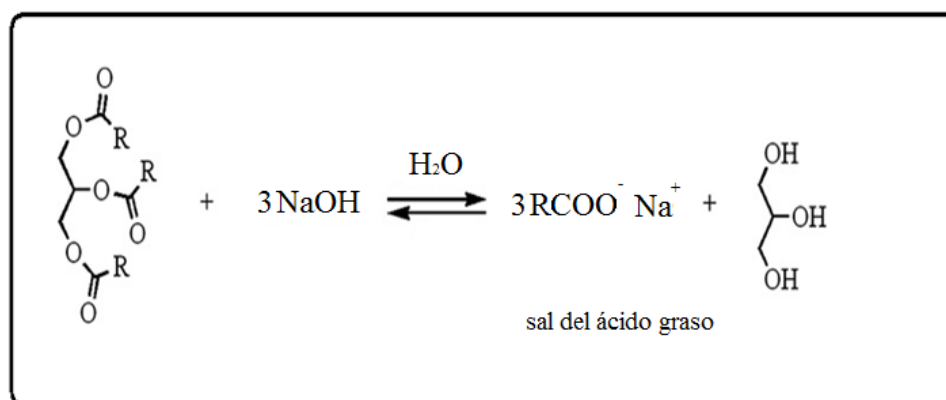
Ya se ha mencionado la gran variedad de materia prima para producir biodiesel.

Dependiendo de su origen, pueden ocurrir algunas reacciones que deben ser evitadas para no afectar la calidad del biodiesel que se obtiene.

### 1.3.1 Reacciones no deseadas en la transesterificación

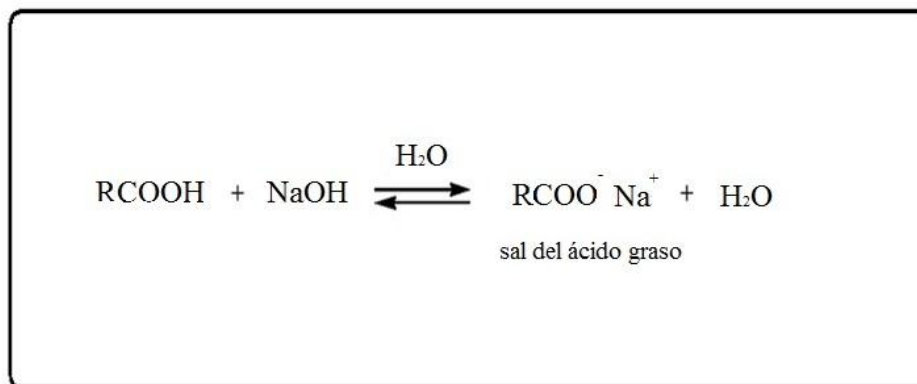
Es importante considerar que los aceites vegetales no refinados y la grasa animal en la mayoría de los casos contienen ácidos grasos libres, fosfolípidos, esteroides, agua, odorantes y otras impurezas [14]. Incluso los aceites que sí han sido refinados y grasas tratadas, pueden contener pequeñas cantidades de ácidos grasos libres (FFA) y agua, los cuales afectan la transesterificación y la separación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) y glicerol. La principal reacción indeseada en la producción de biodiesel es sin duda, la reacción de saponificación y reacción de neutralización.

En la saponificación, el triglicérido reacciona con el hidróxido alcalino en presencia de agua, como se presenta en la figura 1.4. Por tanto, se debe tener cuidado con la temperatura de trabajo, cantidad de catalizador y siempre utilizar aceites y solventes anhidros para evitar cualquier tipo de reacción indeseada. Por este motivo, se debe eliminar el agua que pueda traer el aceite o cualquier otra materia prima antes de la transesterificación.



**Figura 1.4** Reacción de saponificación

Además, si la materia prima, contiene ácidos grasos libres (presentes como impurezas, que incrementan el nivel de acidez del aceite), también podría producirse una reacción indeseada. Los FFA en presencia de hidróxido alcalino se neutralizan y forman jabones, tal como se describe en la figura 1.5.



**Figura 1.5** Reacción de neutralización de ácidos grasos libres

**Alcohol:** Los principales alcoholes utilizados en este tipo de reacción, son metanol y etanol [30,31], especialmente metanol debido a la mayor polaridad y corta cadena alifática [5, 14, 32]. Sin embargo el etanol, es un alcohol bastante favorecido considerando que es un derivado de la agricultura menos ofensivo al medio ambiente que el metanol, sin embargo, los rendimientos de la reacción son bajos, ya que influye el agua presente en éste alcohol, por lo que los resguardos a tomar, será aún más drástico, respecto a aceites y catalizador de alta pureza [27,33]. A pesar de que la gran mayoría de los trabajos publicados, hacen uso de este tipo de alcoholes, también es posible utilizar propanol, isopropanol, butanol y pentanol [34]. Sin embargo estos son mucho más sensibles a la contaminación con agua, poseen bajos rendimientos y por ello, son descartados para su uso.

**Catalizador:** el catalizador utilizado en la producción de biodiesel es importante. Dependiendo de la materia prima disponible, alguno puede ser ventajoso, respecto a otro. Los catalizadores utilizados, son variados y una buena clasificación puede ser la que se presenta a continuación:

- a) Catalizadores básicos: NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub>
- b) Catalizadores ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl
- c) Catalizadores enzimáticos: lipasas
- d) Catalizadores heterogéneos: catalizadores con propiedades básicas y/o ácidas

El proceso más utilizado hasta el momento efectivo y práctico, es el que emplea catalizadores alcalinos en fase homogénea [14]. Sin embargo, si el aceite tiene un alto

contenido de FFA, la catálisis alcalina no es apropiada debido a que los hidróxidos reaccionan con los ácidos grasos formando jabones (ver figura 1.4 y 1.5). En este caso, se requiere de un pretratamiento con un catalizador ácido, o bien, un sistema catalítico bifuncional, que permita, por un lado esterificar los FFA, con un catalizador ácido y luego transesterificar, con un catalizador de características básicas.

## 1.4 Tipos de Transesterificación

### 1.4.1 Transesterificación Ácida Homogénea

Los catalizadores ácidos se utilizan para la esterificación de ácidos grasos libres, convirtiéndolos directamente en ésteres, o bien, para la transesterificación de triglicéridos no refinados. Cuando la materia prima posee un alto contenido de ácidos grasos libres, se recomienda la esterificación ácida como primera parte del proceso. Luego de ello es factible poder realizar la transesterificación básica. También es posible hacer la transesterificación ácida directamente, sin embargo, esta reacción suele ser más lenta y requiere de condiciones de reacción extremas, comparado con la transesterificación básica [63,79, 80].

Los catalizadores ácidos homogéneos más utilizados son  $H_2SO_4$  y  $HCl$ . Es así como Al-Widyan et al. [81] han trabajado en la transesterificación del aceite de palma con los ácidos antes mencionados, en concentraciones entre 1.5 M y 2.25 M.

Existen estudios recientes que utilizan como catalizador el ácido sulfónico obteniendo, 94% de metilésteres en condiciones más drásticas de reacción (170° C de temperatura y 4 horas de reacción) [82].

### 1.4.2 Transesterificación Básica Homogénea

Los principales catalizadores aplicados a la producción de biodiesel se basan en:  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $NaOCH_3$ ,  $NaOCH_2CH_3$  y carbonatos [3-5, 15,27]. La ventaja de éste tipo de transesterificación, respecto a la transesterificación ácida es que es mucho más rápida. Por este motivo, es el método comercialmente utilizado.

Los aspectos a considerar son: tipo de catalizador (si es básico o ácido), tipo de alcohol y calidad de materia prima. Existen otros factores no menos importantes, tales



como: razón molar alcohol: aceite vegetal, temperatura de reacción, pureza de los reactantes (principalmente libre de agua), que deben ser considerados parámetros fundamentales a la hora de favorecer la producción de biodiesel.

Algunos autores hacen principal alcance a la razón molar alcohol: aceite, ya que tiene una importante influencia en la reacción de transesterificación [4]. Si bien, un exceso de alcohol favorece la formación de productos, una excesiva cantidad de alcohol impediría una óptima recuperación de glicerol, ya que aumenta la solubilidad de éste. Por tanto, la razón molar óptima entre alcohol y aceite vegetal, dependerá de cada sistema catalítico.

Utilizando aceite de canola como materia prima en una mezcla metanol: etanol, 3:3 se logra 100% de conversión del aceite hacia biodiesel [35]. Otros autores, como Nouredini et al. [36] utilizan el destilado de aceite de maíz como materia prima, llegando a 100% de conversión a los 90 minutos de reacción. En la gran mayoría de los casos, se logra 100% biodiesel a los 60 minutos (en promedio) [17-19, 37-39,40-56].

#### 1.4.3 Transesterificación Enzimática

Los estudios de transesterificación enzimática, se basan principalmente en la optimización de condiciones de reacción: pH, solvente, temperatura. El propósito, encontrar las condiciones óptimas para una posible aplicación industrial.

Las principales ventajas de la catálisis enzimática es que no se forman jabones, esterifica ácidos grasos in situ y la purificación del sistema es sencilla. Sin embargo posee desventajas que la hacen ser una alternativa poco atractiva: elevado exceso de metanol, velocidad de reacción lenta y elevadas condiciones de presión y temperatura [16].

Las enzimas utilizadas en este tipo de transesterificación, se denominan lipasas. Reportes indican la transesterificación de aceite de soya, utilizando una lipasa denominada *Candida Antartica* (*Novozym 435*). El proceso consiste básicamente en la adición pausada de metanol para evitar que la enzima se desactive durante la transesterificación, lográndose 95% de metilésteres a las 48 horas de reacción [88]. Utilizando ter-butanol y una lipasa denominada *Enterobacter aerogenes* en la transesterificación del aceite de jatropha, se obtiene 94% de biodiesel [89]. Otros autores han trabajado con una gran variedad de ésteres y poliésteres biodegradables, utilizando como biocatalizador distintas lipasas [90].

La transesterificación del aceite de maravilla, aceite de pescado y grasa a través de etanolisis también ha sido reportada, obteniendo en cada caso porcentajes de etilésteres no superiores al 80% utilizando *M.Miehei*, *Candida Antartica* y *Pseudomonas cepacia* , respectivamente [5].

Obtener biodiesel desde enzimas no es un mercado económicamente competitivo, si bien posee ventajas, el costo asociado a los cuidados de trabajar con enzimas y la inmovilización de ellas en algún soporte inerte, aún está en desarrollo.

#### 1.4.4 Transesterificación Supercrítica

Cuando un fluido o gas es sometido a temperaturas y presiones que exceden su punto crítico aparecen una serie de propiedades inusuales. No existe una diferencia entre la fase líquida y vapor, existiendo una sola fase de fluido. Además, los solventes que poseen grupos hidroxilos, como agua o alcoholes adquieren la propiedad de ser superácidos. Por tanto, este tipo de transesterificación puede ser utilizado además para esterificar los FFA [91].

Pensando en los costos de instalación y de operación a nivel industrial involucrados en éste tipo de transesterificación, estos son mayores, principalmente debido a las drásticas condiciones de reacción.

Existe un reporte donde las condiciones de síntesis de biodiesel, ha sido temperaturas entre 200° C- 400° C, presión de 200 bar y alta razón molar metanol (o etanol): aceite, obteniendo 100% de biodiesel a los 40 minutos de reacción [92]. Otro estudio, reporta conversiones de 85% para metilésteres en la transesterificación del aceite de soja luego de 10 horas de reacción a 235° C a 6.2 bar y razón molar metanol: aceite de 21:1 [93].

Bajo condiciones supercríticas, la transesterificación del aceite de colza a 350° C, 45 MPa de presión, 240 segundos de reacción y una razón molar alcohol: aceite de 42:1, logra buenas conversiones [94]. Otro estudio correspondiente también a metanol supercrítico a 360° C, 22 MPa llega a 80% de metilésteres a poco tiempo de comenzada la reacción [95]. Estudios que utilizan aceite de canola como fuente de triglicéridos, logran entre un 66% y 100% de metilésteres [96]. Demirbas también ha reportado estudios

referentes a estos sistemas supercríticos logrando resultados satisfactorios y similares a los otros estudios [21, 33, 97].

Otra variable a este tipo de transesterificación, es el uso de CO<sub>2</sub> supercrítico, como alternativa al empleo de metanol. Sin embargo, aún las conversiones hacia biodiesel, no superan el 70% luego de 5 horas de reacción [91].

La gran ventaja del método es que los ácidos grasos libre pueden ser esterificados simultáneamente en el solvente supercrítico, además los tiempos de reacción son bastante cortos, sin embargo se requiere de elevadas temperaturas y presiones, lo cual conduce a un costo energético elevado.

#### 1.4.5 Pirólisis o Craqueo térmico de grasas

Pirolisar consiste en degradar térmicamente cualquier material que posea triglicéridos (aceites vegetales, grasa animal, ácidos grasos), con temperaturas superiores a 450° C y en ausencia de aire u oxígeno.

Utilizar como catalizador óxido de silicio o de aluminio en la pirolisis de grasas, hace posible la obtención de combustibles químicamente similares al diesel [4, 14, 27]. Sin embargo, el hecho de remover el oxígeno del sistema, lo hace ser un método bastante más costoso que el actualmente utilizado a nivel industrial (transesterificación básica homogénea).

Los primeros intentos de pirolizar aceites vegetales para convertirlos en combustibles datan de la Primera Guerra Mundial, sin embargo el primer intento por craquear aceites vegetales fue recién el año 1993, utilizando aceite de palma como materia prima y los mismos catalizadores usados en el craqueo de petróleo (SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 450° C. Los productos fueron gases, líquidos y sólidos de bajo peso molecular [98]. La fase orgánica condensable fue fraccionada, produciendo biogasolina y biodiesel. Otros estudios se refieren al aceite de colza pirolizado entre 500° C y 850° C en ambiente de nitrógeno, alcanza 66% de hidrocarburos livianos (C1-C4).

La pirolisis es una manera de obtener combustible químicamente similar al diesel, pero el hecho de que sea un proceso ausente de O<sub>2</sub> y aire, lo convierte en un proceso

costoso. Además, se descartan los beneficios medio ambientales que tiene un combustible cuando está oxigenado (permitir una combustión completa y menor emisión de gases contaminantes).

#### 1.4.6 Ultrasonido y Microondas

El ultrasonido, es un proceso de propagación y compresión de ondas en un rango de frecuencias sobre el oído humano. Ha sido empleado por tiempo en la síntesis de materiales nanoestructurados y hoy se aplica a procesos relacionados a biomasa, terapias sono-dinámicas (tratamiento del cáncer) [99], degradación sono-química de agentes contaminantes peligrosos [88], entre otras aplicaciones.

La influencia del ultrasonido en la transesterificación puede ser considerada una innovación al proceso tradicional. Permite la formación de una muy fina emulsión entre el aceite y el alcohol (debido a las microturbulencias producidas), generando un enorme área interfacial, la cual acelera la velocidad de transesterificación. La aceleración de la velocidad de reacción es tal, que por ejemplo, una reacción que en fase homogénea toma 1 hora en lograr 100% de biodiesel, con este tipo de tecnología puede alcanzarlo en 20 minutos. Hasta la fecha, los reportes tratan de: esterificación de ácidos grasos (95% de biodiesel a los 20 minutos de reacción, 24 kHz) [88,100], y transesterificación en fase homogénea (sobre 93% a los 30 minutos de reacción, 30 kHz y 20 kHz, respectivamente) [101,102].

#### 1.4.7 Transesterificación Ácida Heterogénea

Se destacan catalizadores conocidos como sólidos súper ácidos tales como: zirconia alúmina tungsteno (WZA) [83], zirconia alúmina sulfatada (SZA), óxido de titanio sulfatado, u óxido de estaño sulfatado [63, 84, 85]. Estos catalizadores presentan buenos resultados de actividad catalítica cuando se requiere de esterificación y transesterificación simultánea. De estos, el que proporciona mejores resultados en cuanto a actividad catalítica es el catalizador WZA, alcanzando conversiones superiores al 90% a temperaturas cercanas a 250° C a las 20 horas de reacción.

Además existe reporte del uso de titania zirconia, zirconia sulfatada y tungsteno zirconia, cuyas actividades catalíticas han sido medidas en etanol. Donde se destaca la rápida velocidad con la que ocurre la esterificación por sobre la transesterificación [86].

Las resinas de intercambio iónico también se utilizan como catalizadores en reacciones de transesterificación (Nafion NR-50, Amberlyst -15, mordenita) . Una de las principales ventajas que presentan, es que pueden ser fácilmente reutilizadas en reactores tipo batch sin pérdida de actividad del catalizador [72]. Kaita et al. [87] sintetizan y patentan un catalizador en base aluminio fosfato(Al-P), el cual utilizan en la transesterificación de aceite de kernel.

Todos estos autores resaltan la estabilidad térmica y buena actividad catalítica, sin embargo, requieren de condiciones de reacción bastante más drásticas comparado con otros sistemas utilizados en reacciones de transesterificación.

#### 1.4.8 Transesterificación Básica Heterogénea

El uso de catalizadores en estado sólido con características básicas, es un área de estudio recientemente puesta en marcha debido a la práctica y fácil separación del catalizador heterogéneo desde los productos de reacción, permitiéndoles ser útiles a nivel industrial.

Los materiales básicos utilizados para producir biodiesel a escala de laboratorio son variados. Los catalizadores básicos heterogéneos reportados para la producción de biodiesel son: MgO, hidrotalcitas [57-59], zeolitas [60], Cs-MCM-41 y Cs-sepiolita [61], montmorillonita KSF [62], óxidos metálicos de metales alcalinotérreos como CaO [63- 69] y dolomita [70].

Suppes et al. [71] obtienen conversiones superiores al 95% (referidas a etilésteres), utilizando carbonato de calcio como catalizador básico a 260° C en la transesterificación del aceite de soja. Otros, basan sus estudios en la incorporación de KOH en zeolita NaX, logrando 86% de conversión del aceite de soja a sus respectivos metilésteres [60]. Está también el reporte de titanosilicatos microporosos, ETS-10 (con Na y K) como catalizador en la transesterificación de triacetin [72].

El  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , también ha sido reportado como catalizador másico aplicado a la transesterificación, en este estudio, se utiliza como materia prima: aceite de soja y se logra 95% de metilésteres [76].

Existen reportes que basan sus estudios en óxidos de calcio:  $\text{Ca/TiO}_3$ ,  $\text{Ca/MnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaZrO}_3$  y  $\text{CaO-CeO}_2$ , publicando actividades cercanas al 90%. Sin embargo, estos catalizadores requieren de condiciones drásticas de calcinación y tiempo de reacción elevados [78].

La gama de catalizadores heterogéneos soportados implica uso de  $\text{CaO}$  (14%wt.) soportado en sílicas mesoporosas del tipo SBA-15 o MCM-41 para la transesterificación del aceite de maravilla, logrando 95% de conversión a metiléster a las 5 horas de reacción y 65% de conversión para la transesterificación del aceite de castor [69].

Además, se reporta el uso de distintos soportes utilizando como fase activa grandes cantidades de metales alcalino térreos, principalmente: Na y K. Es así como Xie et al. [73,74] prueban  $\gamma$ -alúmina como soporte, con dos precursores metálicos, logrando 80% de biodiesel para el catalizador que utiliza 35%  $\text{K/Al}_2\text{O}_3$  y logrando 96% de biodiesel, al utilizar 35%  $\text{KI/Al}_2\text{O}_3$ . Vyas et al. [6] utilizan el catalizador 35%  $\text{K/Al}_2\text{O}_3$  en la transesterificación del aceite de jatropha logrando conversiones cercanas al 70% a las 6 horas de reacción.

Existe reporte de catalizadores soportados. Se utiliza una carga de alcalinotérreo 14% wt.:  $\text{Mg/ZrO}_2$ ,  $\text{Sr/ ZrO}_2$ ,  $\text{Ba/ZrO}_2$  y  $\text{Ca/ZrO}_2$ , aplicados a la transesterificación de aceites residuales, siendo el mejor catalizador de esta serie:  $\text{Sr/ ZrO}_2$ , donde los autores atribuyen este buen resultado de actividad a la capacidad de hacer la esterificación de los FFA y también la transesterificación [75].

Un estudio publicado el año 2009, compara dos catalizadores preparados con  $\text{KOH}$  como precursor metálico, pero con distinto soporte (alúmina y zeolita,  $\text{NaY}$ ); concluyendo que cada sistema catalítico es único y tiene sus propias condiciones de reacción. Por un lado el primero de ellos requiere 2 horas de reacción, 25% en peso de metal, razón molar alcohol: aceite, 15:1,  $60^\circ\text{C}$  y 3 gramos de catalizador, para lograr 91.7% de biodiesel, mientras que para el catalizador de  $\text{K/NaY}$  se requieren 3 horas de

reacción, 10% en peso de carga de potasio, razón molar alcohol aceite, 15:1, 60° C de temperatura y 6 gramos de catalizador para alcanzar el mismo porcentaje de biodiesel [77].

## **1.5 Investigación propuesta**

Considerando las ventajas de los sistemas catalíticos heterogéneos respecto a los homogéneos, facilidad de recuperación desde el sistema de reacción, fácil manejo en sistemas industriales y que se obtienen productos de mayor pureza se propone en la presente tesis estudiar catalizadores heterogéneos donde se utilice grandes cantidades de un metal alcalino altamente reportado en bibliografía, como es el caso del potasio. La novedad de esta tesis respecto de los estudios reportados en literatura se basa en utilizar potasio depositado en soportes de distinta naturaleza físico química:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , obteniendo así catalizadores heterogéneos aplicados a la producción de biodiesel con actividades catalíticas reproducibles. Importante es estudiar el efecto que tiene el incorporar grandes cantidades de álcali en el área de estos catalizadores además de las propiedades ácido-base de los mismos. Se plantea además desarrollar catalizadores robustos que posean alta actividad y que no requieran tratamientos costosos de acondicionamiento antes de la reacción.

Los soportes a utilizar en esta tesis son soportes comerciales, además de un soporte sintetizado en nuestro grupo de trabajo, el cual arrojó importantes resultados que serán analizados en la presente tesis.

## **1.6 Objetivos**

### **1.6.1 Objetivo General**

En la presente tesis se plantea como objetivo general, el estudiar el efecto de la basicidad y el área superficial de catalizadores aplicados a la transesterificación de aceites vegetales.

A fin cumplir con el objetivo general de esta tesis, se plantean los siguientes objetivos específicos, cada uno de los cuales se estudia en detalle más adelante.

## 1.6.2 Objetivos específicos

- 1) Preparación de catalizadores heterogéneos de potasio soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , con distinta área superficial.
- 2) Estudiar la actividad de estos catalizadores en la transesterificación de aceites vegetales.
- 3) Caracterización del catalizador, con el propósito de relacionar estos datos con el comportamiento que sigue el catalizador durante la reacción de transesterificación.
- 4) Estudiar variables de reacción como: razón molar metanol: aceite, temperatura, masa de catalizador

## 1.7 Referencias Bibliográficas

1. [http://es.wikipedia.org/wiki/Protocolo\\_de\\_Kioto\\_sobre\\_el\\_cambio\\_clim%C3%A1tico#Despu.C3.A9s\\_de\\_Kioto](http://es.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Kioto_sobre_el_cambio_clim%C3%A1tico#Despu.C3.A9s_de_Kioto)
2. S.Cockerill, C.Martin, *Biotechnology for Biofuels* 1 (2008) 1-6.
3. A. Murugesan, C. Umarani, T.R. Chinnusamy, M. Krishnan, R. Subramanian, N. Neduzchzhain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 825-834.
4. K. Narasimharao, A. Lee, K. Wilson, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 1 (2007) 19-30.
5. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001) 405-416.
6. A.P. Vyas, N. Subrahmanyam, P.A. Patel. *Fuel* 88 (2009) 625-628.
7. P.A.Z.Suarez, A.L.F.Santos, J.P.Rodrigues, M.B.Alves, *Quim. Nova* 32 (2009) 768-775.
8. A.Brito, M.E.Borges, M.Garín. A.Hernández, *Energy and Fuels* 23 (2009) 2952-2958.



9. M.Hang, W.Yi, Q.Wu, Y.Liu, Y.Hong, D.Wang, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2308-2310.
10. Z.J.Predojevic, *Fuel* 87 (2008) 3522-3528.
11. P.Patil, S.Deng, J.I.Rhodes, P.J.Lammers, *Fuel* 89 (2010) 360-364.
12. B.Fu, L.Gao, L.Niu, R.Wei, G.Xiao, *Energy and Fuels* 23 (2009) 569-572.
13. K.Jacobson, R. Gopinath, L.Ch. Meher, A.K.Dalay, *Appl. Catal. B: Environmental* 85 (2008) 86-91.
14. F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.
15. A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, N. Neduzchezhain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 653-662.
16. [www.madrimasd.org](http://www.madrimasd.org)
17. M.C.G. Albuquerque, Y.L. Machado, A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, L.R. Firmiano, E.J.S. Parente Jr. *Renewable Energy* 34 (2009) 857-859.
18. M.E. Da Cunha, L.C. Krause, M.S.A. Moraes, C.S. Faccini, R.A. Jacques, S.R. Almeida, M.R.A. Rodrigues, E.B. Caramão, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 570-575.
19. K.H. Chung, J. Kim, K.-Y. Lee, *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 155-158.
20. M.N. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernández, F.N. Oliva, L. Canoira, *Energy & Fuels* 23 (2009) 121-129.
21. A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 923-927.
22. D.Y.C. Leung, Y. Guo, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 883-890.
23. X. Meng, J. Yang, X. Xu, L. Zhang, Q. Nie, M. Xian, *Renewable Energy* 34 (2009) 1-5.

24. National Algal Biofuels Technology Roadmap. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program. U.S. DOE 2010.
25. Y.Chisti. *Biotechnology Advances* 25 (2007) 294–306.
26. S.Bastianoni, F. Coppola, E.Tiezzi, A. Colacevich, F. Borghini, S. Focardi, *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 619 – 628.
27. P.Castro, J.Coello, L.Castillo-Lima, *Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú, ISBN N° 978-9972-47-139-0.*
28. D.Y.C.Leung, X.Wu, M.K.H.Leung, *Applied Energy* 87 (2010) 1083-1095.
29. R.S. Karinen, A.O.I. Krause, *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 128-133.
30. V.B. Veljkovic, O.S. Stamenkovic, Z.B. Todorovic, M.L. Lazic, D.U. Skala, *Fuel* 90 (2011) 3141-3155.
31. G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213-223.
32. Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, *Fuel* 87 (2008) 2355-2373.
33. A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 2349-2356.
34. J.M.Marchetti, V.U. Miguel, A.F.Errazu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2011) 1300-1311.
35. M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2027-2033.
36. H. Nouredini, S. Bandlamudi, E. Guthrie, *Journal of the American Oil Chemistry Society* 86 (2009) 83-91.
37. M. Gürü, B.D. Artukoglu, A. Keskin, A. Koca, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 498-502.
38. A.N. Phan, T.M. Phan, *Fuel* 87 (2008) 3490-3496.

39. D.Y.C. Leung, Y. Guo, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 883-890.
40. I. Sarantopoulos, F. Che, T. Tsoutsos, V. Bakirtzoglou, W. Azangue, D. Bienvenue, F.M. Ndipen, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 34 (2009) 55-58.
41. L. Lin, D. Ying, S. Chaitep, S. Vittayapadung, *Applied Energy* 86 (2009) 681-688
42. J. Qian, F. Wang, S. Liu, Z. Yun, *Bioresource Technology* 99 (2008) 9009-9012.
43. F. Hougen, V. Bodo, *Journal of the American Oil Chemistry Society* 50 (1973) 230-234.
44. N. Siatis, A. Kimbaris, C. Pappas, P. Tarantilis, M. Polissiou, *Journal of the American Oil Chemistry Society* 83 (2006) 53-57.
45. P.V. Bhale, N.V. Deshpande, S.B. Thombre, *Renewable Energy* 34 (2009) 794-800.
46. J. Qian, Z. Yun, *Energy and Fuels* 23 (2009) 507-512.
47. M.J. Ramos, C.M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez, Á. Pérez, *Bioresource Technology* 100 (2009) 261-268.
48. C. Kaya, C. Hamamci, A. Baysal, O. Akba, S. Erdogan, A. Saydut, *Renewable Energy* 34 (2009) 1257-1260.
49. F.X. Yang, Y.Q. Su, X.H. Li, Q. Zhang, R.C. Sun, *Industrial Crops and Products* 29 (2009) 622-628.
50. A. Fröhlich, B. Rice, *Journal of the American Oil Chemistry Society* 86 (2009) 269-275.
51. G. Guan, N. Sakurai, K. Kusakabe, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 302-306.
52. H.N. Bhatti, M.A. Hanif, M. Qasim, A.Rehman, *Fuel* 87 (2008) 2961-2966.

53. L.S. Oliveira, A.S. Franca, R.R.S. Camargos, V.P. Ferraz, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3244-3250.
54. T. Eevera, K. Rajendran, S. Saradha, *Renewable Energy* 34 (2009) 762-765.
55. H. Nouredini, D. Zhu, *Journal of the American Oil Chemistry Society* 74 (1997) 1457-1463.
56. W. Diaz-Felix, M.R. Riley, W. Zimmt, M. Kazz, *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 558-563.
57. W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 24-32.
58. N. Barakos, S. Pasiyas, N. Papayannakos, *Bioresource Technology* 99 (2008) 5037-5042.
59. M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy & Fuels* 22 (2008) 207-217.
60. W. Xie, X. Huang, H. Li, *Bioresource Technology* 98 (2007) 936-939.
61. A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *Journal of Catalysis* 173 (1998) 315-321.
62. J. Kansedo, K.T. Lee, S. Bhatia, *Biomass and Bioenergy* 33 (2009) 271-276.
63. A.A.Refaat, *Int.J. Environ. Sci. Tech.* 8 (2011) 203-221.
64. S. Yan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 163-179.
65. Z. Wei, C. Xu, B. Li, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2883-2885.
66. X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel* 87 (2008) 216-221.
67. M. Kouzu, S.Y. Yamanaka, J.S. Hidaka, M. Tsunomori, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 94-99.

68. S.Yan, M. Kim, S. Mohan, S. O. Salley, K.Y. S. Ng, *Applied Catalysis A: General* 373 (2010) 104-111.
69. M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 35-43.
70. O.Ilgen, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 452–455.
71. G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213-223.
72. D.E. López, J.J.G. Goodwin, D.A. Bruce, E. Lotero, *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 97-105.
73. W. Xie, H. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 1-9.
74. W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67-74.
75. W.N.N. W Omar, N. A. S. Amin, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2397–2405.
76. S. Nakagaki, A. Bail, V.C.d. Santos, V.H.R.d. Souza, H. Vrubel, F.S. Nunes, L.P. Ramos, *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 267-274.
77. K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In, *Renewable Energy* 34 (2009) 1145-1150.
78. A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439-3443.
79. Canakci M, Gerpen JV. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE* 42 (1999) 1203–1210.
80. E. Lotero, Y. Liu, Dora E. Lopez, K.Suwannakarn, D.A. Bruce, J. G. Goodwin Jr, *Ing. Eng. Chem. Resource* 44 (2005) 5353-5363.

81. M.I. Al-Widyan, A.O. Al-Shyoukh, *Bioresource Technology* 85 (2002) 253-256.
82. M. Han, W. Yi, Q. Wu, Y. Liu, Y. Hong, D. Wang, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2308-2310.
83. P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Catalysis Communication* 10 (2009) 1079-1084.
84. D.E. López, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin Jr, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 43-50.
85. K. Suwannakarn, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr, C. Lu, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 279-286.
86. D.E. López, J.G. Goodwin Jr, D.A. Bruce, S.Furuta, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 76–83.
87. T.M. J.Kaita, N.Fukuoda, Y.Hattori, U.S Patent 6407269, 2002.
88. N.A.Adeyemi, A.K.M.Mohiuddin, A.T.Jameel, *International Energy Journal* 12 (2011) 15-28.
89. M. Kaieda, Samukawa, T., Matsumoto,T., Ban,K., Kondo.A., Shimada, Y., Noda, H., Ohtsuka, K., Izumoto,E., Fukuda, H., *Journal of Bio-sci.Bioeng.* 88 (1999) 627-631.
90. Y. Linko, M. Lämsä, X. Wu, Uosukainen, W. Sappälä, J. Linko, *Journal of Biotechnology* 66 (1998) 41-50.
91. Y.C.Sharma, B.Singh, J.Korstad, *Fuel* 90 (2011) 1309-1324.
92. G.Madras, C.Kolluru, R.Kumar, *Fuel* 83 (2004) 2029-2033
93. M. Diasakou, A. Louloudi, N. Papayannakos, *Fuel* 77 (1998) 1297-1302.
94. S. Saka, D. Kusdiana, *Fuel* 80 (2001) 225-231.
95. K.T. Tan, K.T.Lee, A.R.Mohamed, *J.Supercrit. Fluids* 53 (2010) 88-91.
96. S.Lee, D.Posarac, N.Ellis, *Fuel* 91 (2012) 229–237.

97. A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 44 (2003) 2093-2109.
98. A. Demirbas, *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. ISBN 978-1-84628-994-1, 1st Edition, 2008, X, 208 p. 63 illus.
99. I.Rosenthal, J.Z.Sostaric, P.Riesz, *Ultrason. Sonochem.* 6 (2004) 349-363.
100. A. Kalva, T.Sivasankar, V. S. Moholkar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 534–544.
101. A.P.Vyas, J.L.Verma, N.Subrahmanyam, *Adv.Chem.Eng. Science* 1 (2011) 45-50.
102. R. Abedini, S.M. Mousavi, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 18 (2012) 115–127.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se describe la técnica de preparación de los catalizadores, nomenclatura asignada a ellos y una descripción acotada de cada una de las técnicas de caracterización aplicadas a los catalizadores estudiados.

### 2.1 Soportes

Los soportes utilizados son principalmente de tipo comercial:

Soportes			
TiO <sub>2</sub>	TiHT	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>

**Tabla 2.1** Soportes utilizados en la transesterificación del aceite de canola

**TiO<sub>2</sub>**: Óxido de titanio VI, anatasa, nanopolvo, <25 nm, 99.7%, Aldrich.

**TiHT**: preparado a través de un método hidrotermal [5,6], descrito a continuación:

Método Hidrotermal: Cantidades de óxido de titanio entre 2 y 2.5 gramos, se agregan a un reactor de teflón (el cuál van en el interior de un reactor de acero tipo batch) junto a una solución 10 M de NaOH, dejándose en estufa a 110° C por 24 horas. Luego se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra la solución y se lava con agua destilada. A continuación se deja el sólido en una solución 0.1 M de HNO<sub>3</sub>, por 24 horas.

Posterior a ello, se lava nuevamente con agua destilada y se deja secar al ambiente en placa- petri por 24 horas. El material es secado en estufa por 24 horas a 110° C, para luego enfriar hasta temperatura ambiente.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: alúmina comercial Merck con distintas propiedades acido-base; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.5-4.5): corresponde a alúmina comercial con rango de pH: 3.5-4.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.0) : corresponde a alúmina comercial con pH: 7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5-9.0): corresponde a alúmina comercial con rango de pH: 8.5-9.5 y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: corresponde a alúmina comercial de alta área superficial (S<sub>BET</sub>= 200m<sup>2</sup>/g)



**SiO<sub>2</sub>**: sílice comercial Aerosil de distinta área superficial; SiO<sub>2</sub> (130): corresponde a un soporte con 130 m<sup>2</sup>/g, SiO<sub>2</sub> (200): corresponde a un soporte con 200 m<sup>2</sup>/g y SiO<sub>2</sub> (380): corresponde a un soporte con 380 m<sup>2</sup>/g.

## 2.2 Preparación Catalizadores

La preparación de todos los catalizadores utilizados en la presente tesis doctoral, se realizan utilizando el Método de Impregnación Húmeda, descrito a continuación:

1. Pesar cantidades determinadas de precursor metálico y soporte, para obtener un catalizador con un porcentaje en peso de metal que se desee. (Ver Anexo D).
2. En un vaso precipitado se agrega la cantidad de sal precursora calculada. A éste, se agrega una cantidad de agua destilada suficiente para disolver completamente el precursor.
3. Luego, se agrega la cantidad de soporte calculada al precursor que está en solución y se agita con ayuda de una varilla de vidrio por 20 minutos.
4. Se coloca el vaso precipitado con la mezcla sobre una placa calefactora a aproximadamente 50° C; manteniendo la agitación hasta que quede un polvo homogéneo.
5. Luego, se deja en estufa a 110° C por 24 horas.
6. Calcinación (temperatura deseada). La cual se realiza, considerando una rampa de temperatura como la presentada en el Anexo E.

### 2.2.1 Denominación de Serie de catalizadores

Los catalizadores preparados han sido clasificados por series, para hacer más fácil su reconocimiento. A lo largo de la tesis, las series son las siguientes:

- **Serie 1:** catalizadores con distintas cargas de potasio impregnado en TiO<sub>2</sub> comercial, Aldrich.
- **Serie 2:** catalizadores con distintas cargas de potasio impregnado en soporte hidrotermal, TiHT.

- **Serie 3:** catalizadores con 20% en carga de potasio, impregnados en soporte hidrotermal TiHT, calcinados a distintas temperaturas.
- **Serie 4:** catalizadores con distintas cargas de potasio, x%K/TiHT calcinado a 700°C.
- **Serie 5:** catalizadores con 20% en carga de potasio, impregnados en  $\gamma$ -alúminas comerciales Merck, con distinto grado de acidez-basicidad: pH: 3.5-4.5 (denotado: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5-4.5), pH: 7 (denotado: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.0) y pH: 8.5-9.0 (denotado como: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.5-9.0), alúmina comercial BASF (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectivamente.
- **Serie 6:** catalizadores con 20% en carga de potasio, impregnados en SiO<sub>2</sub> de distintas áreas: 130, 200 y 380 m<sup>2</sup>/g, denotados como SiO<sub>2</sub> (130), SiO<sub>2</sub> (200), y SiO<sub>2</sub> (380) respectivamente.

El propósito de las series 1 (x% K/TiO<sub>2</sub>), y 2 (x% K/TiHT) es de estudiar el efecto de carga del álcali en soportes de óxido de titanio comercial e hidrotermal de distinta área y estudiar la influencia del área superficial de estos catalizadores una vez impregnada grandes cantidades de potasio. Es por ello, que se prepara un soporte hidrotermal de mayor área que el TiO<sub>2</sub> comercial.

Una vez determinado el mejor catalizador entre las series 1 y 2 se estudia la estabilidad térmica de éste catalizador (20%K/TiHT). La serie 3 corresponde al catalizador 20% K/TiHT calcinado a distinta temperatura.

La serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C), se hace con el propósito de estudiar el efecto de carga de álcali en la formación de titanato de potasio cuando el catalizador es calcinado a 700° C.

La serie 5 (K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ha sido preparada por dos motivos: con el propósito de poder testear la influencia de las propiedades acido-base del catalizador en la reacción de transesterificación, utilizando distintas alúminas, disponibles comercialmente en distintos grados de acidez- basicidad y poder estudiar el efecto de área superficial de estos catalizadores con un catalizador de potasio soportado en alúmina comercial (BASF) de alta área superficial teniendo además las medidas de actividad catalítica para estos sistemas [1-4,7].

La serie 6 (K/SiO<sub>2</sub>), ha sido preparada también por dos motivos: primero, ver el efecto del área superficial con SiO<sub>2</sub> comercial en distintas áreas y estudiar las propiedades ácido-base de estos catalizadores heterogéneos; teniendo además las medidas de actividad catalítica.

## 2.2.2 Nomenclatura de catalizadores

Para comprender de manera más detallada acerca de cómo han sido nombrados los catalizadores utilizados en la presente tesis, en la tabla 2.2 se presenta el resumen donde se describe la notación utilizada:

TiO<sub>2</sub>: soporte comercial calcinado.

TiHT: soporte hidrotermal, calcinado.

x%K/TiO<sub>2</sub>: catalizadores donde x corresponde a la carga de metal utilizado, utilizando el soporte TiO<sub>2</sub>.

x%K/TiHT: catalizadores donde x corresponde a la carga de metal utilizado.

20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: catalizadores de potasio sobre  $\gamma$ -alúmina comercial Merck: alúmina ácida (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5-4.5), alúmina neutra (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.0), alúmina básica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.5-9.0) y alúmina comercial de alta área BASF (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

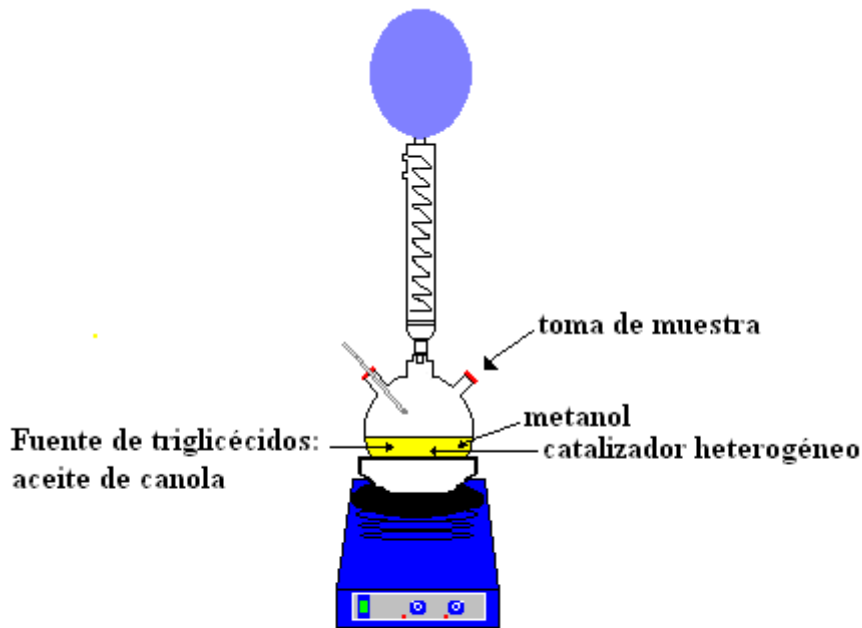
20%K/SiO<sub>2</sub>: catalizadores de potasio sobre sílice comercial Aerosil: sílice de 130 m<sup>2</sup>/g (SiO<sub>2</sub>130), 200 m<sup>2</sup>/g (SiO<sub>2</sub> 200) y de 380 m<sup>2</sup>/g (SiO<sub>2</sub> 380).

Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6
1% K/TiO <sub>2</sub>	1% K/TiHT	20% K/TiHT calcinado a 300° C	1% K/TiHT calcinado a 700° C	20% K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% K/SiO <sub>2</sub>
5% K/TiO <sub>2</sub>	5% K/TiHT	20% K/TiHT calcinado a 400° C	5% K/TiHT calcinado a 700° C	20% K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% K/SiO <sub>2</sub>
10% K/TiO <sub>2</sub>	10% K/TiHT	20% K/TiHT calcinado a 500° C	10% K/TiHT calcinado a 700° C	20% K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20% K/SiO <sub>2</sub>
-	15% K/TiHT	20% K/TiHT calcinado a 600° C	-	20% K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BASF	-
20% K/TiO <sub>2</sub>	20% K/TiHT	20% K/TiHT calcinado a 700° C	-	-	-
-	25% K/TiHT	20% K/TiHT calcinado a 800° C	-	-	-
30% K/TiO <sub>2</sub>	30% K/TiHT	-	-	-	-
40% K/TiO <sub>2</sub>	40% K/TiHT	-	-	-	-
50% K/TiO <sub>2</sub>	50% K/TiHT	-	-	-	-

**Tabla 2.2** Catalizadores preparados para el estudio de la reacción de transesterificación del aceite de canola

### 2.3 Reacción de Transesterificación

La reacción de transesterificación se realiza utilizando aceite de canola comercial con catalizadores básicos heterogéneos. La reacción se hace en un reactor de vidrio, en reflujo de metanol a 65° C, agitación constante y un sistema cerrado a presión atmosférica, tal como se presenta en la figura 2.1.



**Figura 2.1** Sistema de reacción utilizado en la transesterificación

El avance de la reacción de transesterificación se sigue con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem, provisto de una columna capilar Supelco Omega Wax 250 de dimensiones 30 m x 0.25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ , con un detector FID a 260° C, horno: 100° C, inyector: 270° C.

### 2.3.1 Determinación de Biodiesel desde Cromatografía Gaseosa (CG)

La determinación de biodiesel se hace teniendo como base una reacción de transesterificación en fase homogénea, utilizando  $\text{CH}_3\text{ONa}$  como catalizador. La reacción indica 100% de metiléster a la hora de reacción, por tanto, el área de cada metiléster detectado, corresponde a su respectivo 100%.

Con esto, al realizar la reacción en fase heterogénea, cada uno de los peak tendrá un área asociada a ese 100% en fase homogénea y permitirá ir conociendo el porcentaje de biodiesel a cada hora que se tome muestra, siempre tomando como base de cálculo, una reacción homogénea, la cual se repite con cada nuevo catalizador estudiado.

### 2.3.2 Toma de muestra y extracción fase orgánica

Las muestras a analizar en el cromatógrafo de gases, corresponde a muestras sacadas del reactor cada una hora.

El proceso que permite separar y extraer la fase orgánica desde la muestra, se denomina derivatización [8]. Consiste en incorporar a la muestra, una cantidad determinada de HCl 1M, para neutralizar la reacción, la mezcla de extractante hexano: dietiléter en una razón 1:1, que permite separar la fase orgánica de la fase acuosa, y el estándar, eicosano 99%  $C_{20}H_{42}$  (Aldrich) específicamente, una solución 5000 ppm de  $C_{20}H_{42}$  en hexano, el cual se utiliza para tener como referencia en la determinación de los peak de metil éster.

Las cantidades y especies involucradas en la toma de muestra son: 0.5 mL de muestra, 0.5 mL de HCl 1M y 0.5 mL de la mezcla de extractante hexano: dietiléter (1:1), el cual tiene incorporada la solución de  $C_{20}H_{42}$ . Todo se incorpora a un mismo vial. Con el objetivo de separar la fase orgánica de la fase acuosa, el vial que contiene la muestra es sometido a agitación y luego a centrifugación (6000 rpm por 2 minutos), separando sin problemas la fase orgánica que contiene los metilésteres a analizar. La muestra inyectada al cromatógrafo, corresponde a un volumen de 5  $\mu$ L.

## 2.4 Caracterización Estructural

A continuación se presenta en detalle las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores dando una descripción de los equipos utilizados y el procedimiento de cómo la medida es realizada.

### 2.4.1 Adsorción Desorción de Nitrógeno a 77K

Esta técnica permite determinar la superficie específica y estructura porosa del soporte utilizado a partir de la fisisorción de  $N_2$  a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). En todos los casos la isoterma de adsorción se realizó utilizando  $N_2$  como adsorbato. Previo a dicha adsorción se realiza un pretratamiento a la muestra que será analizada y que consiste en una desgasificación a 200° C por el tiempo que se estime conveniente hasta que no haya humedad, con un vacío determinado. La finalidad de realizar este pretratamiento

es limpiar la superficie eliminando gases o moléculas que puedan estar adsorbidas. Los datos obtenidos directamente por medio de la técnica son volumen de gas adsorbido (mL SPT/g muestra) frente a la presión relativa de nitrógeno ( $P/P_0$ ) donde cada punto de la isoterma representa un punto de equilibrio entre ambas magnitudes. A partir de estas variables se llega a obtener  $S_{BET}$  y la estructura porosa del soporte. Una vez completada la curva de adsorción comienza la de desorción. Para la gran mayoría de los materiales utilizados como soporte las curvas de desorción se caracterizan porque no coinciden en todo el rango de presiones relativas con las curvas de adsorción. A esta diferencia entre la curva de adsorción y desorción se le denomina “*ciclo o bucles de histéresis*”.

#### 2.4.1.1 Superficie Específica

Para el cálculo de superficie específica de un sólido se utilizó el método de Brunauer, Emmett y Teller, el cual se basa en el trabajo realizado por Langmuir, pero con la diferencia que considera la adsorción en multicapas asumiendo que el calor de adsorción de una monocapa es distinto a los calores de adsorción de las capas sucesivas y que estos calores de las capas sucesivas son idénticos entre sí.

La ecuación 2.1 que describe este estado, es la siguiente:

$$\frac{P/P_0}{X(1-P/P_0)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} (P/P_0) \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde, P: presión de equilibrio del gas adsorbido (mm Hg)

$P_0$ : presión de saturación del  $N_2$  líquido a 77 K a 760 mm Hg

X: cantidad de  $N_2$  adsorbido por gramo de catalizador

$X_m$ : capacidad de la monocapa

C: constante relacionada a la energía libre asociada a la entalpía de adsorción

Sin duda que el rango de linealidad de esta ecuación dependerá del tipo de sólido, sin embargo lo usual es utilizar las medias de presiones relativas de 0.05 mmHg a 0.35

mmHg (para isothermas tipo II y IV), mientras que para isothermas Tipo I el rango de linealidad está entre 0.01 mmHg y 0.1 mmHg de acuerdo a los estudios realizados por Branauer.

Al conocer  $X_m$  es posible calcular la superficie específica  $S_g$ , a través de la siguiente ecuación:

$$S_g = X_m * N_0 * \sigma_{N_2} * 10^{-20} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:  $N_0$ : número de Avogadro ( $6.022 * 10^{23}$  átomos /mol).

$\sigma_{N_2}$ : sección transversal del adsorbato ( $16.2 \text{ \AA}^2$ ).

$10^{-20}$ : factor de conversión de unidades ( $m^2 / \text{\AA}^2$ )

Independiente del tipo de poro que se presente para un sólido existe una clasificación también hecha por IUPAC basada en los diámetros de poro y como se relaciona dicho tamaño con las presiones relativas a las que ocurre el llenado de estos durante la isoterma. La clasificación de la cual se hace mención es la siguiente:

Clasificación	Diámetro de poro ( $\text{\AA}$ )	Característica de llenado de poros
microporo	0-20	$P/P_0 < 0.3$
mesoporo	20-500	$0.3 < P/P_0 < 1.0$
macroporo	>500	$P/P_0 > 1.0$

**Tabla 2.3** Clasificación del tipo de poros de acuerdo al diámetro

La obtención de la isoterma de adsorción consiste experimentalmente en el tratamiento de la muestra en un equipo volumétrico como el Micromeritics ASAP 2010. Este cuenta con dos tubos de adsorción de igual volumen conectados cada uno a un sensor



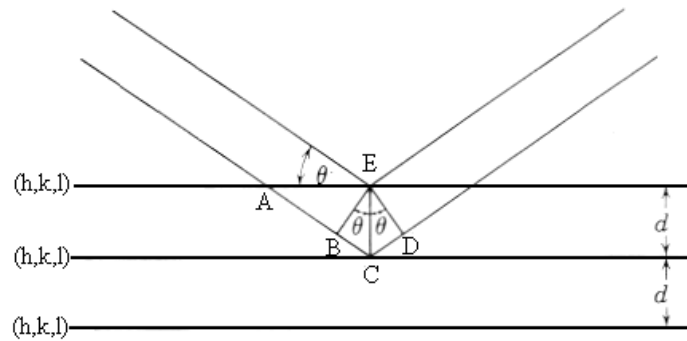
de presión. Antes de efectuar la medida de adsorción, la muestra se desgasifica para limpiar su superficie. Esta operación se realiza haciendo fluir una corriente de nitrógeno, como gas de purga, sobre la muestra, que es calentada a 200° C, durante un tiempo determinado, aproximadamente 1 hora. Posteriormente se analiza enfriando a temperatura del nitrógeno líquido. La adsorción del nitrógeno sobre la muestra provoca una diferencia de presión entre el tubo de referencia y el de medida, esta magnitud es medida por el software acoplado al detector del equipo. El intervalo de presiones relativas donde se realizó la medida fue de 0.05 mmHg-0.30 mmHg considerando que la presión de saturación del N<sub>2</sub> es de 760 mmHg. Las muestras han sido medidas en el Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile.

#### 2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite identificar las fases cristalinas presentes en el soporte además de permitir hacer una estimación del tamaño de cristal metálico.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de corta longitud de onda y elevada energía producto de la desaceleración de los electrones o bien por las transiciones electrónicas que ocurren en los orbitales internos en un átomo.

El haz de rayos X que incide sobre la muestra cristalina puede hacerlo en varias direcciones y está compuesto por un número de onda muy grande, concepto denominado “*frente de ondas*”. Antes de impactar al cristal, todas las ondas están en fase entre sí, es decir los máximos y mínimos de amplitud coinciden unos con otros.; la suma de las amplitudes de ellas se denomina “*interferencia constructiva*”. Cuando ocurre lo contrario es decir, las ondas están en desfase la sumatoria resultante recibe el nombre de “*interferencia destructiva*”.



**Figura 2.2** Interacción de rayos X sobre muestras sólidas cristalinas

Cuando el frente de ondas llega al cristal (figura 2.2) lo hace en un ángulo  $\Theta$  con respecto al plano  $(h,k,l)$  del cristal, si este ángulo  $\Theta$  es exactamente igual al ángulo generado por la emisión el fenómeno ocurre. Para que ello se ocurra debe cumplirse la *Ley de Bragg*. Esta ley establece que la condición para observar el fenómeno de difracción es que existan solo interferencias constructivas; ello es posible sólo cuando la diferencia de trayectoria de los rayos sea igual a un número entero de longitudes de onda.

Por lo tanto, para que exista el fenómeno difracción debe cumplirse la Ley de Bragg y para que se cumpla esta última condición, la muestra debe ser cristalina.

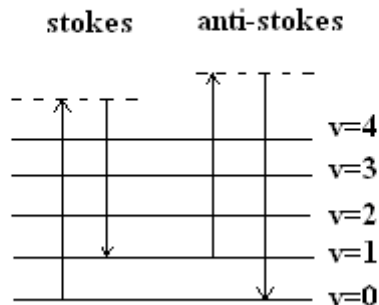
Las medidas de difracción de rayos X de polvo se realizan en el Departamento de Física de la Universidad de Chile utilizando un equipo Siemens D-5000. La muestra se coloca en porta objeto para ser irradiado usando la línea  $K_{\alpha}$  de cobre ( $\lambda$ : 1.5418 Å). Este método promueve la determinación de todos los planos de simetría que se exponen a los rayos X, aumentando la intensidad de cada señal y mejorando el parámetro señal/ ruido. El rango de barrido  $2\Theta$  tanto utilizado para todas las muestras en polvo analizadas ha sido desde  $2^{\circ}$  a  $80^{\circ}$  a una velocidad de  $0.02^{\circ}$  C /min.

### 2.4.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia raman permite caracterizar catalizadores heterogéneos ya que generalmente la fase metálica y el soporte no se ven superpuestos o con bandas muy intensas que afecten la detección de la otra fase.

Se basa principalmente en la radiación de un fotón sobre una muestra produciéndose la absorción de éste fotón causando la excitación de la molécula. Una vez que ello ocurre, la molécula debe relajarse, teniendo dos formas de hacerlo; llegando a su nivel vibracional de más baja energía (anti-stokes) o bien, llegar a un nivel inferior, pero no necesariamente el mínimo (Stokes), ver figura 2.3. El principio teórico es similar al de la espectroscopía infrarroja ya que mide transiciones energéticas a nivel vibracional de la molécula, sin embargo, en la espectroscopia infrarroja es posible hacer la medida habiendo cambio en el momento dipolar de la molécula y en raman es posible hacer la medida habiendo un cambio en la polarizabilidad de la molécula.

### Dispersión inelastica en Raman



**Figura 2.3** Transiciones energéticas entre niveles vibracionales de la molécula

De la temperatura depende si una molécula se encuentra en un estado vibracional de menor o mayor energía, quedando determinando por la distribución de Maxwell-Boltzmann, por éste motivo es que las transiciones mayormente probables a temperaturas moderadas son las transiciones de tipo Stokes, donde la molécula libera una cantidad de energía inferior a la que absorbe.

Los análisis han sido realizados en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile en un Microscópio Renishaw System RM1000 utilizando como fuente de iluminación un láser de argón ( $\lambda$ : 514.5 nm) el cual se mantiene a un rango de 1.0 -3.0 mW para permitir el calentamiento de la muestra a medir. El detector utilizado es un detector CCD.

El equipo raman tiene acoplado un microscopio LECA (50 x magnificación) el cual permite distribuir el láser a través de un recorrido de lentes ópticos hasta llegar a la muestra.

#### 2.4.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción de la radiación infrarroja del espectro electromagnético con la materia. Esta radiación, al ser absorbida por las moléculas constituyentes de la materia permiten la vibración de ciertos enlaces (grupos funcionales) que conforman las moléculas. Estos grupos funcionales vibran en un rango determinado de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y varían dependiendo del entorno químico que tenga ese determinado enlace; por lo que prácticamente el número de onda es independiente de la molécula.

Dependiendo del número de onda, el espectro infrarrojo se divide en 3 zonas: infrarrojo cercano ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), medio ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) y lejano ( $400\text{-}4\text{ cm}^{-1}$ ). La zona del espectro más frecuentemente usada en el estudio de sólidos es la región entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ .

El espectrómetro de infrarrojo utilizado ha sido el equipo Vector 22 Bruker equipado con una celda de reflectancia difusa Harrick. Las muestras de infrarrojo han sido medidas en el laboratorio de catálisis del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile.

#### 2.4.5 Desorción a Temperatura Programada (TPD $\text{CO}_2$ )

Esta técnica de caracterización consiste en tener la muestra bajo una corriente gaseosa no reactiva al tiempo que aumenta la temperatura a una velocidad constante. Permite conocer la fuerza y cantidad de sitios básicos o ácidos en la superficie de los catalizadores, dependiendo de la molécula sonda que se utilice.

Para el caso de utilizar dióxido de carbono, la cual es una molécula ácido de lewis permite la identificación de sitios básicos en los catalizadores. El catalizador oxidado se contacta a temperatura ambiente con un flujo de  $\text{CO}_2$ . Luego que el  $\text{CO}_2$  se ha adsorbido sobre los sitios básicos, se purga el catalizador y se incrementa la temperatura a fin inducir

la desorción gradual del CO<sub>2</sub>. Aquellos sitios con basicidad débil desorberán el CO<sub>2</sub> a menores temperaturas que aquellos con basicidad más fuerte.

Las muestras han sido medidas en el laboratorio de catálisis del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile.

#### 2.4.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X permite determinar la composición superficial además de los estados de oxidación de los catalizadores heterogéneos. Esta técnica permite identificar los elementos presentes en la superficie de un catalizador.

El análisis de una muestra por XPS, consiste en irradiar fotones sobre la superficie del catalizador. Al incidir estos fotones con un átomo de la muestra puede ocurrir que: i) el fotón puede atravesar el átomo sin interacción alguna, ii) el fotón incidente puede ser dispersado por un electrón de un orbital atómico, con lo que ocurre una pérdida de energía o bien iii) puede ocurrir que el fotón interaccione con el electrón de un orbital atómico transfiriéndole toda la energía que posee e induciendo la emisión del electrón del átomo.

Este último fenómeno es básico en XPS. El hecho de que ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando se aumenta gradualmente la energía del fotón comienza a observarse la fotoemisión de electrones del átomo.

Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación. La energía cinética de los electrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, por lo que si se utiliza fotones de energía muy superior a la umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite.

El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido,  $10^{-16}$  s, y su expresión matemática se describe mediante la ecuación de Einstein, ecuación 2.3:

$$B.E = h\nu - KE$$

Ecuación 2.3

Donde: B.E: energía de ligadura del electrón en el átomo.

$h\nu$ : energía fuente de Rayos X

KE: energía cinética del electrón medida por el espectrómetro de XPS

Un electrón cargado negativamente se une al átomo por atracción con su núcleo positivo. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte será su ligadura. La energía de ligadura de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica). En el caso de los isótopos, estos poseen distinto número de neutrones pero igual carga nuclear, por tanto no varía la B.E.

Para los gases, la energía de ligadura de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Por lo tanto, la función de trabajo matemáticamente corresponde a la diferencia entre la suma de la energía cinética y de ligazón con la energía de radiación X, pudiendo además definirse en forma más cualitativa como la mínima energía necesaria para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío

Durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no han de permanecer imperturbables, sino que pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado. La reducción de energía que se produce de esta manera se conoce como energía de relajación, y ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica). Considerando la función de trabajo, la energía de ligadura queda definida por la expresión:

$$B.E = h\nu - KE - \Phi_{sp}$$

Ecuación 2.4

El cambio de energía de ligadura es lo que se conoce como ajuste químico, y en principio este ajuste será el mismo para todos los niveles electrónicos de un elemento. Los efectos de relajación (atómica y extra-atómica) pueden tener una significativa importancia en la energía de enlace medida. En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de B.E.

La mayoría de las componentes de la relajación atómica derivan del reordenamiento de los electrones de las capas más externas, los cuales poseen una B.E menor que el fotoelectrón emitido. Los electrones más internos y con B.E mayor que la del electrón fotoemitido, realizan una pequeña contribución a la energía de relajación atómica y se puede considerar despreciable.

Las muestras son sometidas a alto vacío para asegurar la eliminación de contaminantes gaseosos que puedan interferir tanto con la irradiación de fotones sobre la superficie, como la detección de electrones emitidos desde la muestra.



**Figura 2.4** Equipo de XPS

Los análisis de XPS han sido realizados en cSEND de la Universidad de Notre Dame. El equipo utilizado corresponde a PHI 5000 Versa Probe II Scanning XPS Microprobe, utilizando la fuente de radiación del Mg-  $K_{\alpha}$ , operado a 250 W, resolución 0.01 (figura 2.4). Los espectros de XPS han sido referidos al peak del carbono 1s (284.5 eV) utilizando el software CasaXPS.

#### 2.4.7 Espectrofotometría Óptica de Emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica permite la caracterización de materiales permitiendo conocer la composición de los elementos presentes en ella y sus concentraciones. Se basa en que a temperatura ambiente las moléculas se encuentran en estado fundamental y al hacer incidir una fuente de energía se produce la excitación de aquellos electrones que se encuentren en los orbitales más externos. El electrón que absorbe la energía incidida llega a un estado de mayor energía, luego de ello esta energía debe ser emitida regresando dicho electrón a su estado fundamental.

La emisión de energía ocurre a una cierta longitud de onda, permitiendo conocer cualitativamente al elemento; su intensidad entregará la información cuantitativa.

La espectroscopia óptica de emisión puede utilizar un plasma como fuente de atomización de la muestra.

**Plasma:** mezcla en estado gaseoso que conduce la corriente eléctrica debido a que posee cationes y electrones cuya carga neta se aproxima a cero.

Las muestras han sido analizadas en el espectrofotómetro Perkin Elmer 400 secuencial del Departamento de Geología de la Universidad de Chile, con una precisión del 1% de coeficiente de variación.

#### 2.4.8 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El propósito de realizar ésta técnica ha sido conocer la estabilidad térmica del precursor metálico, soporte TiHT y principal catalizador soportado en dicho soporte. Para ello, las medias han sido realizadas utilizando un equipo que además de realizar el análisis termogravimétrico permite realizar medidas de calorimetría diferencial de barrido. El



equipo utilizado corresponde a Metter Toledo TGA/DSC 1 Start<sup>E</sup> System disponible en cSEND de la Universidad de Notre Dame (figura 2.5). Se utilizaron 20 mg de muestra las cuales fueron calentadas en una corriente de aire de 80 cc/minuto en un rango de temperatura entre 25° C y 900° C, bajo una rampa de calentamiento a 50° C/minuto.



**Figura 2.5** Equipo TGA/DSC

#### 2.4.9 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, permite determinar cambios de fase cristalina presente en los materiales sólidos utilizados. En nuestro caso, ha sido útil para caracterizar el soporte hidrotermal y el catalizador 20%K/TiHT.

El equipo utilizado corresponde al mismo que se utiliza en las medidas de TGA, debido a que trae incorporado el detector que permite determinar la pérdida o ganancia en la capacidad calorífica para una determinada muestra.

#### 2.4.10 Adsorción de Piridina

Para llevar a cabo la técnica de caracterización, se utiliza una molécula de prueba (piridina), la cual posee carácter básico. La particularidad es que utilizando esta molécula de prueba es posible identificar los sitios ácidos de brönsted ( $1383\text{ cm}^{-1}$ ), BAS y lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), LAS, esto gracias a que ambos tipos de sitios presentan vibraciones en el infrarrojo a números de onda determinados, siendo posible diferenciar y cuantificar dichos sitios.

La concentración de sitios ácidos de lewis (LAS) y de brönsted (BAS) se determina a través de la ecuación 2.6 [9]:

$$\text{LAS o BAS} = \frac{A_I \times \pi \times R^2}{w \times \epsilon_I} \left[ \frac{\mu\text{mol}}{g} \right] \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Dónde:  $A_I$ : absorbancia del peak I ( $\text{cm}^{-1}$ )

R: radio de la pastilla (cm)

w: masa de muestra seca (g)

$\epsilon_I$  : coeficiente de extinción molar ( $\text{cm}/\mu\text{mol}$ ) [9]

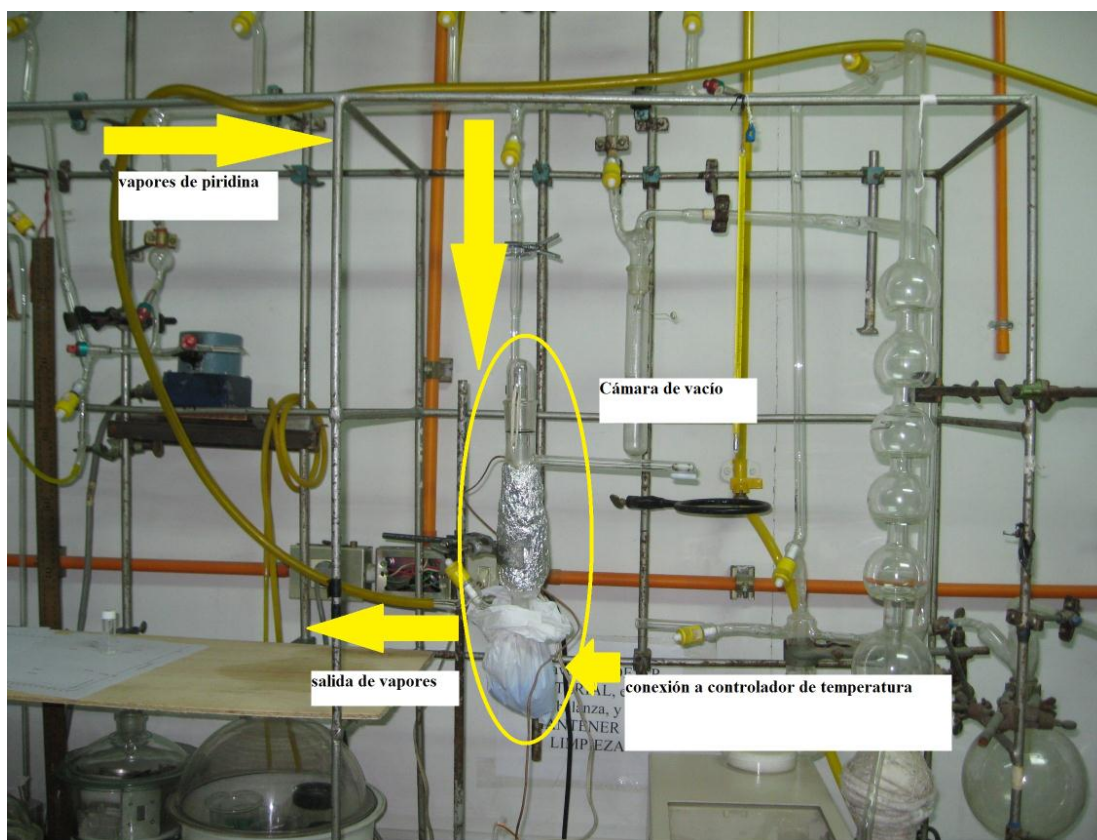
El número de sitios ácidos lewis o brönsted obtenidos desde la ecuación 2.6 se obtienen en unidades  $\mu\text{mol/g}$ . Una vez transformados a  $\text{mmol/g}$  y sumando ambas cantidades se obtienen los sitios ácidos totales, SAT expresados en  $\text{mmol/g}$ , ecuación 2.7.

$$\text{SAT} = \text{LAS} + \text{BAS} \quad \left[ \frac{\text{mmol}}{g} \right] \quad \text{Ecuación 2.7}$$

### Procedimiento toma espectro IR:

Lo primero es hacer vacío en toda la red (figura 2.6), sin involucrar la molécula de prueba. El vacío se hace al menos por aproximadamente 5 minutos. Luego de ello, la línea es purgada con vapores de piridina. Se permite el paso de estos vapores por el interior de la cámara de vacío, aproximadamente por 10 minutos. Luego se hace vacío por 5 minutos, se desmonta la cámara de vacío indicada en la figura 5 y se lleva al equipo IR para tomar el espectro infrarrojo a la pastilla de KBr, que contiene el catalizador sólido.

Los espectros fueron tomados haciendo medidas sucesivas de calentamiento desorbiendo la piridina a temperatura ambiente, 200° C, 400° C y 500° C respectivamente. Previo a la desorción, la muestra es saturada con piridina por 10 minutos, luego de 5 minutos de vacío, se toma el espectro a temperatura ambiente. Luego se desorbe la molécula de prueba a las distintas temperaturas (200° C, 400° C y 500° C), enfriándose en cada paso hasta temperatura ambiente. Los espectros IR son tomados en el rango 2000-500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.6** Línea utilizada en la adsorción de piridina

Los espectros IR son medidos desde un equipo Nicolet Nexus FTIR en el laboratorio de catálisis a cargo del Dr. Patricio Reyes Núñez de la Universidad de Concepción.

#### 2.4.11 Titulación Hammett

En una primera parte, la técnica consiste en la determinación cualitativa del rango de viraje de los catalizadores sólidos. Para ello, se utilizan indicadores denominados, indicadores Hammett [12].

La siguiente tabla, indica todos los indicadores Hammett testeados en la primera parte de la caracterización.

<b>Indicador Hammett</b>	<b>H<sub>0</sub> o pK<sub>BH</sub></b>	<b>Cambio de color (ácido a básico)</b>
<b>Azul de timol</b>	2.0 (pK <sub>BH</sub> 1)	Rojo-amarillo
	8.8 (pK <sub>BH</sub> 2)	Amarillo-azul
<b>Amarillo de dimetilo</b>	3.3	Rojo-amarillo
<b>Rojo neutral</b>	6.8	Rojo-amarillo
<b>fenolftaleína</b>	9.8	Incoloro- fucsia
<b>2,4-dinitroanilina</b>	15	Amarillo-rojo
<b>4-nitroanilina</b>	18.4	Amarillo-naranja
<b>4-cloroanilina</b>	26.5	Incoloro- amarillo pálido
<b>trifenilmetano</b>	33	Incoloro-rojo

**Tabla 2.4** Indicadores Hammett utilizados en la parte cualitativa del experimento

##### 2.4.11.1 Procedimiento medidas cualitativas [12]

Para realizar las medidas cuantitativas, se utiliza 25 mg de muestra calcinada y seca por al menos 12 horas en un vaso precipitado de 5 mL. Se incorporan 2 mL de solución indicadora que se desea testear. Luego se tapa el vaso precipitado y se deja por 2 horas, viendo si existe o no cambio de color en el sólido (ver figura 2.7).



**Figura 2.7** Determinación cualitativa Hammett

#### 2.4.11.2 Procedimiento medidas cuantitativas [13]

La determinación cuantitativa consiste en agitar una suspensión de 150 mg de sólido en 2 mL de solución indicadora (0.1 mg/mL) por 30 minutos. Luego de ello, se procede a hacer la valoración a temperatura ambiente con una disolución de ácido benzoico en tolueno (0.01 M). A fin de conocer de forma más precisa, las valoraciones se hacen con distintos indicadores, los cuales de acuerdo al rango de viraje, indican la fuerza de los sitios básicos. Las medidas fueron realizadas por triplicado para asegurar reproducibilidad.

La fuerza básica ha sido expresada como la función ácida de Hammett ( $H_-$ ) en mmol/g, definida en la ecuación 2.8, donde:  $[BH]$  y  $[B^-]$  corresponde a las concentraciones del indicador y su base conjugada, respectivamente y  $pK_{BH}$  corresponde al logaritmo de la constante de disociación del indicador.

Los indicadores utilizados en esta segunda etapa del experimento son: amarillo de dimetilo ( $pK_{BH}=3.3$ ), rojo neutro ( $pK_{BH}=6.8$ ), azul de timol ( $pK_{BH}=8.8$ ), fenolftaleína ( $pK_{BH}=9.8$ ), 2,4-dinitroanilina ( $pK_{BH}=15$ ) [10, 11, 13].

$$H_- = pK_{BH} + \text{Log} \left( \frac{[B^-]}{[BH]} \right) \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Tanto la parte cualitativa como cuantitativa han sido medidas en el laboratorio de catálisis del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile, en colaboración con la Dra. Laura Roldán del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza.

#### 2.4.12 Espectroscopía UltraVioletaVisible (UV VIS)

La técnica de espectroscopía UV VIS involucra la absorción de luz ultravioleta por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado (transiciones de tipo electrónico). La longitud de onda que comprende esta región del espectro electromagnético abarca desde 190 a 800 nm.

En compuestos orgánicos saturados no se observa absorción en la región UV ya que el rango de apreciación de la técnica no abarca las energías de transición que podrían presentar estas especies, no así la de los compuestos insaturados. Por lo tanto para que una especie absorba en esta región debe poseer grupos cromóforos (grupos funcionales que poseen enlaces  $\pi$ ) los cuales se caracterizan por poseer grupos de átomos que absorben luz independiente de que presenten color o no.

Para medidas de sustancias inorgánicas, las transiciones medidas son producto de los orbitales parcialmente ocupados (orbitales 3d o 4d en los elementos de transición, orbitales 5d y 4f en los lantánidos y actínidos), los cuales al poseer orbitales parcialmente llenos son altamente reactivos ya que pueden existir transiciones entre estos mismos orbitales.

Las bandas que aparecen en los espectros ultravioletas se caracterizan por ser bandas anchas. El motivo de esto, se debe a que tanto el estado basal como el estado excitado de una molécula están subdivididos en una serie de subniveles vibracionales y rotacionales. Las transiciones electrónicas se pueden producir entre cualquiera de estos subniveles del estado basal y otro del estado excitado. Como todas estas transiciones difieren muy poco en energía, las longitudes de onda de absorción son muy semejantes,

habiendo superposición y dando paso a la banda ancha característica de los espectros UV VIS.

La ley de Beer relaciona la capacidad de absorción de la radiación electromagnética y la concentración de los compuestos absorbentes estableciendo que la cantidad de luz absorbida es proporcional al número de moléculas absorbentes a través de las cuales pasa la luz. La absorción de la solución, si la sustancia absorbente esta disuelta en un medio transparente, será proporcional a su concentración.

La expresión matemática que describe lo antes mencionado es la siguiente:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad \text{Ecuación 2.9}$$

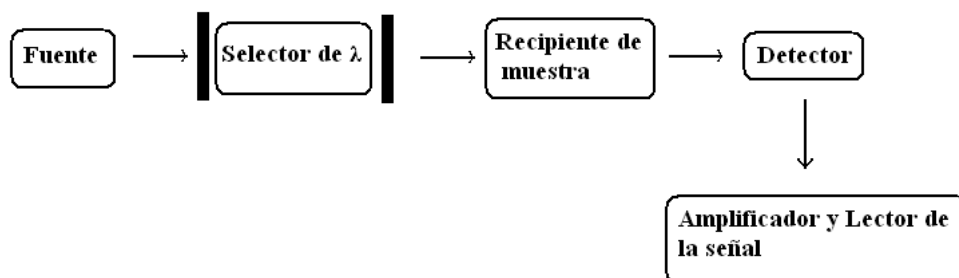
Donde: A: absorbancia

$\epsilon$ : coeficiente de absorción molar, propiedad característica de la sustancia e independiente de la concentración.

b: paso óptico

C: concentración de la especies absorbidas

Un esquema general del equipo de UV VIS debe estar constituido por 5 partes fundamentales que se presentan en la figura 2.8.



**Figura 2.8** Esquema de un espectrómetro UV Visible

La espectrofotometría UV-VIS permite conocer de forma cualitativa y cuantitativa compuestos donde se identifique la presencia de ciertos grupos funcionales característicos de una molécula en particular.

Las medidas de UV Visible han sido realizadas en el Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Chile, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 650, ( $\lambda$ : 190-900 nm) el cual posee lámparas paralelas, una lámpara de deuterio, para longitudes de onda bajo 400 nm y una lámpara de tungsteno halógena para longitudes de onda superiores a 400 nm, el detector utilizado es un fotomultiplicador STD.

## **2.5 Caracterización Morfológica**

### **2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Esta técnica permite conocer la morfología de los catalizadores heterogéneos. Consiste en que con la ayuda de un generador de barrido el haz electrónico permite realizar un scanning en la muestra a analizar. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódico. El barrido del haz está sincronizado con el barrido del tubo de rayos catódicos en una relación uno a uno entre los puntos de la muestra y los puntos en dicho tubo.





**Figura 2.9** Microscopio de Barrido

La única condición para poder medir una muestra a través de SEM, es que ésta sea conductora. Para ello, las muestras son soportadas en láminas adhesivas de carbón; entre los bordes de las muestras, se coloca plata coloidal para permitir una ruta de salida de los electrones, luego de ello la muestra debe ser sometida a un baño metálico mediante la técnica de sputtering de Ag con un tamaño de partícula en un rango 0.1 - 3.0 nm.

Para el proceso de sputtering, se utiliza el equipo Cressington Sputter Coater 208 HR. High Resolution Sputter Coating for FE-SEM disponible en NDIIF de la Universidad de Notre Dame.

Las medidas de microscopía electrónica de barrido han sido realizadas en el microscopio FE-SEM Magellan 400 FEI, USA del NDIIF de la Universidad de Notre Dame (figura 2.9).

## 2.6 Referencias Bibliográficas

1. K.Noiroj, P.Intarapong, A.Luengnaruemitchai, S.Jai-In, Renew. Energy 34 (2009) 1145-1150.

2. A.P.Vyas, N.Subrahmanyam, P.A.Patel, Fuel 88 (2009) 625-628.
3. N.Boz, N.Degirmenbasi, D.M.Kalyon, Appl. Catal. B: Environmental 89 (2009) 590-596.
4. N.A. Adeyemi, A.K.M. Mohiuddin, A.T. Jameel, International Energy Journal 12 (2011) 15-28.
5. T.Kasuga, M.Hirimatsu, A.Hoson, T.Sekino, K.Niihara, Langmuir 14 (1998) 3160-3163.
6. S. Guerrero, M. Di Serio, R. F. Li, E. E. Wolf, Catal. Letter 130 (2009) 19-27.
7. W.Lie, H.Peng, L.Cheng. Appl. Catal. A: General 300 (2006) 67-74.
8. <http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual/p4-fame.pdf>.
9. T.Barzetti, E.Selli, D.Moscotti, L.Forni. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 1401-1407.
10. X.Li, G.Lu, Y.Guo, Y.Guo, Y.Wang, Z.Zhigang, X.Liu, Y.Wang, Catal. Communication 8 (2007) 1969-1972.
11. S.Yan, M.Kim, S.Mohan, S.O.Salley, K.Y.Simon Ng, Applied Catal. A: General 373 (2010) 104-111.
12. D.Cantrell, L.Gillie, A.Lee, K.Wilson, Appl. Catalysis A: General 287 (2005) 183-186.
13. J.M.Fraile, N.García, J.A.Mayoral, E.Pires, L.Roldán, Appl. Catal.A: General 364 (2009) 87-94.

### 3. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de caracterización y actividad catalítica de los catalizadores de potasio en la producción de biodiesel.

#### 3.1 Efecto carga de potasio en catalizadores soportados sobre óxido de titanio

##### 3.1.1 Caracterización estructural de los catalizadores

A continuación se muestran algunas características físicas y estructurales de los catalizadores de la serie 1 (x%K/TiO<sub>2</sub>) y serie 2 (x%K/TiHT) calcinados a 500° C.

Los catalizadores utilizados contemplan el uso de óxido de titanio comercial, TiO<sub>2</sub> (Aldrich) y óxido de titanio preparado a través de un tratamiento hidrotermal [1,2], denotado como TiHT. Estos catalizadores han sido calcinados a 500° C por 3 horas (Anexo E). El propósito de éste estudio es poder determinar la carga óptima de potasio en el catalizador aplicado a la producción de biodiesel y si el área de estos catalizadores tiene importancia en la reacción de transesterificación.

##### 3.1.1.1 Área superficial BET

Los resultados de área superficial BET para x%K/TiO<sub>2</sub> se presentan en la tabla 3.1.

x% K	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	86	0.33
1	77	0.36
5	55	0.27
10	31	0.21
20	8	0.05
30	3	0.02
40	<1	0.003
50	<1	0.002

**Tabla 3.1** Área superficial BET y volumen de poro para los catalizadores x%K/TiO<sub>2</sub> junto al soporte TiO<sub>2</sub>, calcinados a 500° C

A medida que la carga de potasio aumenta, el área superficial disminuye, siendo evidente en catalizadores con altas cargas de álcali (30%, 40% y 50% de potasio); donde el área cae bajo los 5 m<sup>2</sup>/g.

La tabla 3.2 considera los catalizadores preparados con el soporte hidrotermal, TiHT, el cual posee un área superficial mayor que el óxido de titanio comercial ( $102\text{m}^2/\text{g}$ ). En la tabla 3.2 se detallan los datos de área superficial y volumen de poro para el set de catalizadores de potasio soportados en TiHT.

x% K	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>TiHT</b>	102	0.71
<b>10</b>	83	0.62
<b>15</b>	-	-
<b>20</b>	19	0.16
<b>25</b>	-	-
<b>30</b>	6	0.04
<b>40</b>	3	0.02
<b>50</b>	<1	0.003

**Tabla 3.2** Área superficial BET y volumen de poro para catalizadores x%K/TiHT y soporte TiHT, calcinados a 500° C

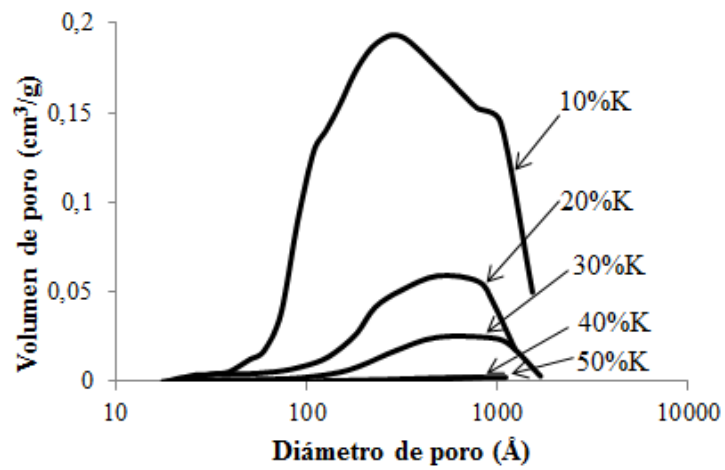
En la tabla 3.2 se observa la misma tendencia que en el set de catalizadores anterior. Ir aumentando la carga de potasio implica que tanto el área superficial como el volumen de poro desciendan drásticamente.

De acuerdo a las tablas 3.1 y 3.2, el área superficial para el óxido de titanio comercial (Aldrich) calcinado a 500° C es de 86 (m<sup>2</sup>/g) y para el soporte hidrotermal calcinado a 500° C es 102 (m<sup>2</sup>/g). Si bien, el soporte sintetizado es de mayor área, el hecho de incorporar grandes cantidades de álcali conduce a que el área del catalizador no sea relevante en la transesterificación.

Si se comparan los catalizadores con carga de potasio de 10%, utilizando TiO<sub>2</sub> y TiHT como soportes, se observa que poseen áreas superficiales totalmente distintas, 31 m<sup>2</sup>/g y 83 m<sup>2</sup>/g respectivamente. En ambos catalizadores, el área disminuye respecto a sus respectivos soportes calcinados de origen. Sin embargo, para el catalizador 10%K/TiHT, el área es mayor que su homólogo soportado en TiO<sub>2</sub> comercial. Esta diferencia se puede asociar al método de preparación del soporte a través del hidrotatamiento.

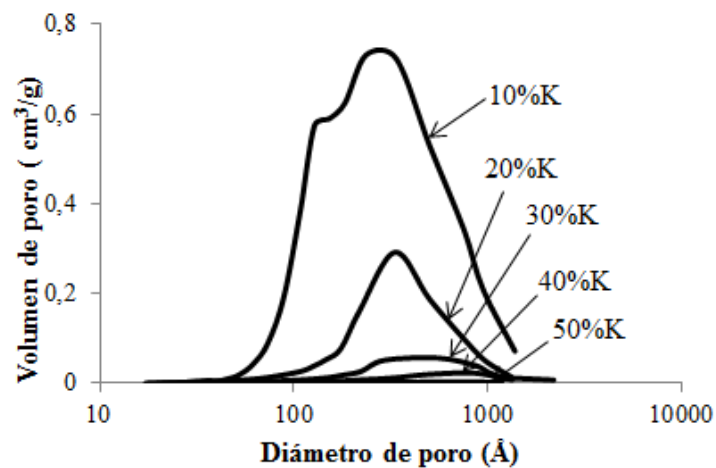
A modo de comprender respecto al abrupto descenso del área y volumen de poro de los catalizadores, se presenta a continuación las respectivas distribuciones de tamaño de poro.

A continuación se presenta las distribuciones de tamaño de poro en catalizadores de la serie 1 (x%K/TiO<sub>2</sub>):



**Figura 3.1** Distribución de tamaño de poro en catalizadores de la serie 1(x%K/TiO<sub>2</sub>)

La figura 3.2 muestra las distribuciones de tamaño de poro en catalizadores de la serie 2 (x%K/TiHT):



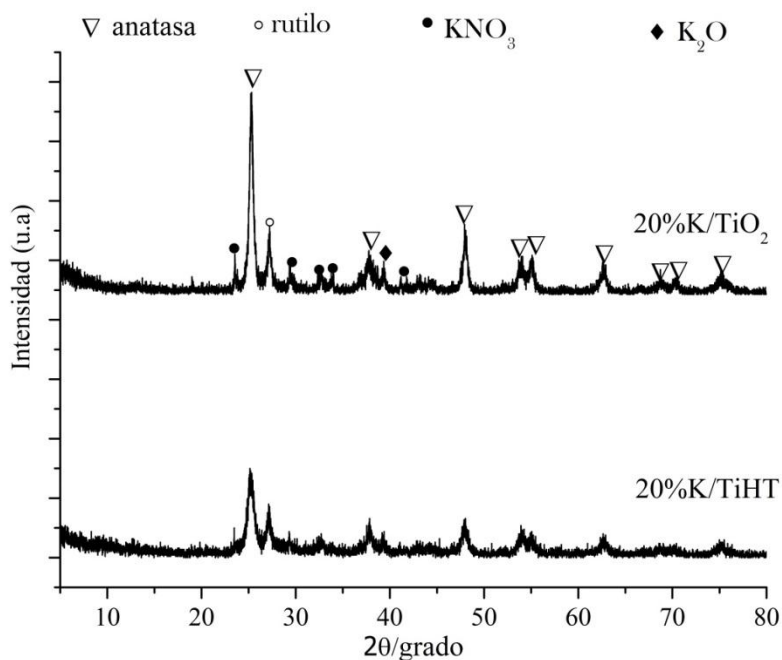
**Figura 3.2** Distribución de tamaño de poro en catalizadores de la serie 2 (x%K/TiHT)

En ambas series, el volumen de poro reportado también sigue la tendencia de disminuir a medida que aumenta la carga de álcali, esto debido a que al aumentar la cantidad de potasio, los poros del catalizador van siendo cubiertos por especies de potasio depositado. Lo anterior queda en evidencia, al ver las figuras 3.1 y 3.2.

### 3.1.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Con el propósito de conocer las estructuras cristalinas de los catalizadores heterogéneos testeados en la reacción de transesterificación, se han realizado medidas de DRX tomando como referencia catalizadores con carga 20% y 50% de potasio para las series 1 (x%K/TiO<sub>2</sub>) y 2 (x%K/TiHT)

En la figura 3.3, se presentan los perfiles de difracción en el rango 2°- 80°, para catalizadores con carga 20%K soportado en TiO<sub>2</sub> y TiHT. La escala de intensidad es arbitraria en todos los perfiles.

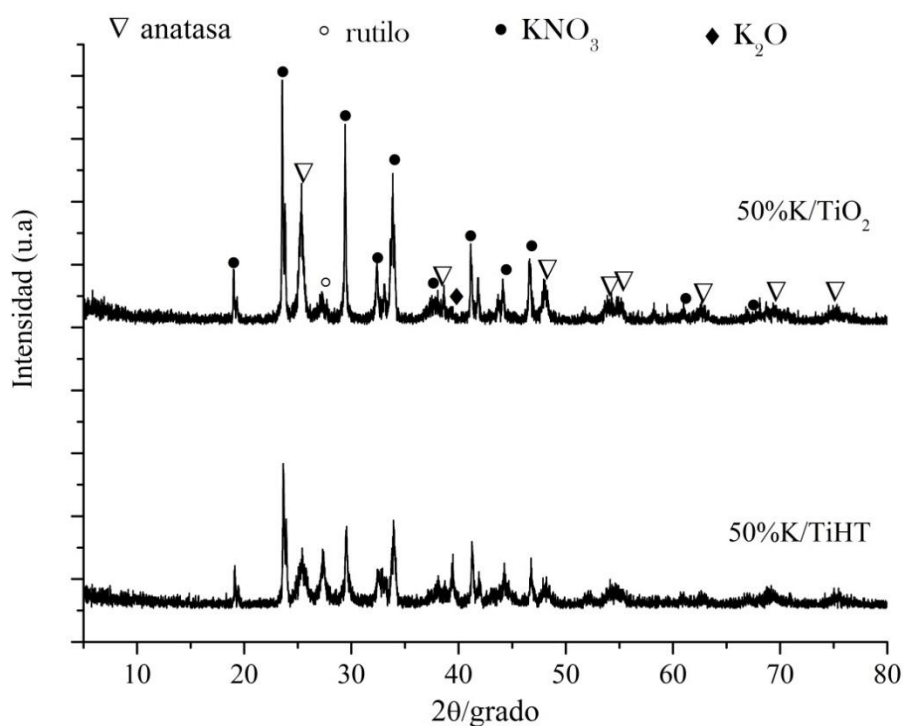


**Figura 3.3** Difractograma para catalizadores de potasio: 20%K/TiO<sub>2</sub> y 20%K/TiHT calcinados a 500° C

En la figura 3.3 se detecta las fases cristalinas características del soporte: rutilo y anatasa, ésta última destacada en mayor proporción. La difracción de KNO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O en

ambos catalizadores indica la presencia de precursor metálico depositado dentro de los poros y su respectivo óxido, el cual es generado cuando el catalizador se calcina en aire.

La figura 3.4, presenta los difractogramas en el rango  $2^\circ$ -  $80^\circ$ , para catalizadores con 50% de potasio soportado en  $\text{TiO}_2$  y TiHT.



**Figura 3.4** Difractograma para catalizadores de potasio: 50%K/TiO<sub>2</sub> y 50%K/TiHT calcinados a 500° C

La mayor carga de potasio sobre los respectivos soportes hace que destaque mayormente la presencia de KNO<sub>3</sub> por sobre anatasa, rutilo y K<sub>2</sub>O.

La idea de postular que parte los poros contengan especies de potasio (KNO<sub>3</sub>), es respaldada por los difractogramas presentados anteriormente. En ellos se detecta precursor metálico, principalmente a altas cargas de potasio. Aun cuando los catalizadores han sido calcinados a 500° C es consistente postular que los poros se llenan de KNO<sub>3</sub>, nitrato que al estar en el interior de los poros, no alcanza a descomponerse a pesar de que el catalizador

ha sido calcinado a 500° C (temperatura de descomposición de KNO<sub>3</sub> es alrededor de 400° C [4]). Por éste motivo es que se puede asegurar que el KNO<sub>3</sub> detectado en DRX corresponde a KNO<sub>3</sub> que está ocluido en los poros del soporte.

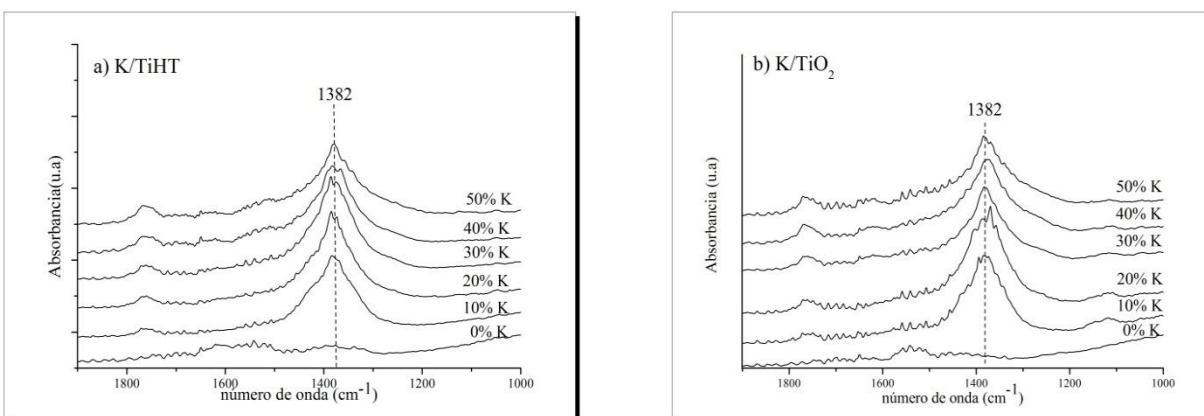
### 3.1.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

Los catalizadores de potasio soportados en TiO<sub>2</sub> y TiHT, han sido caracterizados a través de espectroscopia de reflectancia difusa, DRIFTS.

Debido a la incorporación de potasio (álcali) como metal activo, estos catalizadores poseen ciertas características básicas en su estructura. Por lo que el propósito es conocer el comportamiento de estos catalizadores frente a la adsorción de una molécula ácida de prueba, como el dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>.

Antes de realizar la adsorción de CO<sub>2</sub>, se tomaron espectros de cada uno de los catalizadores en ambiente de He. Antes de realizar estos experimentos los catalizadores ya calcinados a 500° C fueron purgados en He por 30 min a 200° C a fin eliminar agua fisisorbida. La figura 3.5 muestra los espectros correspondientes a los catalizadores de las series 1 (x%K/TiO<sub>2</sub>) y 2 (x%K/TiHT). Se puede observar una banda de adsorción en 1382 cm<sup>-1</sup> en todos los espectros de los catalizadores conteniendo potasio, la cual corresponde a especies carbonatadas. Debido a la dificultad para asociar un número de onda a una vibración de una especie en particular, es que algunos autores prefieren hacer la notación y asociarlo sólo a adsorción de “especies carbonatadas”, sin especificar si se trata de formatos, carbonatos o bicarbonatos [5].

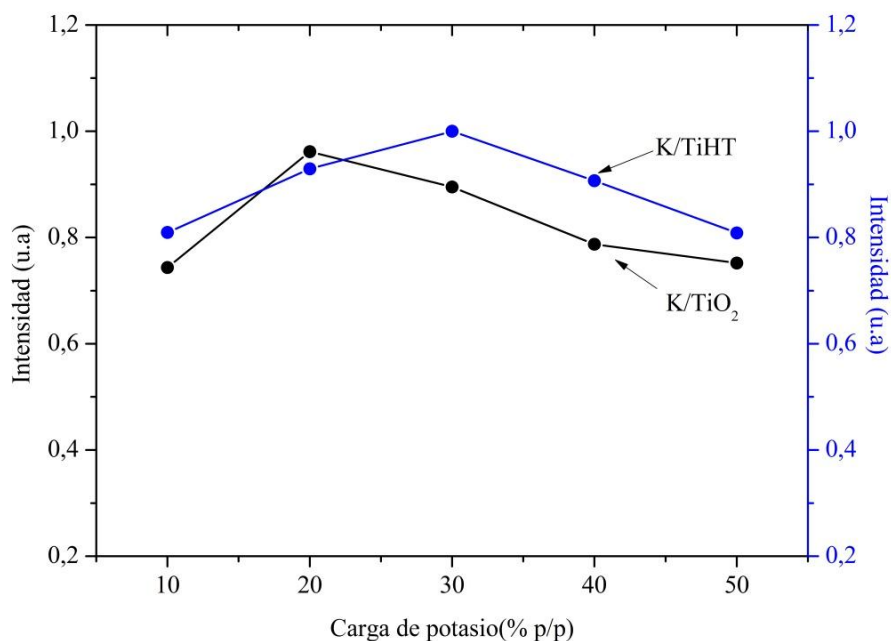




**Figura 3.5** Espectros DRIFT tomados a temperatura ambiente, luego de desgasificar las muestras en flujo de He a 200° C: a) K/TiHT y b) K/TiO<sub>2</sub>

Hay que recordar que la señal infrarroja de la figura 3.5, corresponde a CO<sub>2</sub> del ambiente, ya que estas muestras aún no han sido sometidas a flujo de la molécula de prueba. Por lo que, el CO<sub>2</sub> detectado, permite establecer que la sola presencia de álcali en los catalizadores es la responsable de la adsorción de dióxido de carbono desde el ambiente, lo cual permanece aún, luego de la desgasificación en la superficie de estos catalizadores. Nótese los espectros denotados 0%K, los cuales corresponden a los espectros tomados para cada soporte (sin calcinar); no presentan dicha banda de vibración en 1382 cm<sup>-1</sup>.

A fin de conocer la tendencia del comportamiento de estos catalizadores frente al CO<sub>2</sub> del ambiente, se ha integrado la banda de vibración (1382 cm<sup>-1</sup>). Esta integración ha sido representada en la figura 3.6.

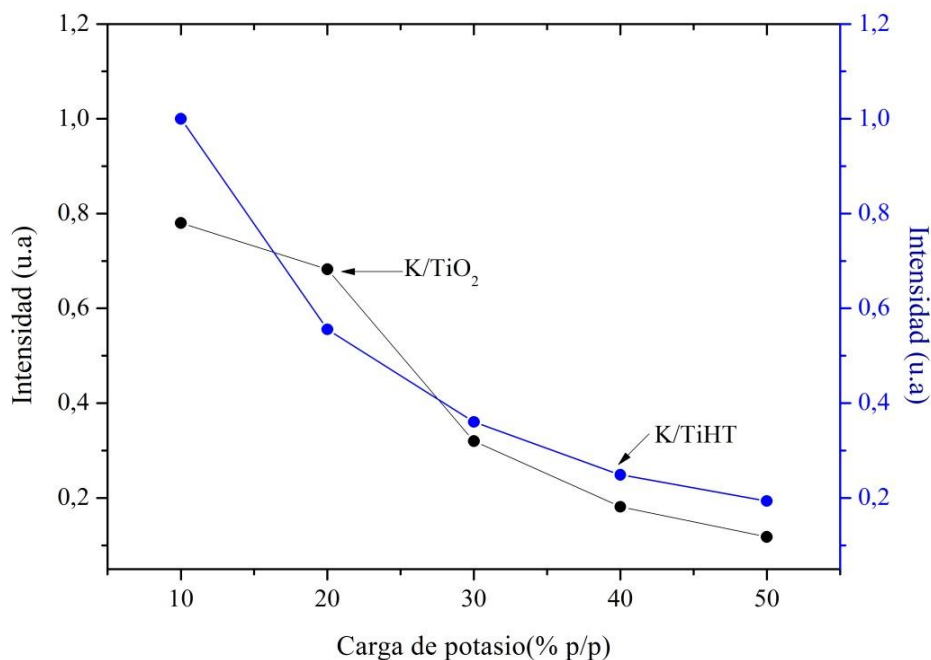


**Figura 3.6** Área integrada en el rango  $1600$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  para catalizadores  $x\%$  K/TiHT y  $x\%$  K/TiO<sub>2</sub> una vez desgasificados en He ( $x$  corresponde a la carga de potasio)

De la figura 3.6, es posible determinar una leve dependencia entre la intensidad de la banda ( $1382\text{ cm}^{-1}$ ) y la carga de potasio cargado. En ambas series existe una carga particular ( $30\%$  K/TiHT y  $20\%$  K/TiO<sub>2</sub> respectivamente), donde el CO<sub>2</sub> absorbido desde el ambiente, es máximo. Posterior a ambos máximos, las especies carbonatadas absorbidas disminuyen al aumentar la carga de álcali.

Luego de esto, se fluye una corriente gaseosa al  $10\%$  CO<sub>2</sub>/He por 1 hora y se purgan las muestras en un flujo de He por 30 minutos. A continuación, se toma el respectivo espectro IR.

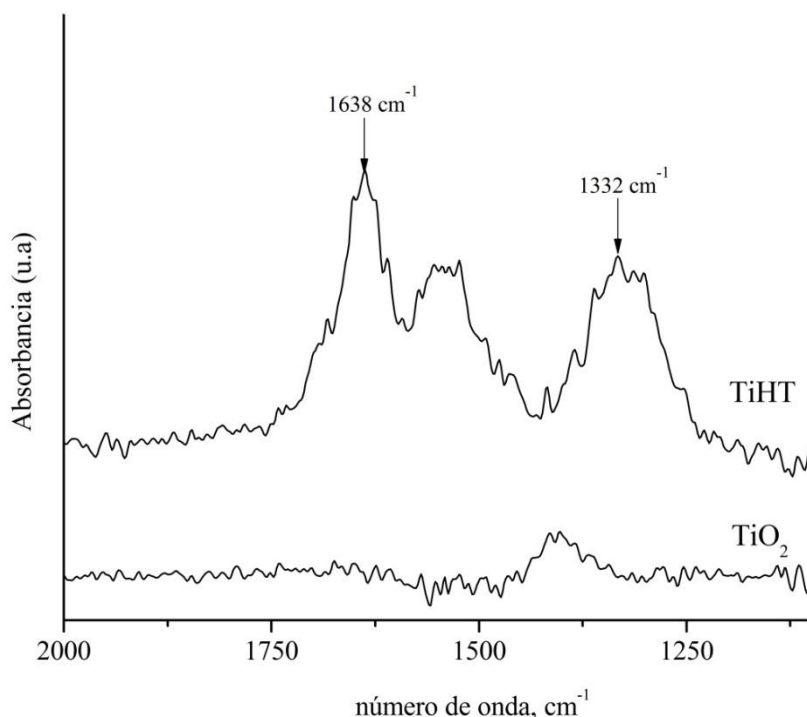
La figura 3.7 corresponde al área integrada de la banda de vibración centrada en  $1382\text{ cm}^{-1}$ , luego del tratamiento con  $10\%$  CO<sub>2</sub>/He y desgasificación (figura 3.6 y 3.7).



**Figura 3.7** Área integrada en el rango 1600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  para catalizadores x% K/TiHT y x% K/TiO<sub>2</sub> una vez fluido 10% CO<sub>2</sub>/He por 1 hora (x corresponde a la carga de potasio)

A medida que la carga de potasio aumenta, la tendencia en ambas series de catalizadores ha sido disminuir la intensidad de la banda en  $1382\text{cm}^{-1}$ , existiendo un máximo de dióxido de carbono adsorbido a la forma de carbonato: 10% K/TiHT y 10% K/TiO<sub>2</sub>. Estos resultados permiten concluir que una vez que los catalizadores han sido desgasificados, los catalizadores con 10% en carga de potasio, permiten la disponibilidad de aquellos sitios débiles de adsorción, los cuales, son capaces de re-adsorber dióxido de carbono.

La figura 3.8, indica la adsorción de CO<sub>2</sub> para los soportes calcinados, sin adición de álcali.



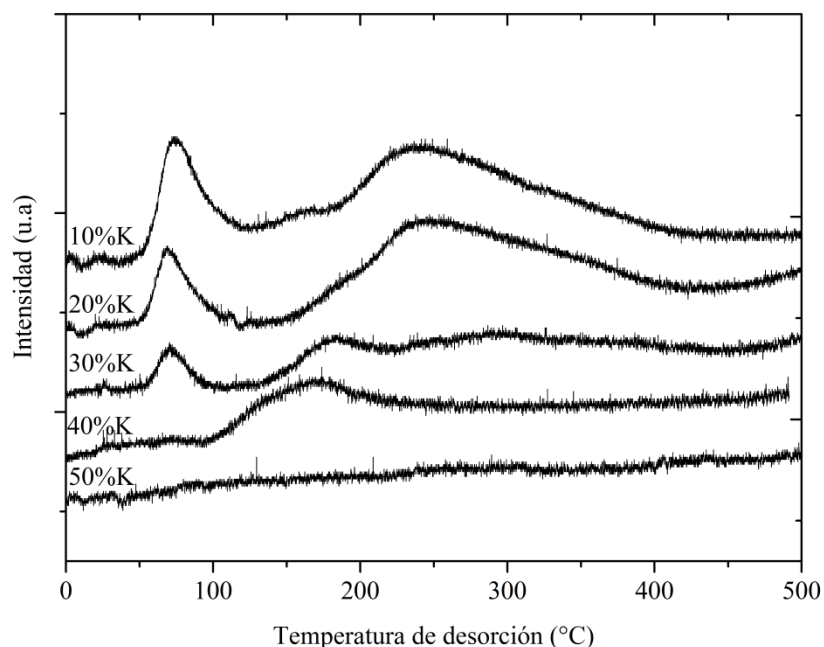
**Figura 3.8** Espectros DRIFTS para los soportes TiHT y TiO<sub>2</sub> calcinados a 500° C, tomados a temperatura ambiente en flujo de He, luego de adsorber 10%CO<sub>2</sub>/He por 1 hora

En esta figura, es posible determinar que el soporte hidrotérmal, TiHT (calcinado a 500°C) es capaz de adsorber CO<sub>2</sub>. Las asignaciones a las bandas de vibración corresponde a: 1332 cm<sup>-1</sup> asociado a especies de carbonato unidentado y entre la zona 1500- 1638 cm<sup>-1</sup> para el stretching C-O del carbonato asimétrico [6]. El segundo soporte (TiO<sub>2</sub> comercial), también calcinado a 500° C, no presenta banda de vibración asociada a adsorción de CO<sub>2</sub>. La diferencia a éste comportamiento podría tener relación con la preparación del soporte hidrotérmal, el cual involucra la participación de NaOH, el cual podría estar siendo el responsable de adsorber el dióxido. Por lo que los espectros DRIFTS de los catalizadores de la serie no sólo representan la adsorción de CO<sub>2</sub> desde el óxido de potasio, sino que también existe contribución del soporte.

#### 3.1.1.4 Desorción Térmica Programada de CO<sub>2</sub> (TPD CO<sub>2</sub>)

Para comprender la existencia y fuerza de los sitios básicos presentes en los catalizadores estudiados, estos han sido caracterizados por TPD-CO<sub>2</sub> [7]. Los resultados se presentan en las figuras 3.9 y 3.10.

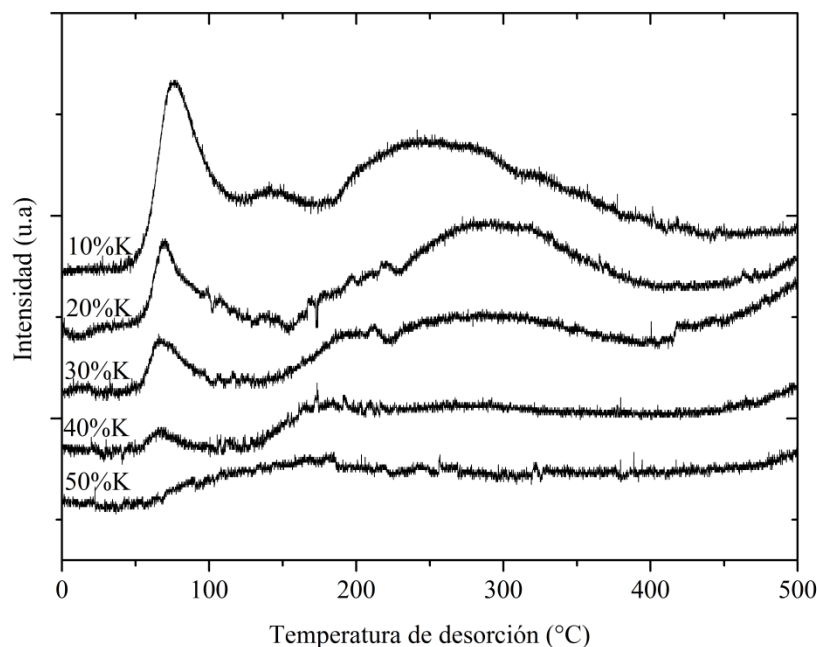
En la figura 3.9 se observan los perfiles de desorción de la serie de catalizadores de la serie 1 ( $x\%K/TiO_2$ ).



**Figura 3.9** Perfiles de desorción de  $CO_2$  para catalizadores  $x\%K/TiO_2$ . Pevio a todas las medidas de TPD, los catalizadores han sido calcinados a  $500^\circ C$  (1 hora) y tratados por 1 hora con una mezcla  $10\%CO_2/He$  y purgada en He

Se observa que a bajas cargas de potasio el peak de desorción alrededor de  $75^\circ C$  aparece bien definido. Entre  $200^\circ C$  y  $290^\circ C$  se observa un peak ancho, posiblemente existiendo algún peak dentro de éste. La presencia de un peak bien definido a  $75^\circ C$  es evidente para el catalizador  $10\% K/TiO_2$ , seguido de un peak con una amplia distribución entre  $200^\circ C$  y  $290^\circ C$  posiblemente correspondiendo a múltiples peaks asociados a sitios básicos. Además, las intensidades de estos peaks van disminuyendo a medida que la carga de potasio aumenta.

En la figura 3.10 se observan los perfiles de desorción de la serie de catalizadores de la serie 2 ( $x\%K/TiHT$ ).



**Figura 3.10** Perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  para catalizadores  $x\%K/\text{TiHT}$ . Pevio a todas las medidas de TPD, todos los catalizadores han sido calcinados a  $500^\circ\text{C}$  (1 hora) y tratados por 1 hora con una mezcla  $10\%\text{CO}_2/\text{He}$  y purgada en He

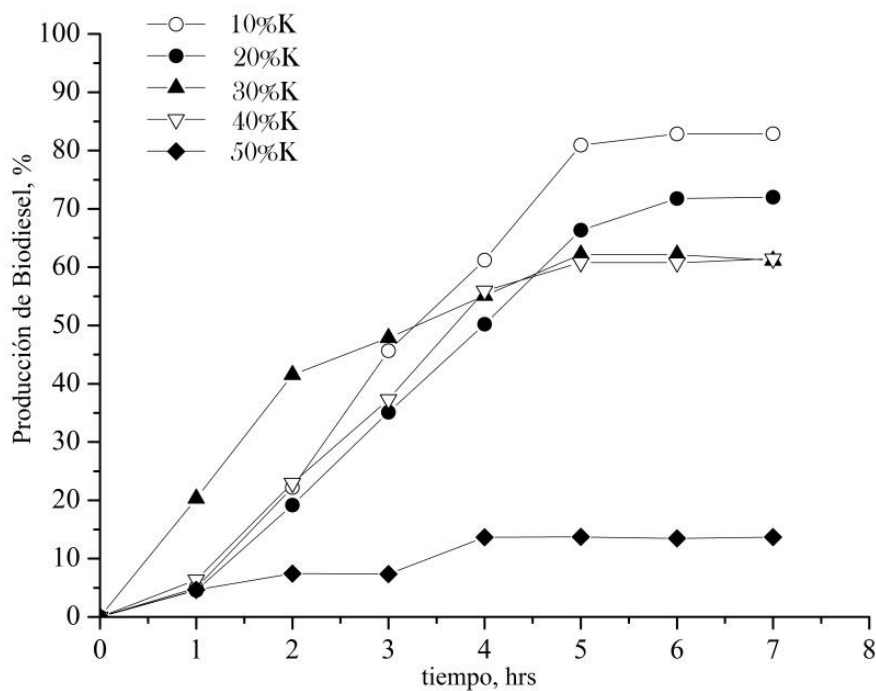
Los perfiles de desorción para la serie 2 ( $x\%K/\text{TiHT}$ ) resultan ser bastante similares a los perfiles de la serie 1 ( $x\%K/\text{TiO}_2$ ), por lo que la asignación de los peaks es la misma a la explicada anteriormente.

Otro punto importante es que para estos catalizadores los perfiles indiquen no sólo la adsorción de  $\text{CO}_2$  por parte del óxido alcalino, sino que también del soporte TiHT, debido a que la superficie del catalizador puede contener además de grupos hidroxilos, OH (soporte), sodio proveniente de la preparación hidrotetmal [8-10].

### 3.1.2 Actividad Catalítica

Ya presentada la caracterización de los catalizadores, en esta sección, se reportan los resultados de actividad catalítica y sus respectivas constantes de velocidad en ambas series de catalizadores de potasio.

En la figura 3.11, se muestran los resultados obtenidos en la actividad catalítica que resulta de la reacción de transesterificación del aceite de canola para la serie 1 ( $x\%K/\text{TiO}_2$ ).



**Figura 3.11** Efecto de la carga de potasio en catalizadores soportados en x%K/TiO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 1.2 g, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1, agitación= 6000 rpm, temperatura de calcinación 500° C

En la tabla 3.3 se indican las constantes de velocidad en cada uno de los sistemas estudiados, con el propósito de poder relacionar los resultados de área y con la actividad catalítica. Estas constantes de velocidad, han sido calculadas desde las respectivas pendientes de las gráficas  $\ln(A/A_0)$  v/s tiempo (hr), considerando una cinética de pseudo primero orden y están tomadas a las cuatro primeras horas de reacción [3, 25].

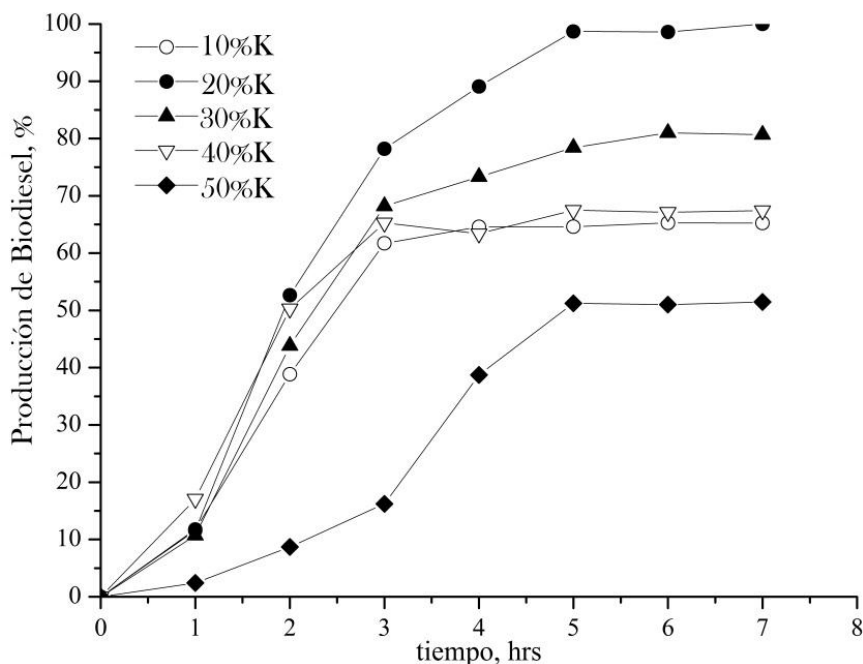
Es evidente la relación que existe entre los altos valores de las constantes de velocidad con los resultados de actividad catalítica. El mejor catalizador para la serie soportada en TiO<sub>2</sub> comercial, ha sido 10%K/TiO<sub>2</sub> ( $k = 0.304 \text{ hr}^{-1}$ ) y para la serie soportada en TiHT, 20%K/TiHT con una constante de velocidad de  $0.705 \text{ hr}^{-1}$ .

x% K	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	k(hr <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	86	0
1	77	0.018
5	55	0.207
10	31	0.304
20	8	0.212
30	3	0.183
40	<1	0.200
50	<1	0.033

**Tabla 3.3** Área superficial BET y constantes de velocidad (k) para catalizadores x%K/TiO<sub>2</sub> y soporte, calcinados a 500° C. Las constantes de velocidad han sido estimadas dentro de las cuatro primeras horas de reacción

Las constantes de velocidad presentadas, indican como mejor catalizador dentro de la serie 1, al catalizador 10%K/TiO<sub>2</sub> con una constante de velocidad de 0.304 hr<sup>-1</sup>, sin embargo el área superficial de éste catalizador es 31 m<sup>2</sup>/g.

Las curvas de actividad para la transesterificación del aceite de canola perteneciente a los catalizadores de la serie 2, x%K/TiHT se presentan en la figura 3.12.



**Figura 3.12** Efecto de la carga de potasio en catalizadores x%K/ TiHT. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 1.2 g, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite; 36:1, agitación: 6000 rpm, temperatura de calcinación: 500° C



La tabla 3.4 indica las constantes de velocidad en cada uno de los sistemas estudiados.

<b>x% K</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>k(hr<sup>-1</sup>)</b>
<b>TiHT</b>	102	0
<b>10</b>	83	0.417
<b>15</b>	-	0.473
<b>20</b>	19	0.705
<b>25</b>	-	0.609
<b>30</b>	6	0.419
<b>40</b>	3	0.435
<b>50</b>	<1	0.076

**Tabla 3.4** Área superficial BET y constantes de velocidad (k) para catalizadores x%K/TiO<sub>2</sub> y soporte, calcinados a 500° C. Las constantes de velocidad han sido estimadas dentro de las cuatro primeras horas de reacción

Las constantes de velocidad indicadas, reflejan como mejor catalizador para la serie 2 es el catalizador 20%K/TiHT, con una constante de velocidad de 0.705 h<sup>-1</sup>.

Para el primer set de catalizadores: x%K/TiO<sub>2</sub>, se ha determinado que el catalizador más activo resulta ser 10%K/TiO<sub>2</sub>. Por tanto, para corroborar que efectivamente el catalizador 10%K/TiO<sub>2</sub> es el más activo dentro de la serie 1, se impregnan catalizadores con cargas 1% y 5% de potasio y se mide su actividad catalítica.

Lo mismo surge para la serie 2 (x%K/TiHT). El catalizador más activo ha sido, 20% K/TiHT. Con el propósito de corroborar 20%K como carga óptima, se mide actividad catalítica para catalizadores con carga 15% y 25% de potasio.

En la figura 3.11 y 3.12 se representa la producción de biodiesel (%) respecto al tiempo de reacción (hora). Claramente, los catalizadores de potasio soportados en TiHT, son más activos que aquellos soportados en TiO<sub>2</sub> comercial. Logrando 100% de producción de biodiesel a las 5 horas de reacción con el catalizador 20%K/TiHT (k= 0.705 hr<sup>-1</sup>, ver tabla 3.4). Esta diferencia observada en la actividad catalítica, se debe al origen del soporte, puntualmente al método hidrotermal utilizado para generar TiHT. Debido a que las cargas estudiadas han sido las mismas, se utiliza el mismo precursor metálico y método de impregnación; por lo que la única diferencia radica en la naturaleza del soporte utilizado.

Sabiendo que los catalizadores han resultados ser activos en la transesterificación y seleccionando al catalizador más activo en la producción de biodiesel (20%K/TiHT calcinado a 500° C), se considera importante poder conocer los parámetros de reacción óptimos para esta reacción. Este es el propósito del estudio presentado a continuación.

### 3.2 Estudio de efecto de temperatura de calcinación en catalizador 20%K/TiHT

#### 3.2.1 Caracterización estructural de los catalizadores

Las características estructurales que tienen estos catalizadores nos permiten conocer en mayor profundidad acerca de estos materiales. Sin duda que poder relacionar los resultados de estas caracterizaciones con la alta o baja producción de biodiesel es un tema importante planteado dentro de los objetivos de esta tesis doctoral

Para ello, el catalizador 20%K/TiHT es calcinado a 300° C, 400° C, 500° C, 600° C, 700° C y 800° C.

##### 3.2.1.1 Área superficial BET

En la siguiente tabla se presentan los resultados de área superficial de los catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura).

Temperatura de calcinación (° C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
300	18	0.13
400	28	0.24
500	19	0.16
600	11	0.06
700	2	0.02
800	2	0.02

**Tabla 3.5** Área superficial BET para catalizadores 20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura

El efecto que tiene la calcinación del catalizador 20%K/TiHT resulta una propiedad importante en la actividad catalítica de estos catalizadores. Para ello se ha medido el área superficial de los catalizadores con carga 20% de potasio.

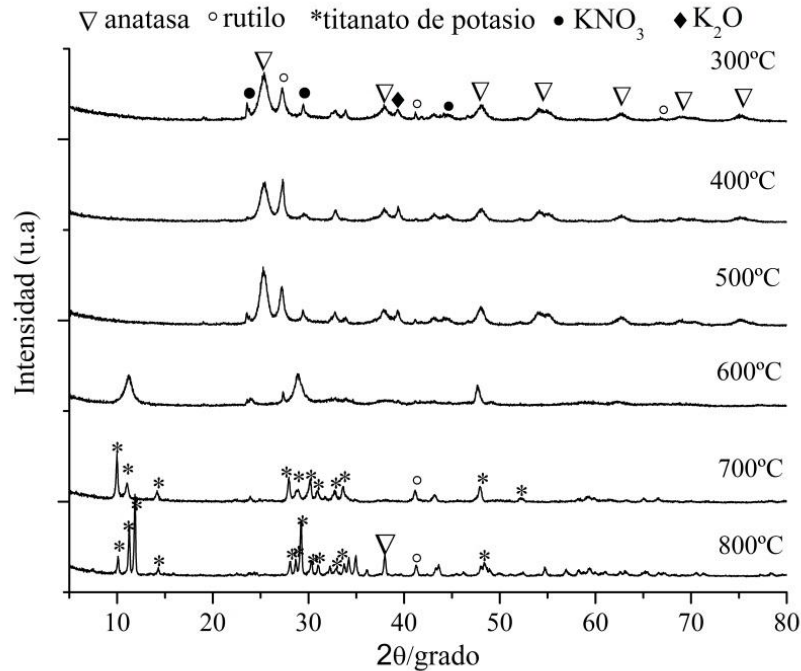
La tabla 3.5 indica la disminución del área superficial y volumen de poro a medida que la temperatura de calcinación aumenta. Por lo que a pesar de que el tratamiento hidrotérmal ( $S_{\text{BET}} = 286 \text{ m}^2/\text{g}$ , sin calcinar), permita tener un soporte de alta área, una vez que éste se impregna con el potasio y se calcina el catalizador, el área superficial del catalizador en la actividad del catalizador es irrelevante. La diferencia notoria es para aquellos catalizadores calcinados a  $700^\circ \text{ C}$  y  $800^\circ \text{ C}$ , los que arrojan 100% de biodiesel a las 2 horas de reacción (ver figura 3.24). Sin embargo con el catalizador calcinado a  $600^\circ \text{ C}$  también se logra buenos resultados para la producción de biodiesel.

Para el catalizador calcinado a  $300^\circ \text{ C}$ , el área superficial es de  $18 \text{ m}^2/\text{g}$ . La baja área se debe a que a esta temperatura, la presencia de nitratos no descompuestos es tal, que es posible que ocluya poros del catalizador. A medida que la temperatura de calcinación aumenta, desde  $500^\circ \text{ C}$  hasta  $800^\circ \text{ C}$  el área y el volumen de poro caen drásticamente, llegando a áreas casi nulas ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y volúmenes de poro muy pequeños ( $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Los bajos valores de área para los catalizadores calcinados a alta temperatura se atribuyen al llenado de poros con especies de potasio [11]. A  $500^\circ \text{ C}$  aún están presentes estas especies, las que ya a  $600^\circ \text{ C}$  han sido totalmente descompuestas.

La calcinación por sobre  $600^\circ \text{ C}$ , parece afectar la estructura cristalina del catalizador, lo cual se refleja en el abrupto descenso del área superficial y del volumen de poro.

#### 3.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el propósito de conocer el efecto de la estructura cristalina de estos materiales, se han realizado medidas de DRX para los catalizadores 20%K/TiHT calcinados a  $300^\circ \text{ C}$ ,  $400^\circ \text{ C}$ ,  $500^\circ \text{ C}$ ,  $600^\circ \text{ C}$ ,  $700^\circ \text{ C}$  y  $800^\circ \text{ C}$ .



**Figura 3.13** Difractograma para los catalizadores 20%K/TiHT, calcinados a distinta temperatura

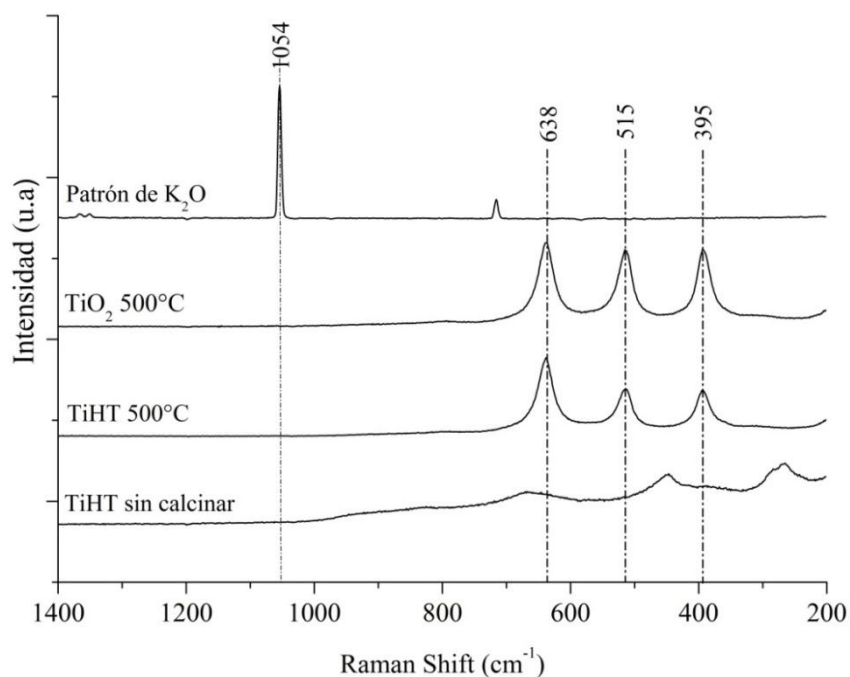
En la figura 3.13 se comparan las fases cristalinas presentes para cada una de las temperaturas de calcinación estudiadas. Se observa que en el catalizador calcinado a 300° C, existe presencia de anatasa y rutilo, pertenecientes al soporte. Se observa la presencia de  $\text{KNO}_3$  correspondiente al precursor metálico atrapado en los poros del soporte [11] y  $\text{K}_2\text{O}$  producto de oxidación del precursor metálico. A medida que la temperatura de calcinación aumenta desde 400° C a 500° C el precursor metálico no se observa debido posiblemente a su descomposición térmica. A 500° C existe poca evidencia de precursor metálico observándose difracción de anatasa, rutilo y  $\text{K}_2\text{O}$ .

Cuando la muestra es calcinada a 600° C, el difractograma resulta ser completamente diferente, respecto a aquellos difractogramas provenientes de catalizadores calcinados baja temperatura (bajo 600° C), como a aquellos calcinados a temperaturas sobre 600° C. Para el difractograma del catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C, es posible detectar como fase cristalina mayoritaria, titanato de potasio JCPDS N°00-032-0861 ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) y N° 00-041-1100 ( $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ) [12] y muy poco rutilo. Además, el catalizador calcinado a 800° C, resulta presentar la misma fase cristalina que el

difractograma del catalizador calcinado a 700° C, indicando que aún a ésta temperatura existe titanato de potasio.

### 3.2.1.3 Espectroscopía Raman

Con el propósito de tener mayor información respecto a la estructura cristalina del soporte, patrón de K<sub>2</sub>O y de los catalizadores 20%K/TiHT, se han tomado las medidas de espectroscopia raman.

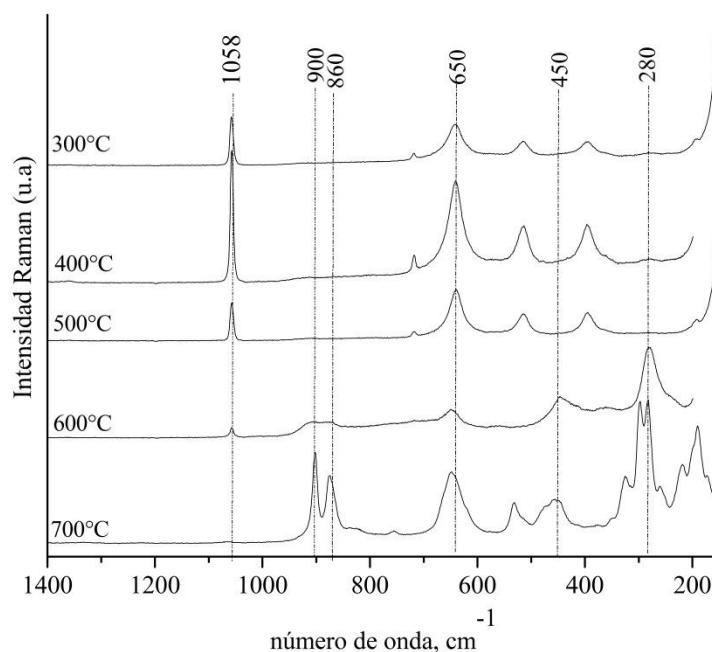


**Figura 3.14** Espectros raman para el patrón de K<sub>2</sub>O, soporte comercial TiO<sub>2</sub> (Aldrich) calcinado a 500° C y soporte hidrotermal TiHT, calcinado a 500° C

En la figura 3.14 se observan que en el soporte hidrotermal sin calcinar es posible detectar peak anchos a 266 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup> y 668 cm<sup>-1</sup>. Una vez que el soporte hidrotermal es calcinado a 500° C, estos peak sufren desplazamiento, ubicándose en 395 cm<sup>-1</sup>, 515 cm<sup>-1</sup> y 638 cm<sup>-1</sup>, los cuales son peak reportados y característicos de la fase anatasa del soporte. Los mismos peak son característicos para el soporte comercial calcinado a 500° C [13]. La diferencia entre los espectros raman del soporte hidrotermal sin y con calcinación, se debe al método hidrotermal utilizado ya que durante la calcinación del soporte TiHT, el material sufre cambios en su red cristalina [14]. El espectro presentado para el patrón K<sub>2</sub>O,

presenta una frecuencia característica en  $1053\text{ cm}^{-1}$  y  $713\text{ cm}^{-1}$  [15], sirviendo como referencia para poder detectar el enlace K-O en los catalizadores de potasio.

La figura 3.15, indica los espectros raman para los catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distintas temperaturas, en el rango de calcinación:  $300^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.15** Espectros raman para catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distinta temperatura

En la figura 3.15 se observa para los catalizadores calcinados entre  $300^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  espectros similares, asociados a presencia de anatasa del soporte,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Para el catalizador calcinado a  $600^\circ\text{C}$  se observa un espectro diferente. Las frecuencias características de anatasa no aparecen definidas, y es posible detectar muy poca presencia de K-O. Además aparecen bandas anchas alrededor de  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $445\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ . A  $700^\circ\text{C}$  de calcinación, se observa un espectro raman definido. Las frecuencias:  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $450\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$ ,  $860\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  se hacen más importantes, pues éste es un espectro característico de titanato de potasio; donde se asocia la frecuencia  $860\text{ cm}^{-1}$  a interacción Ti-O,  $650\text{ cm}^{-1}$  a fuerte interacción Ti-O-Ti,  $510\text{ cm}^{-1}$  a la interacción algo más débil K-O-

Ti y a  $399\text{ cm}^{-1}$  la muy débil interacción K-O-Ti [16-19]; además desaparece por completo los peak asociados al enlace K-O aislado.

#### 3.2.1.4 Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES)

Existen variados reportes que aluden respecto a la lixiviación que sufriría el álcali hacia el medio alcohólico. Esto constituye un problema, pues la presencia del álcali en la solución conllevaría a la reacción de transesterificación en condiciones homogéneas. Puesto que el objetivo es recuperar y reutilizar el catalizador, la lixiviación de potasio y la reacción homogénea van en contra de tal objetivo. Para ello, se han realizado medidas de ICP OES a la fase líquida que contiene los metilésteres luego de 7 horas de reacción. El propósito de tal medida será determinar el contenido de K y Ti en la solución y correlacionar la presencia del álcali en la solución con la actividad hacia la producción de metilésteres.

Para éste estudio, se toma como referencia los catalizadores 20%K/TiHT calcinados a  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$ . Cada uno de los catalizadores, se mantiene bajo reflujo de metanol durante 7 horas. Luego de ello, el metanol es recuperado a través de filtrado y centrifugación a 6000 rpm. Si ocurre lixiviación hacia el medio líquido, el metanol recuperado y libre de catalizador sólido debiera contener potasio y, por tanto, esta solución de metanol recuperada debiera mostrar alta actividad (reacción homogénea). Con éste metanol recuperado, se realizan 3 reacciones, para cada uno de los sistemas analizados (sin catalizador sólido), midiendo su actividad a las 7 horas (Efectivamente, se obtuvo 1%, 7%, y 27% de conversión a metilésteres). Estas mismas muestras líquidas fueron analizadas por ICP OES, entregando 24 mg/L, 68 mg/L y 137 mg/L de potasio. En otras palabras, el metanol en solución contendría especies de potasio con actividad en la producción de metilésteres.

Sin duda, que tener potasio en la solución es algo no deseado, ya que se requiere comprobar que éste potasio en solución no esté siendo el responsable de llevar a cabo la transesterificación; ya que si así fuese, estaría gobernando un sistema catalítico en fase homogénea.

Para comprobar éste último punto, se han preparado soluciones de KOH en CH<sub>3</sub>OH (en concentraciones: 24 mg/L, 68 mg/L y 137 mg/L de potasio). Éstas son las mismas concentraciones de potasio que resultaron del análisis de la solución de metanol refluja en catalizador por 7 horas. El objetivo de preparar soluciones de KOH con estas concentraciones, es probar realmente la actividad homogénea de estas cantidades de potasio en solución. De obtenerse la misma actividad encontrada con el potasio lixiviado, se probaría que todo el potasio que se lixivia participa en la reacción homogénea de transesterificación. Con cada una de estas soluciones alcohólicas se lleva a cabo una reacción homogénea y se comparan los resultados de actividad catalítica luego de 7 horas de reflujo. La conversión a metiésteres resulta ser 3%, 54% y 65%, respectivamente.

Los resultados del contenido de K y Ti en la fase líquida y las respectivas actividades catalíticas, se presentan en la tabla 3.6.

Calcínación (° C)	Ti(mg/L)	K(mg/L)	Actividad (%) en Metanol recuperado	Actividad (%) en KOCH <sub>3</sub>
300	< 0,05	24	1	3
500	< 0,05	68	7	54
700	< 0,05	137	27	65

**Tabla 3.6** Análisis químico de ICP OES para la fase líquida en catalizadores sólidos K/TiHT calcinados a 300° C , 500° C y 700° C y actividades catalíticas a las 7 horas para sistemas catalíticos donde la reacción se lleva a cabo con metanol recuperado y en KOCH<sub>3</sub>

De acuerdo a la tabla 3.6, es evidente que las actividades catalíticas, considerando el metanol recuperado y KOCH<sub>3</sub>, son distintas. Con ello, se puede establecer que cuando la reacción se lleva a cabo con catalizadores sólidos, del tipo K/TiHT, aun cuando haya lixiviación de especies de potasio hacia la solución, la actividad de tales especies es muy menor. Es posible que el potasio lixiviado medido en ICP OES corresponda a potasio coloidal que quedó suspendido en la fase líquida medida, proveniente del catalizador heterogéneo, lo cual también explica la presencia de Ti en las soluciones analizadas.



Además, si fuese potasio iónico su actividad sería mayor (quinta columna de izquierda a derecha en tabla 3.6). De esta manera, se puede concluir que la lixiviación de especies de potasio hacia la solución reaccionante es prácticamente despreciable. Efectivamente, la reacción ocurre en condiciones heterogéneas y las actividades reportadas en este trabajo corresponden totalmente a la actividad de los catalizadores sólidos.

### 3.2.1.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El propósito de realizar esta técnica es poder conocer los estados de oxidación en que se encuentran los principales elementos en la superficie del catalizador 20%K/TiHT cuando éste es calcinado a 300° C, 500° C y 700° C y sus diferencias significativas en cada uno de los espectros, pudiendo respaldar estos resultados con la alta actividad catalítica que se presenta cuando el catalizador varía su temperatura de calcinación.

La tabla 3.7 indica los resultados de XPS para los tres catalizadores de potasio tomados como referencia:

Catalizador	Temperatura de calcinación (° C)	Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	O 1s (eV)	K 2p <sub>3/2</sub> (eV)	K/Ti at
20%K/TiHT	300	457.37	528.85(83.1) 532.25(16.9)	292.2	1.01
20%K/TiHT	500	457.48	528.98(85.57) 532.23(14.43)	292.03	1.04
20%K/TiHT	700	457.21	528.65 (35.8 ) 530.16(64.22 )	291.73	1.05

**Tabla 3.7** Energías de ligadura (eV) para Ti 2p<sub>3/2</sub>, O 1s y K 2p<sub>3/2</sub> y razón atómica superficial K/Ti en catalizadores 20%K/TiHT calcinado a 300° C, 500° C y 700° C. Los valores entre paréntesis presentados en la columna del O1s corresponden al porcentaje de relativo de cada oxígeno

La tabla 3.7 indica la razón atómica superficial K/Ti, la cual se mantiene constante en el rango de temperaturas estudiadas. La energía de ligadura para K 2p y Ti 2p se mantienen constantes a medida que la calcinación aumenta. Lo relevante es poder observar dos 2 tipos de oxígeno desde los 300° C en adelante: el primero de ellos corresponde a energías de ligadura de 528 eV; y la segunda señal corresponde a aquellos oxígenos que emiten energía a alrededor de los 532 eV. El primero asociado a oxígenos de

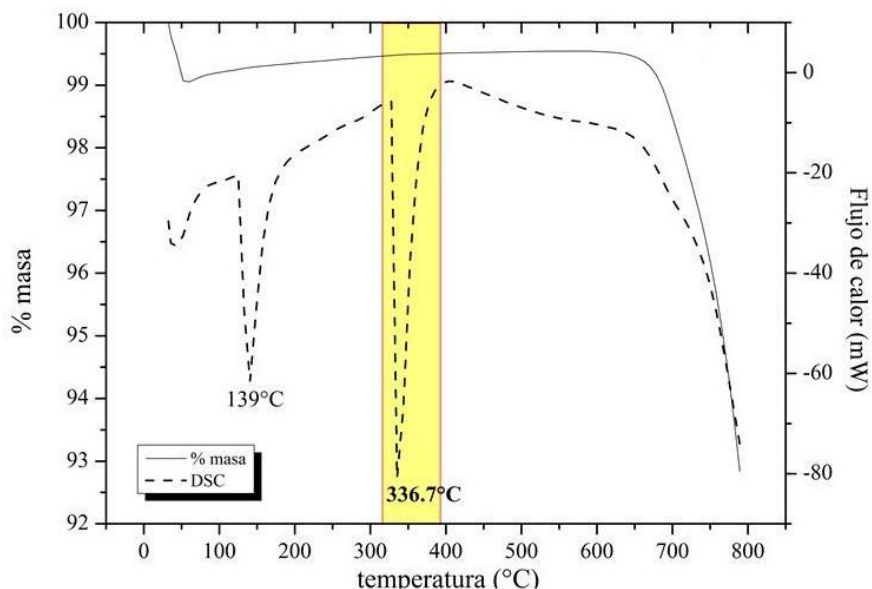
la red cristalina,  $O^{2-}$  y el de 532 eV, correspondiente a oxígeno adsorbido de forma superficial, el cual es denotado por algunos autores como  $O^-$ , haciendo mención a que sólo se trata de oxígenos débiles y con un estado de oxidación distinto de 2 [30-33].

El oxígeno de la red cristalina (528 eV) tiene un fuerte carácter de sitio básico de lewis y en general es considerado por muchos autores como el centro activo para la transesterificación [32]

El tener información respecto al cambio evidente en los tipos de oxígenos y la relación de éstos con sus propiedades básicas, nos conduce a conocer acerca de la estabilidad térmica del catalizador 20%K/TiHT, realizando así las medidas de TGA/DSC.

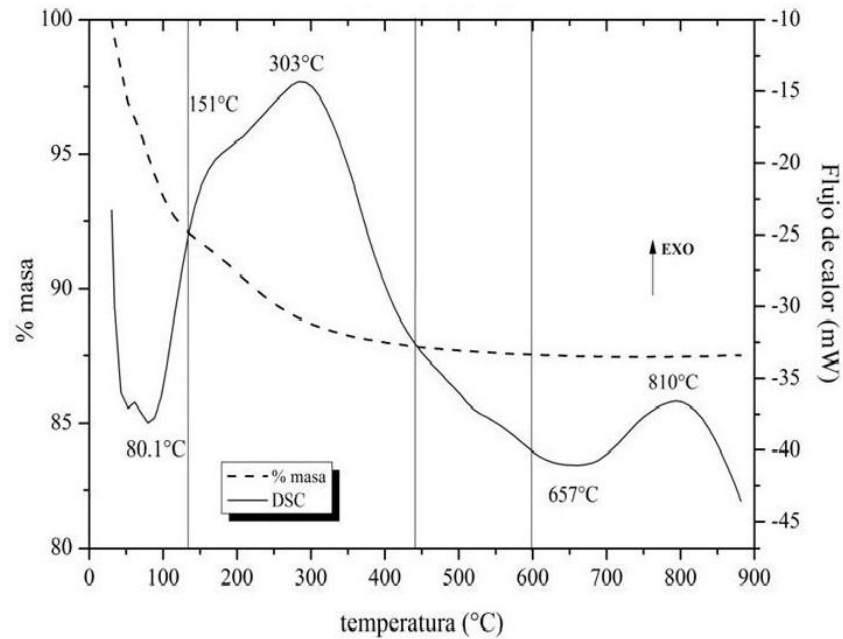
### 3.2.1.6 Análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido (TGA /DSC)

Este método, ha permitido establecer las temperaturas de descomposición del precursor metálico, del soporte hidrotermal (TiHT) y también poder estimar los cambios que están ocurriendo con la descomposición del catalizador 20%K/TiHT. En la figura 3.16 se presenta el perfil de descomposición del nitrato de potasio.



**Figura 3.16** Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido para  $KNO_3$

La figura 3.17 presenta el perfil de descomposición del soporte TiHT.

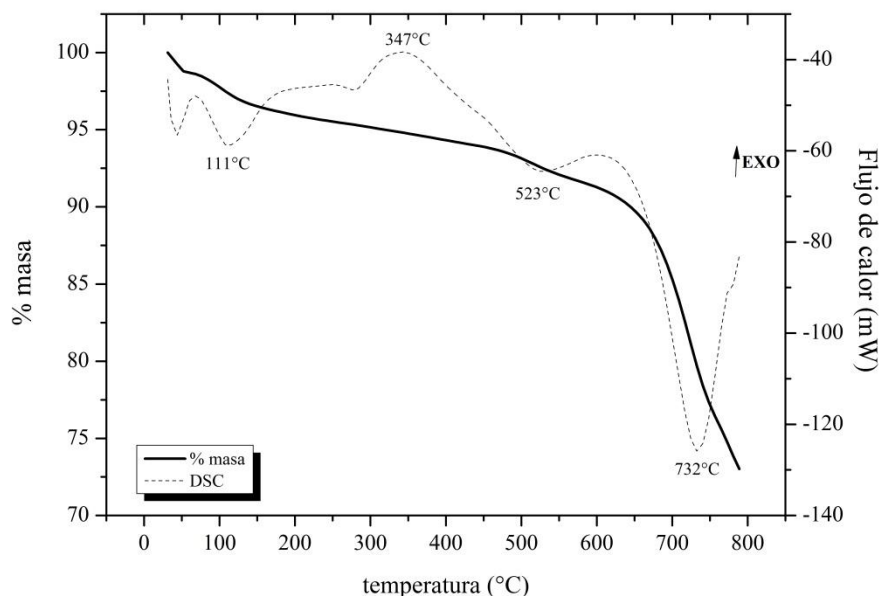


**Figura 3.17** Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido el soporte TiHT (sin calcinar)

La figura 3.16 muestra una primera descomposición a 139°C, la cual corresponde a eliminación de agua superficial, mientras que la descomposición del  $\text{KNO}_3$  ocurre a los 336.7° C [34]. La figura 3.17 es algo más compleja que la anterior, se observa un TGA característico de materiales sintetizados a través de método hidrotermal, donde se aprecia una suave inflexión de la curva asociada a la deshidratación del soporte. Desde temperatura ambiente hasta 135°C, la pérdida de agua es un 8% (desde la masa inicial) correspondiente a pérdida de agua adsorbida de forma física, luego entre 150° C hasta 450° C, la pérdida es de un 4.3% y se asocia a la pérdida de grupos OH desde el material hidrotermal, desde 450° C hasta 600°C la pérdida es de un 0.26 %. Sobre 600° C la pérdida de agua es sólo de un 0.02% [35,36]. El perfil de DSC concuerda con la información que se ha podido dilucidar en el TGA. A 80.1° C, se observa un peak endotérmico correspondiente a la pérdida de agua fisisorbida. Sobre 200° C la pérdida de agua se asocia a la eliminación de agua a nivel estructural, concordando con lo citado por algunos autores que lo asocian a un proceso exotérmico. A 657° C, ocurre la descomposición de

intermediarios de  $(\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1})$ ;  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , que corresponde a la especie que resulta desde el tratamiento hidrotérmal. A  $810^\circ\text{C}$ , se observa el peak asociado a la formación de anatasa.

La figura 3.18 presenta perfil de descomposición del catalizador 20%K/TiHT.



**Figura 3.18** Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido para catalizador 20%K/TiHT

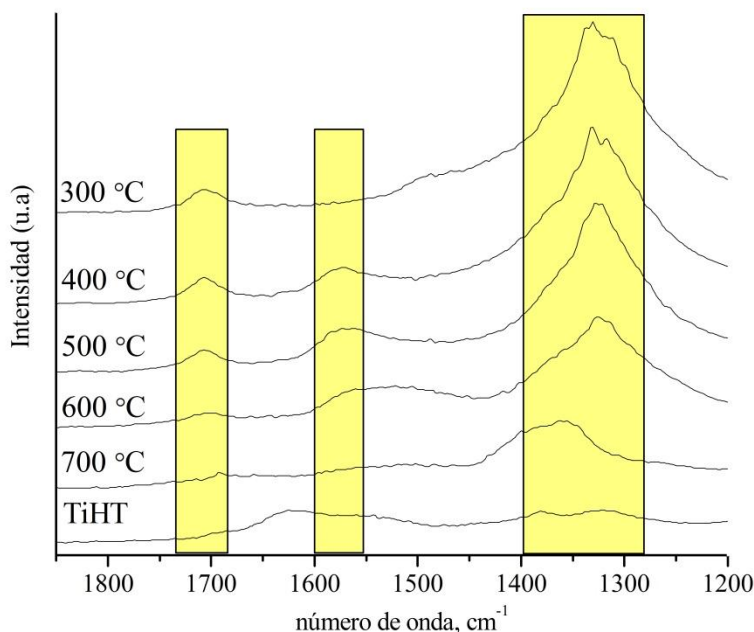
En la figura 3.18 se observa un TGA que indica una pérdida de masa en todo el rango de temperatura estudiado, siendo un descenso más pronunciado sobre los  $650^\circ\text{C}$ . El DSC, nos indica a  $111^\circ\text{C}$  y  $347^\circ\text{C}$  la eliminación de agua fisisorbida y agua interlaminar respectivamente. Hay autores que asignan que a  $523^\circ\text{C}$  estaría ocurriendo sólo la deshidratación del material hidrotérmal. El peak centrado a  $732^\circ\text{C}$  se asocia a la formación de titanato de potasio.

Teniendo en cuenta la caracterización presentada hasta ahora es necesario complementarla con técnicas que permitan conocer las características ácido base de los catalizadores aplicados a la transesterificación. Es por este motivo, que a continuación se presentan técnicas exclusivamente destinadas a conocer las propiedades ácido base de los catalizadores aplicados a la producción de biodiesel.

### 3.2.1.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

Ya se ha mencionado, que el hecho de que los catalizadores estudiados posean un metal alcalino, como potasio, le otorga características básicas a estos catalizadores. Por este motivo, se realizan medidas DRIFTS donde se adsorbe  $\text{CO}_2$  a los catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura).

La figura 3.19 presenta los espectros DRIFTS para los catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distintas temperaturas y del soporte hidrotermal calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.19** Espectros DRIFT para catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distintas temperaturas, luego de 1 hora de 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$  a  $200^\circ\text{C}$

Los resultados presentados en la figura 3.19 muestran la formación de especies carbonatadas en todos los catalizadores y la poca o nula adsorción de  $\text{CO}_2$  por parte del soporte hidrotermal calcinado a  $500^\circ\text{C}$ . Las bandas de vibración, para catalizadores calcinados entre  $300^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  indican presencia de carbonato a  $1710\text{ cm}^{-1}$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$ , bicarbonato alrededor de  $1430\text{ cm}^{-1}$  y formato entre  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ [20]. Para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a  $700^\circ\text{C}$  se observa presencia de formato y una

disminución en la intensidad de dicha banda, posiblemente producto de cambio estructural que sufre el catalizador entre 600° C y 700° C; cambio que ha visto por DRX y por espectroscopía raman.

### 3.2.1.8 Adsorción de Piridina

El propósito ha sido cuantificar los sitios ácidos totales (SAT) presente en los catalizadores 20%K/TiHT calcinados a distinta temperatura

Para ello, se ha tomado como referencia la siguiente tabla, donde se explica el tipo de unión que se forma en cada una de las señales específicas a un tipo de centro ácido.

Tipo de centro ácido	Unión	Banda característica en espectro IR (cm <sup>-1</sup> )
Brönsted	Protonación para dar ión piridinio (Py-H <sup>+</sup> )	1383
Lewis	Interacción del par de electrones del N con centro deficitario de electrones	1450

**Tabla 3.8** Asignación de bandas características del IR de la piridina adsorbida en centros ácidos

En el rango 2000 – 1000cm<sup>-1</sup> de un espectro IR se puede distinguir y diferenciar la interacción de la molécula de piridina con la superficie del catalizador heterogéneo, formando ion piridinio, cuando la piridina interacciona con un protón de la superficie del catalizador (sitio ácido de brönsted), y/o cuando el par de electrones lábil de la piridina interacciona con un catión de la superficie del catalizador (sitio ácido de lewis).

En la tabla 3.9 se presenta la cuantificación de los centros ácidos presente en tres catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinados a 300° C, 500° C y 700° C).

Catalizador 20%K	Calcinación (° C)	LAS	BAS	SAT (mmol/g)	Producción Biodiesel (2horas)
K/TiHT	300	0	0.35	0.35	23
K/TiHT	500	0	0.28	0.28	53
K/TiHT	700	0.05	0	0.05	100

**Tabla 3.9** Cuantificación de SAT (sitios ácidos totales) en catalizadores sólidos por adsorción de Py desorbida a 25° C (mmol/g). Dónde: LAS (sitios ácidos de lewis), BAS (sitios ácidos de brönsted), (SAT) sitios ácidos totales

En la tabla 3.9 se presenta los centros ácidos de lewis (LAS) y brönsted(BAS) de tres catalizadores que han sido tomados como referencia; para conocer la tendencia respecto a los centros ácidos cuando la calcinación del catalizador de potasio varía. Se concluye que para una misma carga de potasio (20%), es la calcinación del catalizador la que influye en tener más o menos centros ácidos. Se observa como a 300° C y 500° C de temperatura de calcinación existen sólo centros ácidos de tipo brönsted en el catalizador; asumiendo la interacción de la piridina con protones (H<sup>+</sup>) provenientes del soporte. A 700° C, la cantidad de centros ácidos es evidentemente baja, sólo se detecta presencia de centros ácidos de tipo lewis, asociado a la interacción de piridina con centros deficitarios de electrones. El catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C es quien presenta el menor número de SAT, indicando que es el catalizador menos ácido de aquellos presentados. Estos resultados muestran cierta lógica, debido a que al aumenta la temperatura de calcinación, lo que está ocurriendo es la deshidroxilación de la superficie del catalizador, eliminando grupos OH presentes.

Teniendo una tendencia general de los sitios ácidos presentes en la serie de catalizadores, es útil conocer sus propiedades básicas.

### 3.2.1.9 Titulación Hammett

El principal objetivo es poder cuantificar los sitios básicos (SBT) presentes en los catalizadores utilizados en la transesterificación del aceite de canola. De acuerdo a lo reportado en literatura [24, 32, 38-40], los sitios básicos en catalizadores heterogéneos son centros activos para la transesterificación.

Los resultados cualitativos se muestran en la tabla 3.10:

Catalizador 20%K	Calcinación (°C)	3.3 <H_ <6.8	6.8 <H_ <8.8	8.8 <H_ 9.8	9.8 <H_ 15
K/TiHT	300	débil	-	-	-
K/TiHT	400	-	✓	-	-
K/TiHT	500	-	✓	✓	-
K/TiHT	600	-	-	-	✓
K/TiHT	700	-	-	-	✓
K/TiHT	800	-	-	-	✓

**Tabla 3.10** Determinación cualitativa de Hammett para catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinado a distintas temperaturas). Indicadores utilizados: amarillo de dimetilo ( $pK_{BH}=3.3$ ), rojo neutro ( $pK_{BH}=6.8$ ), azul de timol ( $pK_{BH}=8.8$ ), fenolftaleína ( $pK_{BH}=9.8$ ), 2,4-dinitroanilina ( $pK_{BH}=15$ )

Los resultados presentados en la tabla 3.10 indican la clara tendencia que se presenta a medida que la calcinación del catalizador se hace mayor. El rango de indicadores presentados va desde menor basicidad (izquierda) hacia mayor basicidad (derecha), por tanto cuando en catalizador 20%K/TiHT es calcinado entre 600° C y 800° C la fuerza de los centros básicos es mayor que cuando la calcinación del catalizador es menor. La columna de la derecha hace evidente la importancia de la basicidad con la actividad catalítica.

A continuación se presenta la cuantificación de estos SBT (sitios básicos totales), calculados a partir de la titulación Hammett realizada.

Catalizador 20%K	Calcinación (°C)	3.3 <H_ <6.8	6.8 <H_ <8.8	8.8 <H_ <9.8	9.8 <H_ <15	SBT (mmol/ g)
K/TiHT	300	0.91	-	-	-	0.91
K/TiHT	400	-	4.04	-	-	4.04
K/TiHT	500	-	3.25	4.10	-	7.35
K/TiHT	600	-	-	-	6.68	6.68
K/TiHT	700	-	-	-	6.88	6.88
K/TiHT	800	-	-	-	6.63	6.63

**Tabla 3.11** Determinación cuantitativa de Hammett para catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinado a distintas temperaturas). Indicadores utilizados: amarillo de dimetilo ( $pK_{BH}=3.3$ ), rojo neutro ( $pK_{BH}=6.8$ ), azul de timol ( $pK_{BH}=8.8$ ), fenolftaleína ( $pK_{BH}=9.8$ ), 2,4-dinitroanilina ( $pK_{BH}=15$ ). El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango.



La tabla 3.11 indica el número de sitios básicos (mmol/g) para cada uno de los indicadores Hammett estudiados. Para cada indicador, se realiza la valoración por triplicado. Si existe cambio de color del sólido, es porque existen sitios básicos. Así se realizan las sucesivas titulaciones con el resto de los indicadores. La suma de todos los centros básicos (considerando todo el set de indicadores), permite conocer el número de sitios básicos totales (STB). Cuando el catalizador 20%K/TiHT es calcinado a 300°C, se observa sólo viraje con el indicador amarillo de dimetilo (indicador de menor fuerza básica,  $pK_{BH}=3.3$ ), obteniéndose 0.91 mmol/g de sitios básicos por gramo de catalizador. La tabla 3.10 indica que los sitios básicos corresponden a sitios básicos débiles, debido a la poca intensidad del color al que vira. A 400° C el catalizador posee sitios básicos de mayor fuerza, debido a que el viraje de color se produce con el indicador rojo neutro (indicador de mayor fuerza básica que amarillo de metilo). A medida que aumenta la temperatura de calcinación, el catalizador posee dos tipos de sitio básico; un tipo de la misma fuerza básica que para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 400° C y otro tipo de centro que vira con el indicador azul de timol. ( $pK_{BH}= 8.8$ ).La presencia de estos centros de mayor fuerza básica están relacionados a los buenos resultados de actividad catalítica (100% biodiesel a las 5 horas de reacción).

A 600° C, 700° C y 800° C, se observa que los centros básicos son similares en cuanto a fuerza y número de sitios. Son centros básicos de mayor fuerza que para cuando el catalizador es calcinado a menor temperatura. A pesar de que no se observa mayor número de centros básicos, son sitios de mayor fuerza. Este comportamiento, asociado a la actividad catalítica, permite corroborar que la basicidad del catalizador heterogéneo es fundamental en la transesterificación y que la fuerza de estos sitios es mucho más determinante que el número de sitios que pudiese tener el catalizador heterogéneo.

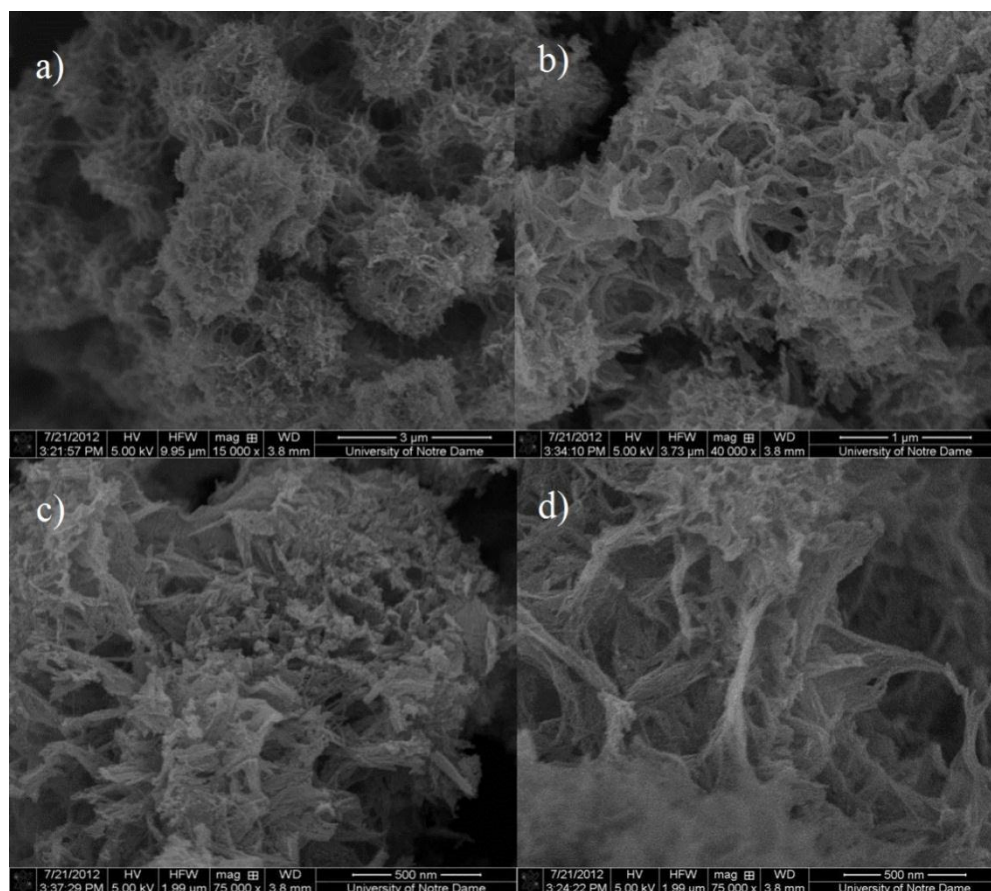
### 3.2.2 Caracterización morfológica de los catalizadores

La caracterización morfológica permite conocer si existe diferencia evidente en los catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinado a distintas temperaturas).

### 3.2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El propósito de ésta técnica es conocer la morfología de tres catalizadores de la serie 3, y del soporte hidrotermal. Los catalizadores 20%K/TiHT tomados como referencia son los calcinados a 300° C, 500° C y 700° C.

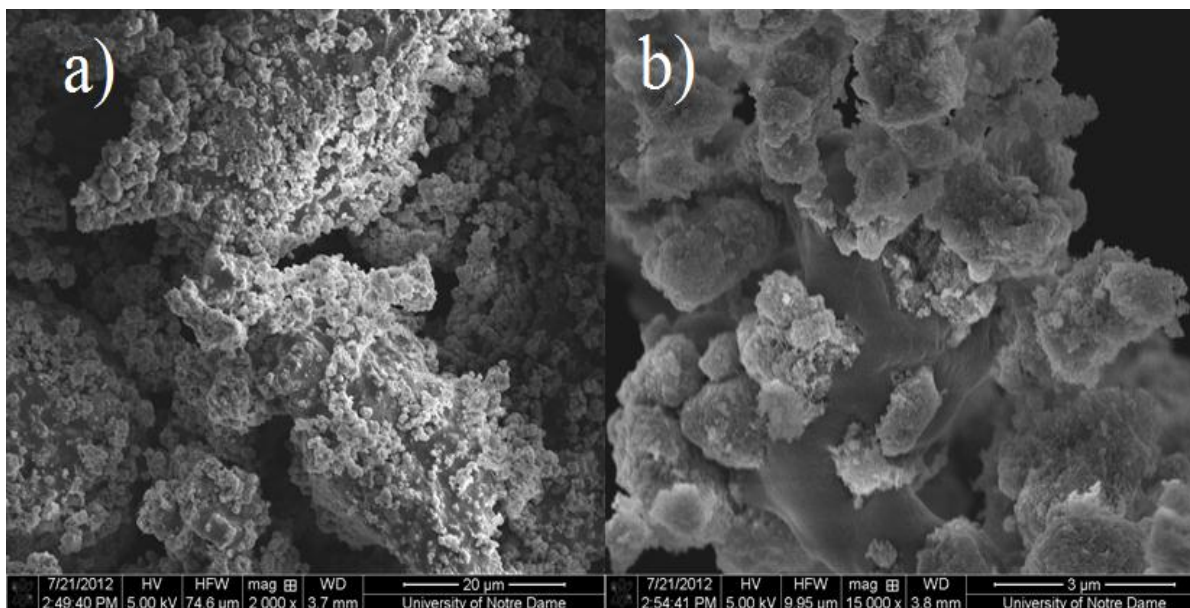
A continuación se presentan las micrografías para el soporte hidrotermal y para los catalizadores de potasio calcinados a tres distintas temperaturas.



**Figura 3.20** Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el soporte TiHT fresco (sin calcinar) y secado en aire a 110° C por 48 horas. a) 15 K magnificación, b) 40 K magnificación, c) y d) 75 K magnificación

En la figura 3.20 se presentan las micrografías para TiHT sin calcinar; en ellas es posible notar la morfología característica de óxido de titanio hidrotermal. Este tipo de morfología es conocida en la literatura como: *noodle shape*, debido a la forma de fideo entrecruzados [39] responsables del alta área superficial de éste material ( $S_{BET} = 286 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

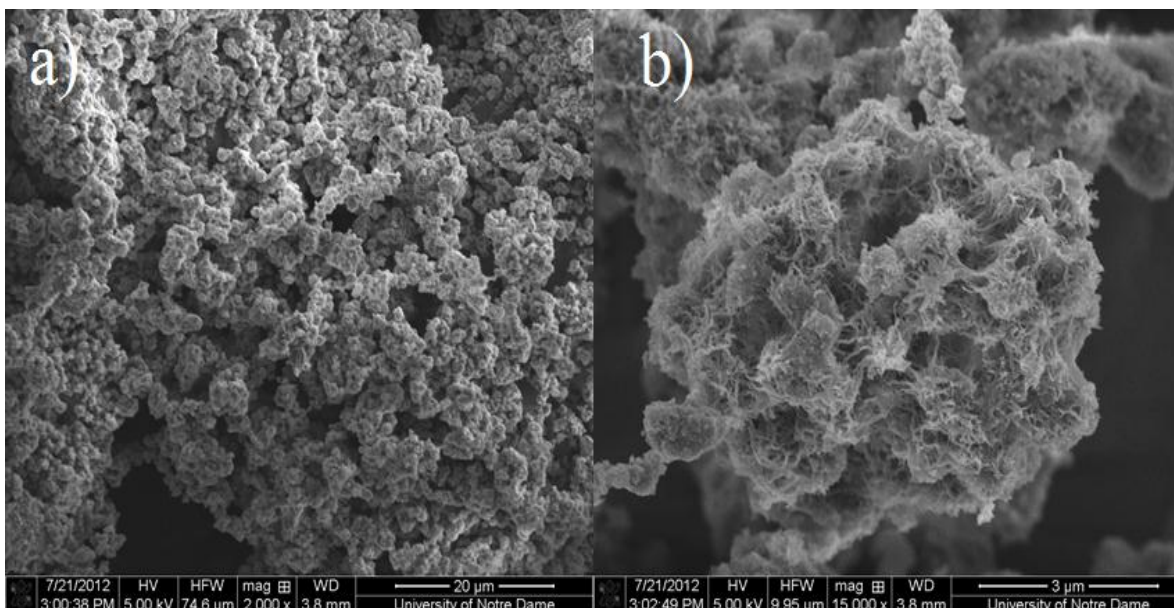
La figura 3.21 presenta las micrografías SEM, para el catalizador de potasio calcinado a 300°C.



**Figura 3.21** Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 300°C, secado en aire a 110° C por 48 horas: a) 2 K magnificación, b) 15 K magnificación

En la figura 3.21 se observan aglomerados de potasio sobre el TiHT; haciendo evidente el cambio en la morfología del catalizador respecto al material inicial. Estos grandes aglomerados de potasio sobre el soporte, corresponden a  $\text{KNO}_3$  que a esta temperatura no ha sido descompuesto. Sin duda, estos aglomerados, son los responsables del descenso del área ( $S_{\text{BET}} = 18\text{m}^2/\text{g}$ ) en éste catalizador.

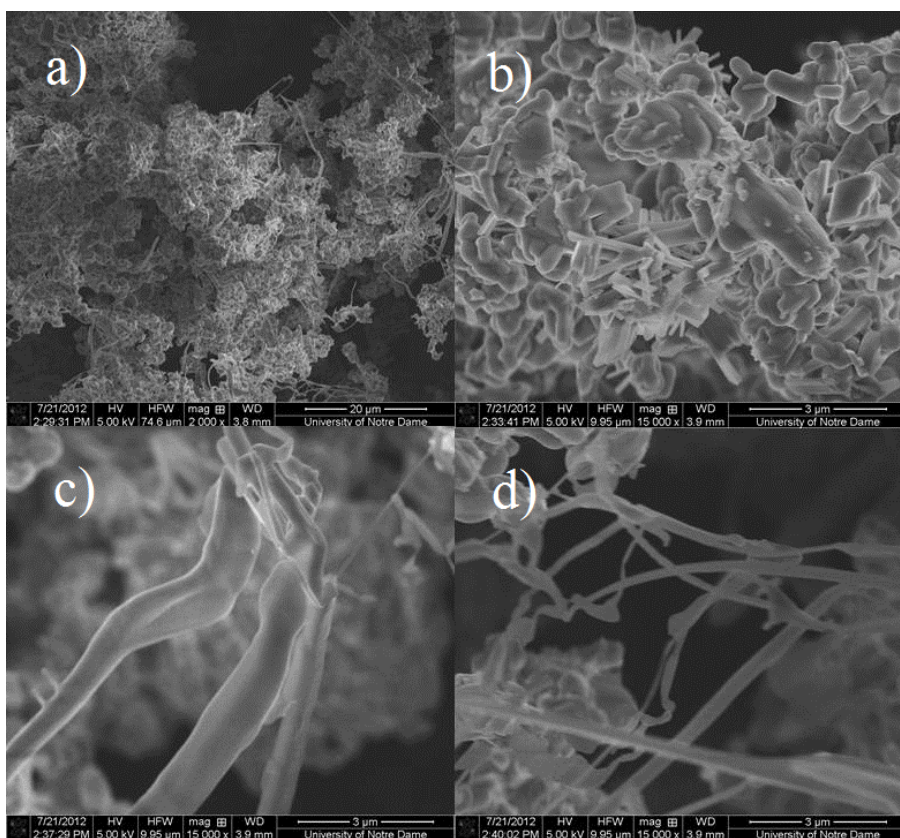
La figura 3.22 presenta las micrografías SEM, para el catalizador de potasio calcinado a 500° C.



**Figura 3.22** Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C, secado en aire a 110° C por 48 horas: a) 2 K magnificación, b) 15 K magnificación

Cuando el catalizador es calcinado a 500° C, es notoria la recuperación de esta estructura tipo *noodle shape*. Si bien, el área superficial es similar a 20%K/TiHT calcinado a 300° C, la recuperación de éste tipo de morfología fibrosa (10 nm, ancho de las fibra promedio) podría estar asociado a la buena actividad de éste catalizador

En la figura 3.23 se presentan las micrografías pertenecientes al catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C.

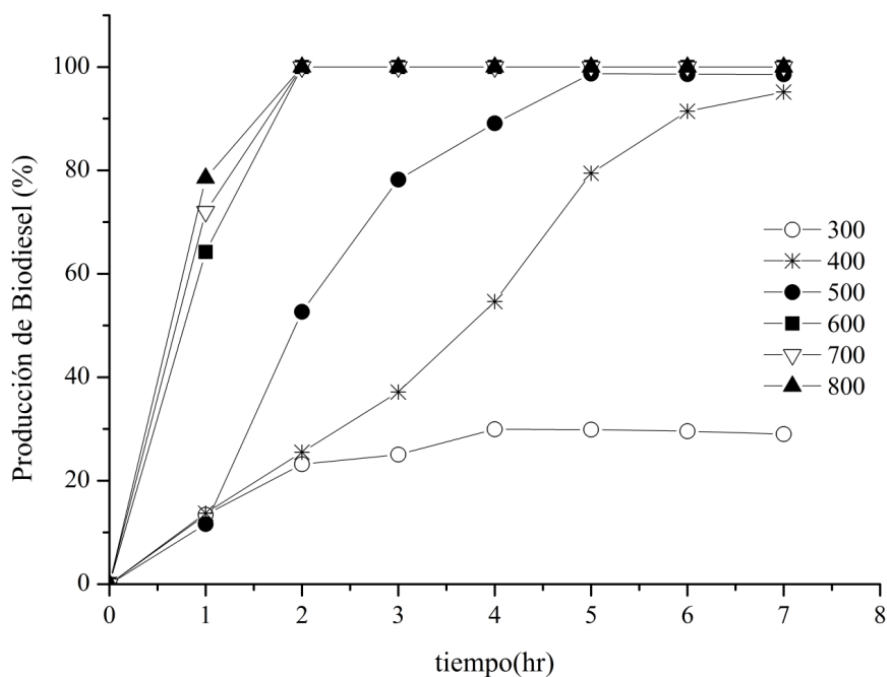


**Figura 3.23** Micrografías de barrido a distintos aumentos, para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C, secado en aire a 110° C por 48 horas: a) 2 K magnificación, b), c) y d) 15 K magnificación

En la figura 3.23 se observa que, a pesar de que la forma de *noodle* se mantiene (ver figura 3.30 micrografía a)), el ancho de fibras es mayor e irregular; en ciertos sectores se observan fibras entre 700 nm y 1100  $\mu\text{m}$  de ancho (figura 3.30 c)) y en otros sectores fibras entre 200 y 300 nm (figura 3.27 d)). Pudiendo establecer que a esta temperatura, las fibras se ensanchan tanto, que son capaces de unirse unas a otras, explicando el abrupto descenso del área superficial ( $S_{\text{BET}} = 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Claramente este ensanchamiento del ancho de fibra es debido a los cambios estructurales a los cuales se somete el catalizador cuando aumenta la calcinación de éste.

### 3.2.3 Actividad Catalítica

La figura 3.24 muestra las curvas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación del aceite de canola, utilizando el catalizador 20%K/TiHT calcinado ex situ a distinta temperatura y expuestos al aire previa reacción.



**Figura 3.24** Curvas de actividad catalítica para la reacción de transesterificación del aceite de canola sobre catalizadores 20%K/TiHT calcinado ex -situ a: 300° C, 400° C, 500° C, 600° C, 700° C y 800° C. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 1.2 g, masa aceite de canola: 20 g, razón molar metanol: aceite= 36:1, agitación= 6000 rpm

Para el catalizador calcinado a 300° C, se observa una baja actividad catalítica (30% de biodiesel). Este resultado se debe a la desactivación de los sitios activos debido a la presencia de precursor metálico. Por otro lado, el catalizador calcinado a 400° C es mucho más activo que el calcinado a 300° C, llegando a total conversión hacia metilésteres a las 7 horas de reacción. Al incrementar la temperatura de calcinación se logra alcanzar 100% de producción de biodiesel a tiempos de reacción más cortos. Para una calcinación a 500°C se logra 100% de biodiesel a las 5 horas de reacción, para calcinación a 600°C, 700°C y 800° C se tiene 100% de biodiesel a las 2 horas de reacción, sin embargo la diferencia que existe entre los catalizadores calcinados a estas tres últimas temperaturas es la producción de biodiesel a la primera hora de reacción. Para el catalizador calcinado a 600°C, se tiene 64.5% ,700°C, se logra un 72% y para 800° C, 78.5% de metiléster.

Para corroborar la mejor actividad entre los distintos catalizadores, se ha ajustado la reacción a una reacción de pseudo primer orden, presentándose las respectivas constantes de velocidad en la tabla 3.12.

Temperatura de calcinación (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	k(hr <sup>-1</sup> )
300	18	0.131
400	28	0.147
500	19	0.373
600	11	2.302
700	2	2.302
800	2	2.302

**Tabla 3.12** Área superficial BET y constante de velocidad (k) para los catalizadores de la serie 3 (20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura). La constante de velocidad ha sido tomada a las dos primeras horas de reacción

En la tabla 3.12 se observa los valores de la constante de velocidad tomada a las dos primeras horas de la reacción. Dichas constantes han sido calculadas asociando la reacción de transesterificación a una cinética de pseudo primer orden. Para las dos primeras temperaturas de calcinación (300° C y 400° C) las constantes de velocidad son insuficientes para lograr conversiones a metilésteres del 100%. A 500° C ya es posible tener un catalizador que permita llegar al 100% de biodiesel, con una constante de velocidad cercana a 0.4 hr<sup>-1</sup>. Las mejores actividades catalíticas son para los catalizadores calcinados sobre 500°C, con constantes de velocidad, k= 2.302 hr<sup>-1</sup> (600°C, 700°C y 800°C).

### 3.3 Estudio de variables de reacción para la transesterificación del aceite de canola, sobre catalizadores 20%K/TiHT

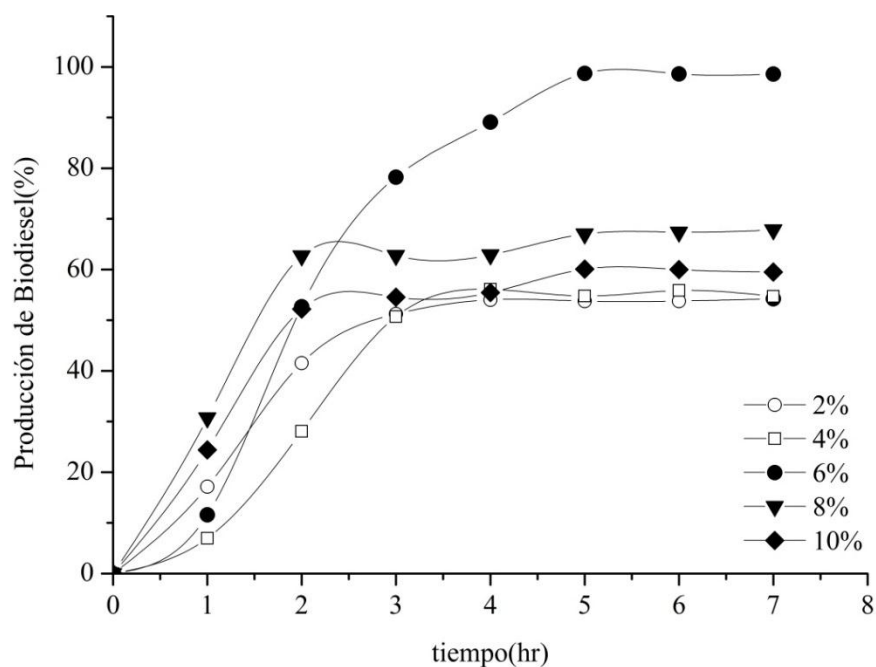
Existen variados estudios bibliográficos que contemplan el estudio de variables de reacción en la transesterificación [21,26]. Con el objeto de determinar las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación se utiliza el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C (100% de metilésteres a las 5 horas de reacción).

A continuación se presentan los resultados de las variables estudiadas: carga de catalizador, efecto de la razón molar metanol: aceite, efecto de temperatura de reacción y reutilización del catalizador luego de cuatro reacciones consecutivas.

### 3.3.1 Efecto de carga de catalizador

El efecto de la carga de potasio cargado al sistema de reacción, se estudia con distintas cargas de metal alcalino, respecto al peso del aceite de canola.

La figura 3.25 presenta las curvas de actividad catalítica para los sistemas estudiados: 2%, 4%, 6%, 8% y 10% p/p de potasio.



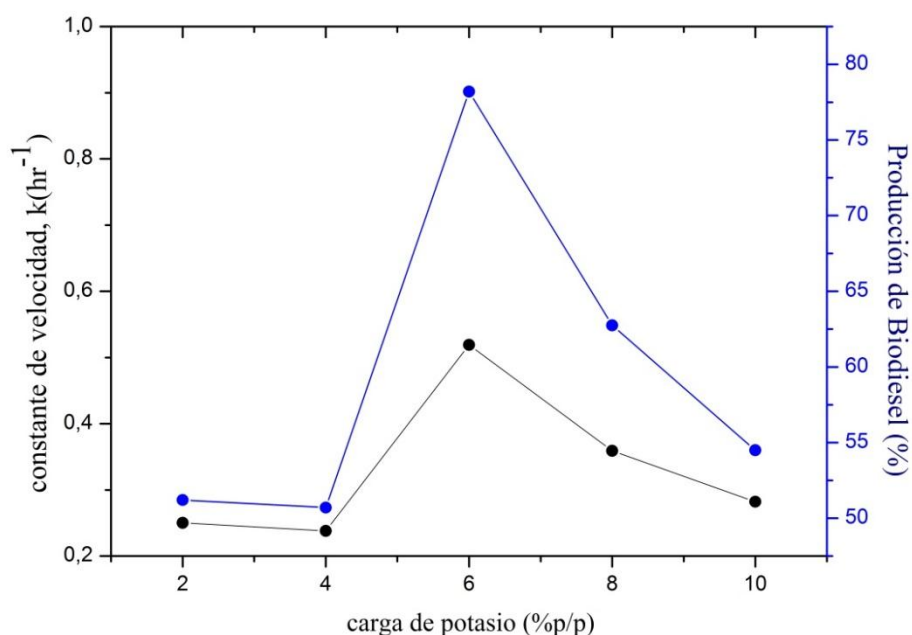
**Figura 3.25** Curvas de actividad catalítica utilizando el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C. Condiciones de reacción: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 2%, 4%, 6%, 8% y 10% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1, agitación= 6000 rpm

Los resultados presentados en la figura 3.25 indican que a medida que la carga de potasio aumenta de 2% a 4% p/p, la actividad catalítica no presenta diferencia significativa. Para una carga de potasio de 6% p/p, equivalente a 1.2 g de catalizador



(Anexo F), se destaca el buen resultado en la actividad catalítica. Una vez superada esta cantidad de catalizador, la actividad catalítica decrece producto de que para altas cargas de catalizador cargado al reactor, comienza a haber dificultad en la agitación del sistema de reacción, quedando catalizador en las paredes del reactor, contribuyendo así a problemas difusionales en el sistema de reacción.

Las constantes de velocidad y actividad catalítica (a las tres horas de reacción), han sido representadas en la figura 3.26, respecto a la carga de potasio cargado al reactor.



**Figura 3.26** Representación gráfica de las constantes de velocidad (a las tres primeras horas de reacción) y actividad catalítica respecto a la carga de álcali, para la reacción de transesterificación, utilizando el catalizador 20% K/TiHT calcinado a 500° C

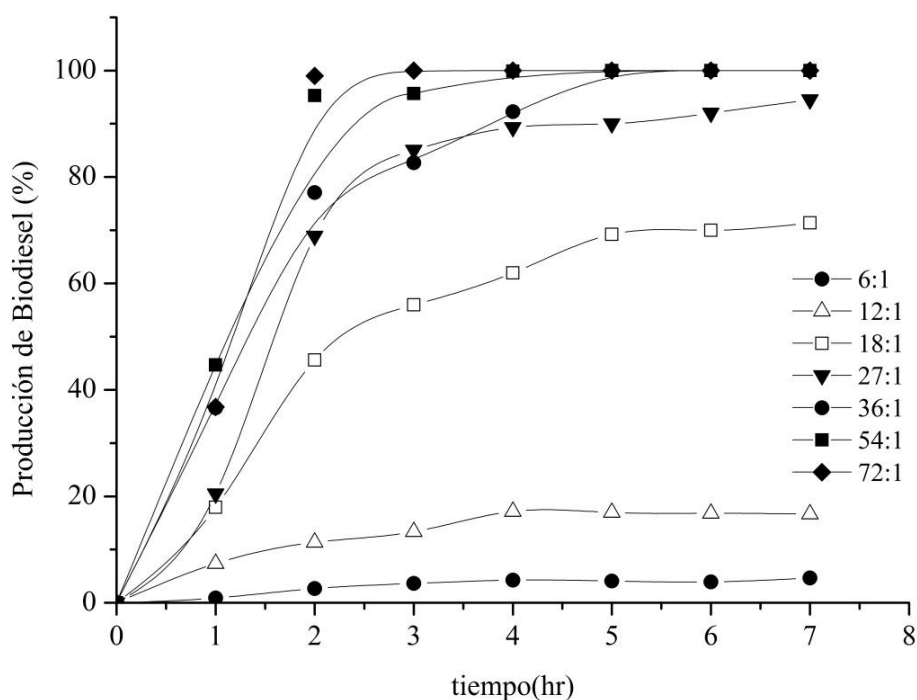
En esta figura, se observa que a medida que la carga de potasio aumenta, también aumenta la velocidad de reacción, hasta llegar a un máximo de carga, correspondiente a 6% de potasio, donde la constante de velocidad es  $k= 0.52 \text{ hr}^{-1}$  (tomada a las tres primeras horas de reacción) y la actividad catalítica tomada también a las tres horas, es máxima (78% metiléster). Luego de sobrepasar ésta carga óptima (6%), comienza a ser importante problemas difusionales, debido a que surgen problemas de agitación en los sistemas con

8% p/p y 10% p/p de álcali. Por lo que, la constante de velocidad desciende a  $k= 0.36 \text{ hr}^{-1}$ , conversión a metiléster= 62.7% y  $k= 0.28 \text{ hr}^{-1}$ , conversión a metiléster= 54.5% respectivamente.

### 3.3.2 Efecto razón molar metanol: aceite

Se han estudiado distintas razones molares metanol: aceite, a fin de determinar la razón molar óptima en la reacción de transesterificación. Las razones molares metanol: aceite estudiadas han sido: 6:1, 12:1, 18:1, 27:1, 36:1, 54:1 y 72:1 (Anexo G).

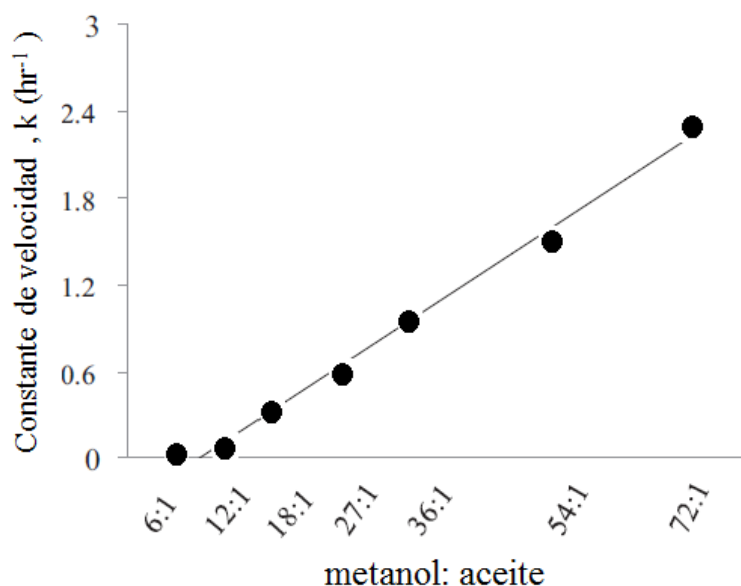
En la figura 3.27 se presentan las curvas de actividad catalítica para las distintas razones molares metanol: aceite, utilizando el catalizador 20%K/TiHT calcinado a  $500^\circ \text{ C}$ .



**Figura 3.27** Curvas de actividad para las distintas razones molares metanol: aceite estudiadas. Condiciones de reacción:  $65^\circ \text{ C}$ , presión atmosférica, masa catalizador: 6% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite = 6:1, 12:1, 36:1, 54:1, y 72:1, agitación=6000 rpm

Se observa que para bajas razones molares, la actividad catalítica no supera el 20% de metiléster, debido a que con el poco metanol en el sistema de reacción, el reflujo requerido para la transesterificación es mínimo, además existen problemas de transferencia de masa, ya que surgen problemas en la agitación del sistema catalítico [26]. Para una razón molar metanol: aceite, 18:1 la transesterificación mejora, alcanzando porcentajes de biodiesel cercanos al 70 %. Para razones superiores (27:1, 36:1, 54:1 y 72:1), la actividad catalítica se ve favorecida, logrando alta producción de biodiesel. Por lo tanto, a medida que la cantidad de metanol aumenta, la actividad catalítica también lo hace; ya que se facilita la suspensión del catalizador heterogéneo, contribuyendo a la eliminación de problemas de transferencia de masa.

La contante de velocidad (ajustada a una reacción de pseudo primer orden), ha sido calculada para las dos primeras horas de transesterificación en cada uno de los sistemas estudiados, y se presentan en la figura 3.28.



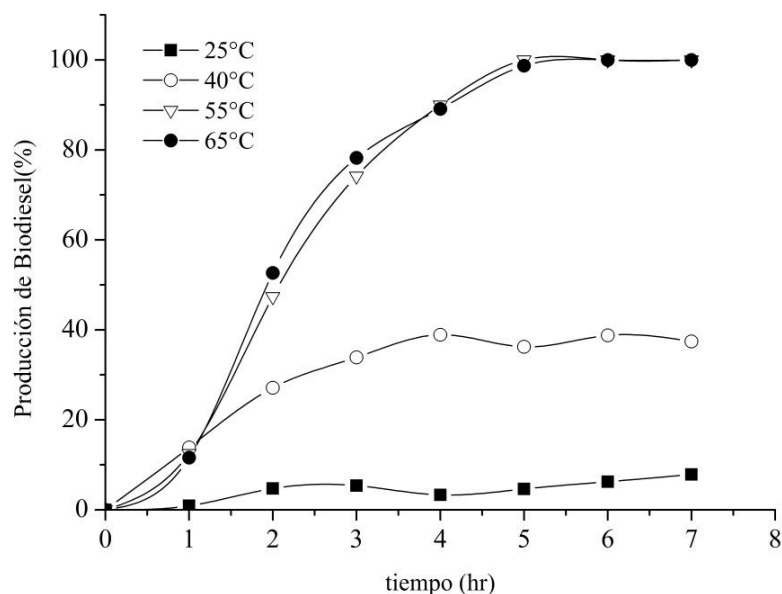
**Figura 3.28** Representación de la constante de velocidad (tomada a las dos primeras horas de reacción) y la respectiva razón molar, utilizando el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C

En la figura se observa la clara tendencia, explicada anteriormente. En donde a mayor razón molar, aumenta la actividad catalítica; estando favorecida la reacción debido a la mejor agitación del catalizador en el reactor.

### 3.3.3 Efecto temperatura de reacción

El efecto de la temperatura en la reacción de transesterificación es un parámetro importante a determinar debido a que la reacción se lleva cabo bajo reflujo de metanol, por lo que está limitada por la temperatura de condensación del alcohol utilizado (65° C) [28]. Para ello, se ha realizado la transesterificación a distintas temperaturas: 25° C, 40° C, 55° C y 65° C.

La figura 3.29, presenta las curvas de actividad catalíticas a las distintas temperaturas en las que se lleva a cabo la transesterificación.



**Figura 3.29** Curvas de actividad catalítica a distintas temperaturas de reacción.

Condiciones de reacción: temperatura: 25° C, 40° C, 55° C y 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1 y agitación= 6000 rpm

En la figura 3.29, se ve que a 25° C, la actividad catalítica es inferior al 10% de biodiesel. A medida que la temperatura alcanza los 40° C, es posible apreciar una actividad catalítica superior; llegando al 40% de biodiesel. Para la reacción a 55° C y 65° C la actividad catalítica es máxima, logrando 100% de biodiesel a las 5 horas de reacción. Claramente se produce un incremento en la actividad catalítica a medida que la temperatura de la reacción aumenta. Esto, queda más claro, viendo una gráfica de las constantes de velocidad para cada una de las reacciones estudiadas.

En la tabla 3.13 se presentan las constantes de velocidad y energía de activación para cada una de las temperaturas estudiadas.

Temperatura (° C)	k(hr <sup>-1</sup> )	Energía activación (KJ/mol)
25	0.02	85
40	0.14	89
55	0.47	94
65	0.52	97

**Tabla 3.13** Temperaturas de reacción, constantes de velocidad (a las tres primeras horas de reacción) y energía de activación aparente para cada uno de los sistemas estudiados (ver Anexo H)

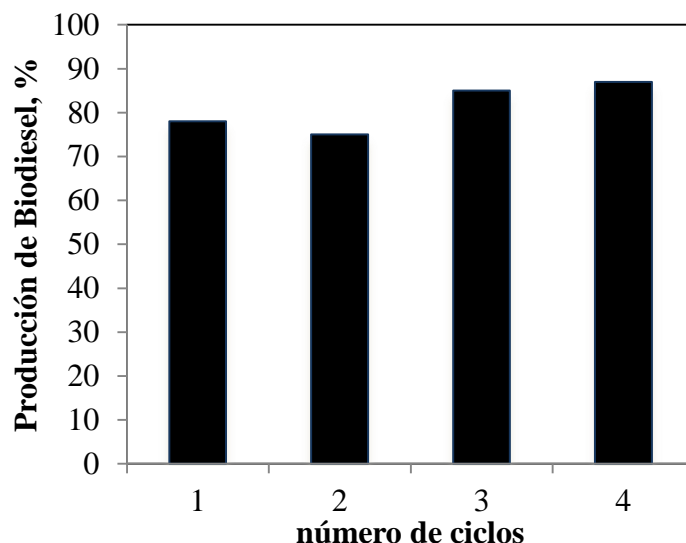
La tabla 3.13 deja claro que el aumento de la temperatura favorece la velocidad de la reacción catalítica junto a la energía de activación aparente de la reacción. Si bien las curvas de actividad para la reacción a 55° C y 65° C son muy similares (ver figura 3.29), la tabla 3.13 deja claro que realizar la reacción a 65° C implica una mayor velocidad de reacción.

#### 3.3.4 Reutilización del catalizador

Sin duda que la reutilización del catalizador es una importante ventaja de utilizar catalizadores heterogéneos en procesos industriales, es por ello, la inquietud que hacer el estudio.

Las medidas de reutilización de catalizador en la reacción de transesterificación, han sido realizadas con el catalizador: 20%K/TiHT, calcinado a 500°C. El catalizador ha sido recuperado tal como se describe en Anexo I

Los resultados de dicho estudio, aparecen descritos en la figura 3.30 presentada a continuación.



**Figura 3.30** Reutilización del catalizador 20%K/TiHT, recuperado en cuatro reacciones sucesivas. Lavado con etanol, secado a 100° C y posteriormente calcinado a 500° C antes de cada reacción. Condiciones de reacción: temperatura: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6% p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1 y agitación= 6000 rpm. Nota: los puntos han sido tomados a 3 horas iniciada la reacción

En la figura 3.30 se observa que para cada reacción (cada reacción corresponde a un ciclo), la producción de metilésteres no cae en ningún caso bajo el 70% de biodiesel, utilizándose en todos los casos, la misma muestra de catalizador. Lográndose una producción de biodiesel promedio de 81%.

### 3.4 Efecto de la carga de potasio en la formación de titanato de potasio

En el capítulo 3.2 se ha visto la alta actividad catalítica que permite el titanato de potasio comparado con el K<sub>2</sub>O. El catalizador al 20%K/TiHT calcinado a 700° C permite obtener 100 % de biodiesel a las 2 horas de reacción. Por tanto, la incertidumbre de qué tan activo puede llegar a ser una menor carga de potasio en el soporte TiHT cuando el

catalizador es calcinado a 700° C. Ver si la fase titanato de potasio es detectada y si menores cargas de álcali son capaces de llevar a cabo la transesterificación con buena actividad catalítica. Con motivo de ello, es el desarrollo del siguiente capítulo.

Por ello la motivación a estudiar un set de tres catalizadores con carga de potasio de: 1%, 5% y 10% en peso, los cuales forman parte de la serie de catalizadores número 4. Los resultados asociados a la caracterización del catalizador al 20% han sido incluidos para facilitar las conclusiones y comentarios.

A continuación se presenta la caracterización estructural de estos catalizadores.

### 3.4.1 Caracterización estructural de los catalizadores

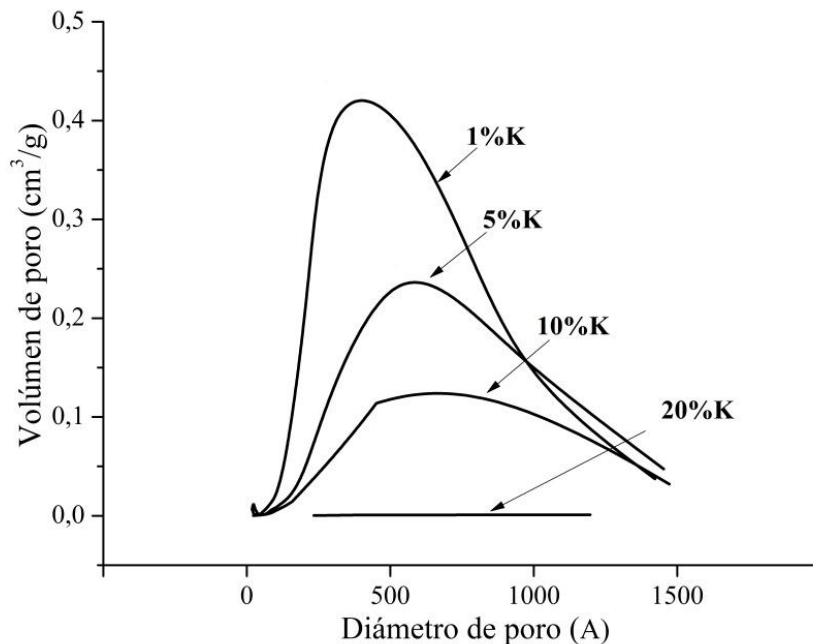
A continuación se muestran algunas características físicas y estructurales de los catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C.

#### 3.4.1.1 Área superficial BET

A continuación se presenta los resultados de área superficial de los catalizadores de la serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C).

<b>Carga de potasio(%K)</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>0</b>	19	0.15
<b>1</b>	41	0.31
<b>5</b>	21	0.16
<b>10</b>	12	0.09
<b>20</b>	2	0.02

**Tabla 3.14** Área superficial BET y volumen de poro para catalizadores x%K/TiHT con distinta carga de potasio calcinado a 700° C



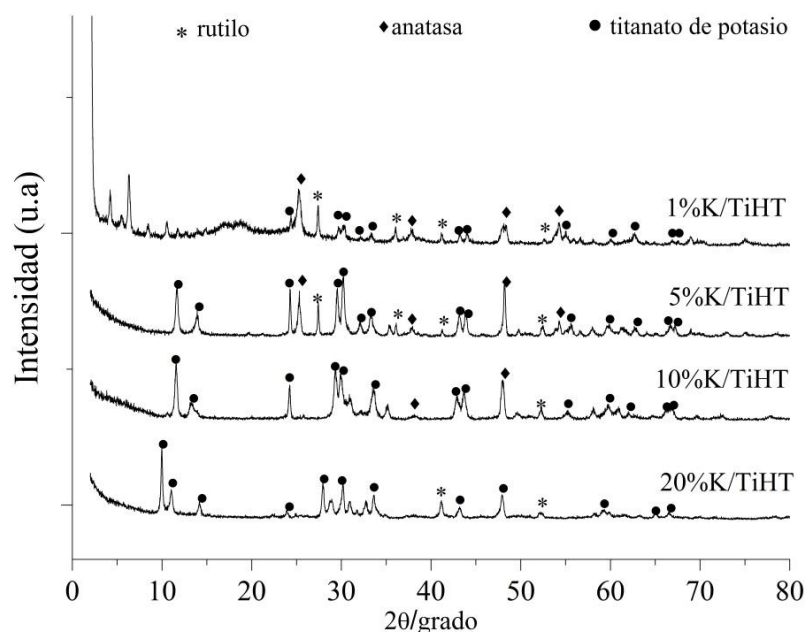
**Figura 3.31** Distribución de tamaño de poro para catalizadores de la serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C)

La tabla 3.14 y figura 3.31 muestran el efecto de la carga de potasio sobre el óxido de titanio hidrotermal, donde todos los catalizadores se han calcinado a 700° C. A medida que la cantidad de potasio aumenta desde 1% a 20% el área superficial y el volumen de poro disminuyen debido que los poros están siendo cubiertos por el potasio agregado; algo lógico a la hora de pensar en las grandes cantidades de potasio que se agregan. Las constantes de velocidad han sido calculadas a las dos primeras horas de reacción considerando una cinética de pseudo primer orden

#### 3.4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los perfiles de difracción de rayos X tienen el propósito de comprender las estructuras cristalinas predominantes en catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C. Las cargas de potasio son: 1%p/p, 5%p/p, 10%p/p, 20%p/p (presentado anteriormente) y el soporte hidrotermal.





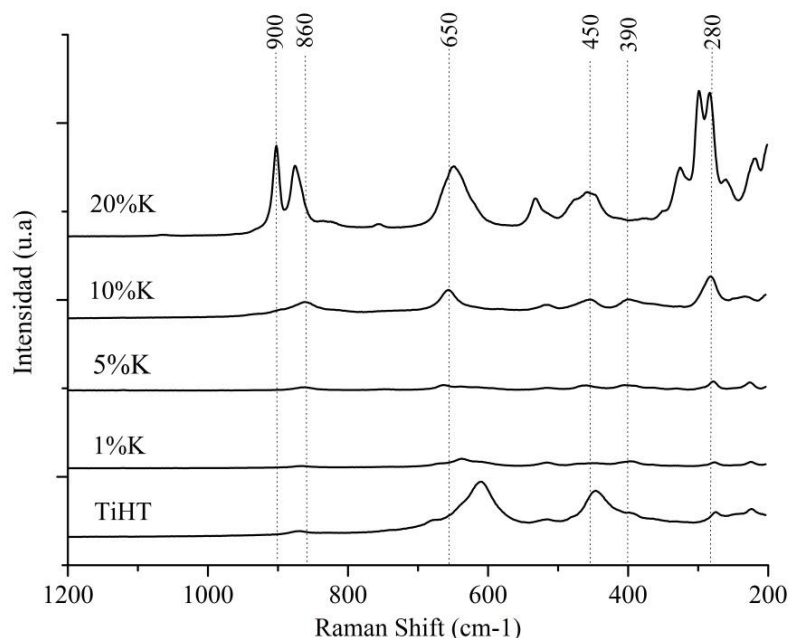
**Figura 3.32** Difractograma de los catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C

La figura 3.32 muestra las estructuras cristalinas características de titanato de potasio, anatasa y rutilo. A bajas cargas de potasio (1%) la fase cristalina de titanato de potasio es muy débil y mayormente se observa la contribución del soporte. Para el catalizador cargado con un 5% de potasio, la fase titanato de potasio se hace evidente, si embargo aún se detecta difracción para las fases anatasa y rutilo pertenecientes al soporte. Para el catalizador con 10% de potasio se observan las mismas tres fases, disminuyendo de forma gradual la fase anatasa y rutilo. El catalizador de 20% sólo presenta difracción para titanato de potasio y rutilo.

#### 3.4.1.3 Espectroscopía Raman

Los espectros raman han sido medidos para esta misma serie de catalizadores presentados. El propósito no es tan sólo ver el efecto de la carga de potasio en catalizadores que utilizan como soporte: TiHT, sino además determinar la carga de potasio óptima para formar titanato de potasio.

En la figura 3.33 se presentan los espectros raman tomado para cada uno de los catalizadores analizados.



**Figura 3.33** Espectros raman para catalizadores, x%K/TiHT y soporte TiHT calcinados a 700° C

La figura 3.33 indica la presencia de titanato de potasio representado por las frecuencias características: 280 cm<sup>-1</sup>, 390 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup>, 860 cm<sup>-1</sup> y 900 cm<sup>-1</sup> [36,37]. Esta fase cristalina se hace más importante a medida que la carga de potasio aumenta; siendo esto concordante con lo presentado en difracción de rayos X. El catalizador 20%K/TiHT es quien presenta el espectro asociado a titanato de potasio.

#### 3.4.1.4 Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES)

ICP OES, permite determinar el contenido de potasio y titanio presente en los catalizadores heterogéneos. Para ello se realizan las medidas en catalizadores x%K/TiHT, antes y después de la reacción de transesterificación.

La tabla 3.15 indica el contenido de K y Ti presente en cada uno de los sólidos, antes y luego realizada la transesterificación.

K%	K (wt%)		Ti (wt%)		K/Ti bulk	
	1	2	1	2	1	2
1%	1.62	1.72	52.4	48.5	0.03	0.03
5%	6.72	6.72	48.5	52.7	0.14	0.13
10%	12.2	11.9	45.6	48.4	0.27	0.25
20%	19.3	18.4	37.8	43.6	0.51	0.42

**Tabla 3.15** Análisis químico de ICP OES para catalizadores x%K/ TiHT calcinados a 700° C antes y después de la transesterificación. Catalizador sin uso (1) y catalizador usado (2). *Observación: los catalizadores (2), son recuperados luego de la reacción: filtrados y posteriormente lavados en abundante metanol, secados por 24 horas a 110°C y calcinados a 700°C.*

En la tabla 3.15 se muestra que la cantidad de óxido de titanio hidrotermal, en todos los catalizadores es cercana al 50%. Para catalizadores con bajas cargas de potasio (1% y 5%) no existe pérdida de álcali hacia el medio alcohólico, descartando contribución de potasio en solución responsable de llevar a cabo la transesterificación. Para catalizadores con mayor carga de álcali (10% y 20%), se observa que la pérdida de potasio se hace algo más importante, siendo un 2.5% de pérdida de potasio para el catalizador con 10%, y un 18% de pérdida de potasio para el catalizador de potasio con 20%. Sin embargo, la razón másica K/Ti se mantiene constante, por lo que la cantidad de potasio que lixivía hacia el medio alcohólico de la reacción es despreciable siendo muy poco influyente en la producción de biodiesel.

#### 3.4.1.5 Titulación Hammett

El principal objetivo es poder cuantificar los sitios básicos totales, SBT presente en los catalizadores x%K/TiHT. La tabla 3.16 presenta los resultados cualitativos presente en los catalizadores de la serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700°C).

K (%)	3.3 <H_<6.8	6.8 <H_<8.8	8.8 <H_<9.8	9.8 <H_<15
1	-	✓	✓	✓
5	-	✓	✓	✓
10	-	✓	✓	✓
20	-	-	-	✓

**Tabla 3.16** Resultados cualitativos de los sitios básicos presentes en catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C. El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango.

La tabla 3.17 presenta la cuantificación de los sitios básicos presentes en estos catalizadores.

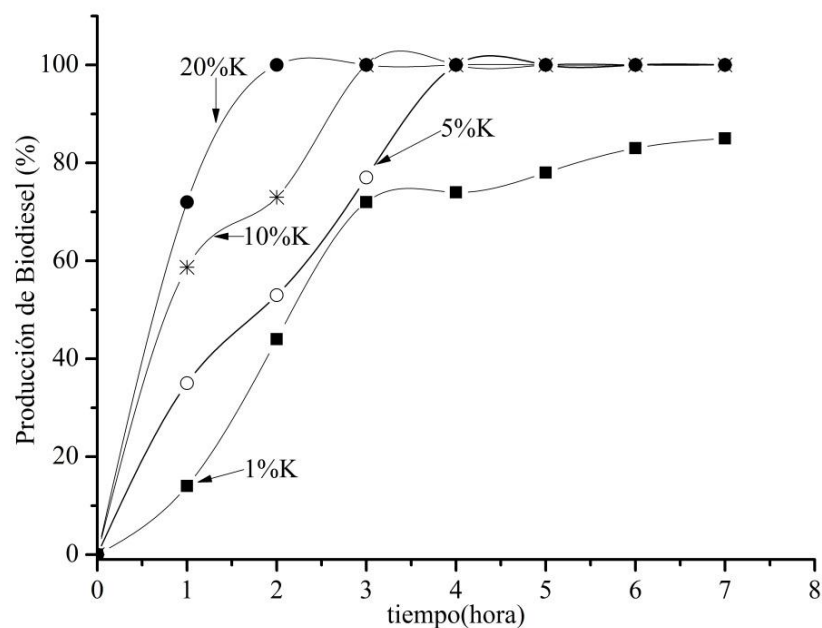
K (%)	3.3 <H_ <6.8	6.8 <H_ <8.8	8.8 <H_ <9.8	9.8 <H_ <15	SBT(mmol/g)	Producción Biodiesel (2hrs)
<b>1</b>	-	2.20	3.86	4.92	11	44
<b>5</b>	-	2.26	4.01	5.34	11.6	53
<b>10</b>	-	2.51	4.12	5.72	12.4	73
<b>20</b>	-	-	-	6.88	6.88	100

**Tabla 3.17** Cuantificación y rango de viraje de los sitios básicos presente en catalizadores x%K/TiHT calcinados a 700° C. *El símbolo - indica que no existe viraje en ese rango.*

De acuerdo a la tabla 3.16, catalizadores de potasio, con cargas entre 1% a 10% presentan sitios básicos de distinta naturaleza ya que viran de color en presencia de tres indicadores Hammett. Para el catalizador con carga de 20% se observa un tipo de sitio de alta basicidad y donde el número de SBT es inferior al resto de los catalizadores presentados en la tabla. Estos sitios de mayor fuerza básica permiten obtener a las 2 horas de reacción 100% de biodiesel.

### 3.4.2 Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica presentadas en la figura 3.34, tienen el propósito de conocer de qué forma influye la carga de potasio en catalizadores impregnados con TiHT, cuando el catalizador es calcinado a 700° C.



**Figura 3.34** Actividad catalítica utilizando x%K/TiHT. Condiciones reacción: temperatura de reacción: 65° C, masa aceite de canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1, temperatura de calcinación: 700° C, agitación: 6000 rpm

A continuación se presentan las constantes de velocidad de los catalizadores involucrados en éste capítulo.

Carga de potasio(%K)	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	k (hr <sup>-1</sup> )
0	19	0
1	41	0.289
5	21	0.376
10	12	0.425
20	2	2.302

**Tabla 3.18** Área superficial BET y constante de velocidad (k) para los catalizadores de la serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C). La constante de velocidad ha sido tomada a las dos primeras horas de reacción

Las curvas de actividad presentadas en la figura 3.34 indican que la carga óptima de potasio para la reacción de transesterificación es 20%. El incremento en la actividad catalítica a medida que aumenta la carga de potasio queda respaldado por las constantes de velocidad calculadas.

Reafirmando los buenos resultados del titanato de potasio como catalizador activo en la producción de biodiesel, es primordial compararlo con otros catalizadores heterogéneos de potasio. Para ello, se utilizan dos soportes ampliamente utilizados en catálisis heterogénea como son alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Tales resultados se presentan en la siguiente sección.

### **3.5 Efecto de área superficial y propiedades ácido-base de catalizadores de potasio soportados en alúminas y sílices comerciales, aplicados a la transesterificación del aceite de canola.**

A continuación se analiza el efecto del área superficial BET de los catalizadores de potasio al 20%, soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Además, se realizan medidas de caracterización que permiten conocer las propiedades ácido base de los mismos. Los catalizadores estudiados constituyen la serie de catalizadores 5 ( $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y serie 6 ( $\text{K}/\text{SiO}_2$ ), respectivamente. En una primera parte, se da a conocer la caracterización estructural de estos catalizadores y sus características ácido-base, finalizando con resultados de actividad catalítica.

#### 3.5.1 Caracterización estructural de los catalizadores

##### 3.5.1.1 Área superficial BET

Para los catalizadores 20% $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se seleccionan tres soportes comerciales Merck con distinto grado de basicidad y alúmina comercial BASF:

- a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.5-4.5)
- b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (7.0)
- c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (8.5-9.0)
- d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  BASF ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Con el propósito de evaluar la actividad catalítica en catalizadores 20% K/SiO<sub>2</sub>, se seleccionan tres tipos de sílice comercial degussa de distinta área superficial:

- a) SiO<sub>2</sub>130
- b) SiO<sub>2</sub>200
- c) SiO<sub>2</sub>380

La tabla 3.19 presenta datos de área superficial, volumen de poro y actividad catalítica en catalizadores de la serie 5 (K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 6 (K/SiO<sub>2</sub>).

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>Serie 5</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5)	0.50	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0)	0.33	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.5)	0.90	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29	0.11
<b>Serie 6</b>		
SiO <sub>2</sub> 130	49	0.31
SiO <sub>2</sub> 200	51	0.41
SiO <sub>2</sub> 380	78	0.57

**Tabla 3.19** Área superficial BET y volumen de poro para catalizadores 20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 20%K/SiO<sub>2</sub> calcinados a 500° C

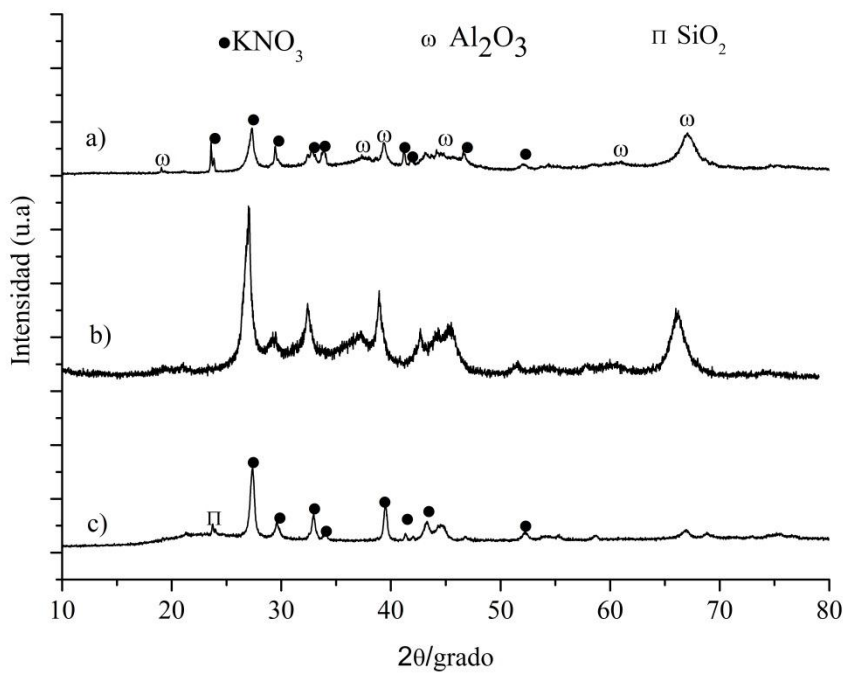
Los catalizadores de la serie 5 (K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cuyos soportes comerciales se diferencian sólo en sus propiedades ácido-base; presentan resultados similares para todos los parámetros presentados. Sin duda que la impregnación con altas cargas de potasio (20%) inhibe las propiedades ácido base iniciales que tiene el soporte comercial. Por otro lado, el catalizador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está impregnado en  $\gamma$ - alúmina BASF (S<sub>BET</sub> = 200 m<sup>2</sup>/g aprox.) permitiendo obtener un catalizador calcinado con un área cercana al 30m<sup>2</sup>/g, que puede ser la responsable del mejor resultado de actividad catalítica.

En la serie 6 (K/SiO<sub>2</sub>) de la misma tabla, se observa que el catalizador (3) posee un área superficial algo superior al resto de los catalizadores soportados en sílice. Sin embargo, ésta mayor área, no implica mejores resultados en la actividad catalítica de los catalizadores.

### 3.5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el propósito de conocer la estructura cristalina de los catalizadores de potasio soportados en  $\gamma$ -alúminas y en sílice, se han realizado medidas de DRX las cuales se presentan a continuación.

Los perfiles de difracción mostrados en la figura 3.35 están en el rango  $2^\circ$ -  $80^\circ$  para catalizadores de la serie 5( $K/Al_2O_3$ ) y serie 6 ( $K/SiO_2$ ).



**Figura 3.35** Difractograma de catalizadores soportados en alúminas:  $Al_2O_3$  (7.0) a),  $Al_2O_3$  BASF b) y  $SiO_2$  (380) c), calcinados a  $500^\circ C$

La figura 3.35 indica los perfiles de difracción para dos de los catalizadores soportados en alúmina. El primero de ellos, resulta ser evidentemente menos cristalino que el segundo; posiblemente debido al tipo de preparación que tienen los soportes comerciales que han sido modificados para variar sus propiedades ácido base. En ambos se observa los ángulos de difracción característicos del soporte:  $19.7^\circ$ ,  $37.2^\circ$ ,  $39.4^\circ$ ,  $45.9^\circ$ ,  $60.9^\circ$ ,  $66.9^\circ$  [41,42] y se observa la presencia de  $KNO_3$  que corresponde al precursor metálico atrapado

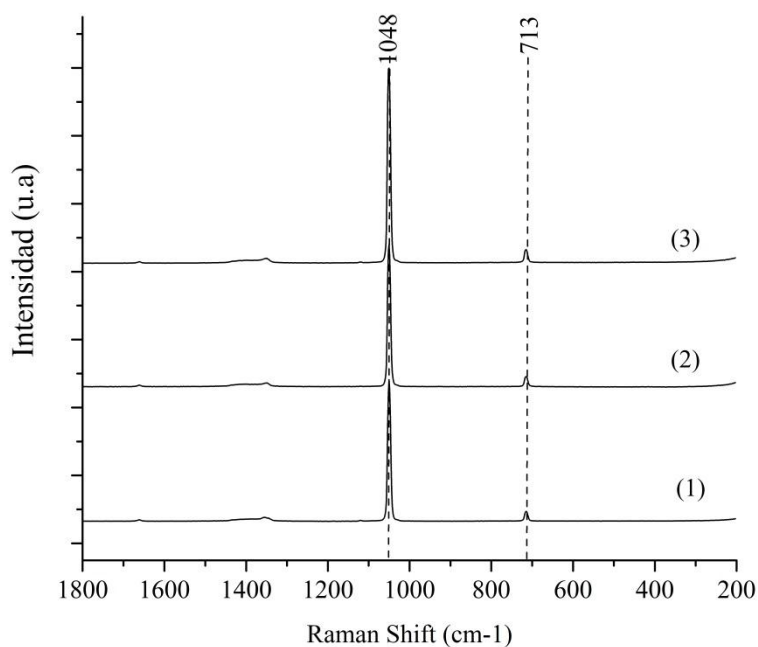


en los poros del soporte. El difractograma c), indica principalmente ser un catalizador poco cristalino debido al soporte utilizado y la alta carga de álcali incorporada. Los peaks corresponden principalmente a precursor metálico y la pequeña difracción característica de  $\text{SiO}_2$  [43,44].

### 3.5.1.3 Espectroscopia Raman

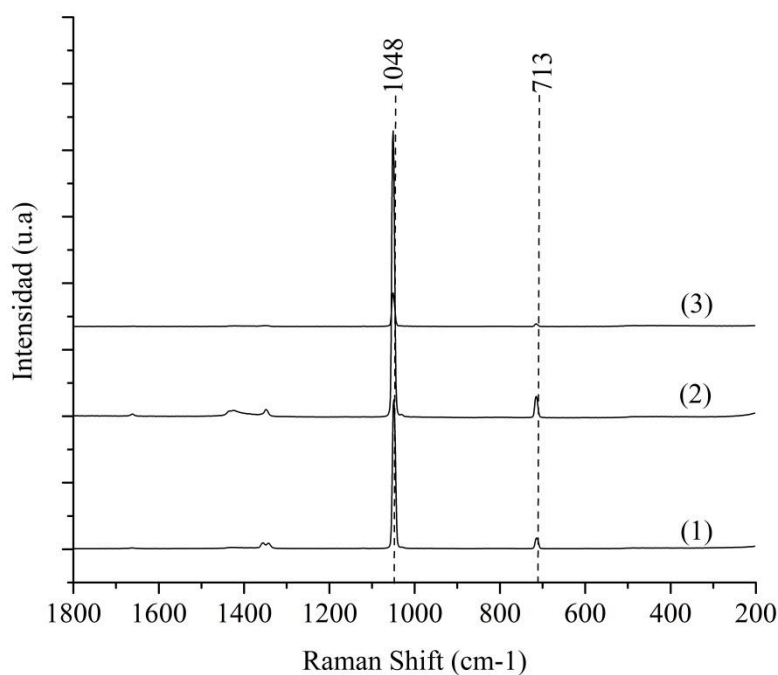
Con el propósito de tener mayor información respecto a la estructura cristalina de los catalizadores de la serie 5 ( $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y serie 6 ( $\text{K}/\text{SiO}_2$ ); se han tomado las medidas de espectroscopia raman.

La figura 3.36 presenta los espectros asociados a la serie 5 ( $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 3.36** Espectros raman para catalizadores de potasio soportados en alúminas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.5-4.5) (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.0) (2) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8.5-9.0) (3), calcinado a 500° C

La figura 3.37 presenta los espectros asociados a catalizadores 20%  $\text{K}/\text{SiO}_2$ .



**Figura 3.37** Espectros raman para catalizadores de potasio soportados en sílice: SiO<sub>2</sub> (130) (1), SiO<sub>2</sub> (200) (2) y SiO<sub>2</sub> (380) (3) calcinado a 500° C

En ambas figuras, se destaca la frecuencias 1048 cm<sup>-1</sup> y 713 cm<sup>-1</sup> características del enlaces K-O [15]. Por raman no es posible concluir más que la presencia del enlace K-O, por lo que no se puede saber si corresponde a precursor KNO<sub>3</sub> o K<sub>2</sub>O. Sin embargo, complementado con DRX se puede postular que lo que se observa es preferencialmente precursor metálico en estos catalizadores, KNO<sub>3</sub> ocluído en los poros del soporte.

#### 3.5.1.4 Adsorción de Piridina.

Las medidas de adsorción de piridina, han sido medidas para los catalizadores de potasio soportados en alúmina y sílice con el propósito de conocer acerca de sus propiedades ácidas, pudiendo cuantificar dichos centros ácidos.

Se ha tomado como referencia los peaks característicos para los sitios ácidos de Lewis (LAS) y sitios ácidos de brönsted (BAS), cuyos números de onda característicos en el espectro IR son 1450 cm<sup>-1</sup> y 1383 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La suma de ambos tipos de centros ácidos corresponde a los sitios ácidos totales (SAT).

La tabla 3.20 indica la cuantificación de los sitios ácidos totales (SAT), para los catalizadores de potasio soportados en alúminas y sílices comerciales.

Catalizador 20%K	LAS	BAS	SAT(mmol/g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5)	0	0.250	0.250
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0)	0	0.767	0.767
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.0)	0	0.392	0.392
SiO <sub>2</sub> (130)	0	0.310	0.310
SiO <sub>2</sub> (200)	0	0.238	0.238
SiO <sub>2</sub> (380)	0	0.709	0.709

**Tabla 3.20** Cuantificación de SAT en catalizadores sólidos de K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K/SiO<sub>2</sub> calcinados a 500° C, por adsorción de Py desorbida a 25° C

La tabla 3.20 se establece que para una misma temperatura de calcinación de los catalizadores K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existe presencia de centros ácidos de tipo brönsted, que involucran formación de ión piridinio Py-H<sup>+</sup>. La cuantificación de los SAT permite postular que el catalizador 20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.0) es quien posee en mayor número de centros ácidos. Para los catalizadores K/SiO<sub>2</sub>, se observa el mismo tipo de centro ácido que en los catalizadores soportado en alúminas. Además, el número de sitios ácidos totales es similar, sólo habiendo un mayor número de centros ácidos en el catalizador 20%K/SiO<sub>2</sub> (380).

#### 3.5.1.5 Titulación Hammett

El objetivo ha sido conocer las propiedades básicas en éste tipo de catalizadores.

Los tres soportes comerciales seleccionados anteriormente con distinto grado de basicidad y el soporte  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BASF, fueron incluidos en las medidas de titulación Hammett:

- a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.5-4.5)
- b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.0)
- c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5-9.0)
- d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BASF (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La tabla 3.21 presenta los resultados cualitativos de los centros básicos presente en catalizadores de potasio soportados en alúminas.

Catalizador 20%K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3 <H_<6.8	6.8 <H_<8.8	8.8<H_9.8	9.8<H_15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5)	-	✓	✓	✓
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0)	-	✓	✓	✓
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.5)	-	✓	✓	✓
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	✓	✓	✓

**Tabla 3.21** Rango de viraje de los centros básicos presentes en catalizadores de potasio soportado en alúminas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.5-4.5), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.0), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5-9.5) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4) calcinados a 500° C *El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango*

La tabla 3.22 presenta la cuantificación de los centros básicos presentes en catalizadores de potasio soportados en  $\gamma$ -alúminas.

Catalizador 20%K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3 <H_<6.8	6.8 <H_<8.8	8.8<H_9.8	9.8<H_<15	SBT (mmol/g)	Producción Biodiesel (2horas)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5-4.5)	-	2.61	3.95	5.72	12.28	44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7.0)	-	2.58	4.06	5.24	11.9	48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8.5-9.5)	-	2.63	3.91	5.26	11.8	49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.67	4.0	5.85	12.52	76

**Tabla 3.22** Cuantificación y rango de viraje de los sitios básicos presentes en catalizadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.5-4.5), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(7.0), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5-9.5) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 500° C. *El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango*

De acuerdo a la tabla 3.21 y 3.22, estos catalizadores presentan número y fuerza básica similar, viran de color débilmente en presencia de los mismos tres indicadores Hammett. A pesar de aquel comportamiento, el catalizador de potasio que utiliza alúmina BASF (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), arroja mejor actividad catalítica en la transesterificación (76 % a las 2 horas de reacción). La única razón por la cual se podría explicar la mayor actividad catalítica, sería producto de la mayor área (30 m<sup>2</sup>/g) respecto al resto de los catalizadores soportados en alúmina; debido a que la fuerza y número de sitios básicos es similar a los otros catalizadores.

A continuación se presentan los resultados para los catalizadores de la serie 6 (K/SiO<sub>2</sub>).

Catalizador 20%K/SiO <sub>2</sub>	3.3 <H_<6.8	6.8 <H_<8.8	8.8 <H_<9.8	9.8 <H_<15
<b>SiO<sub>2</sub> 130</b>	-	✓	✓	✓
<b>SiO<sub>2</sub> 200</b>	-	✓	✓	✓
<b>SiO<sub>2</sub> 380</b>	-	✓	✓	✓

**Tabla 3.23** Rango de viraje de los centros básicos presentes en catalizadores de potasio soportados en sílice: SiO<sub>2</sub> (130), SiO<sub>2</sub> (200) y SiO<sub>2</sub> (380) calcinados a 500° C. *El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango*

La tabla 3.24 presenta la cuantificación de los centros básicos presentes en catalizadores de potasio soportados en sílices de distinta área, calcinados a 500° C.

Catalizador 20%K/SiO <sub>2</sub>	3.3 <H_<6.8	6.8 <H_<8.8	8.8 <H_<9.8	9.8 <H_<15	SBT (mmol/g)	Producción Biodiesel (2horas)
<b>SiO<sub>2</sub> 130</b>	-	2.08	4.34	5.74	12.16	38
<b>SiO<sub>2</sub> 200</b>	-	1.97	4.28	6.01	12.26	41
<b>SiO<sub>2</sub> 380</b>	-	2.22	4.32	6.02	12.56	14

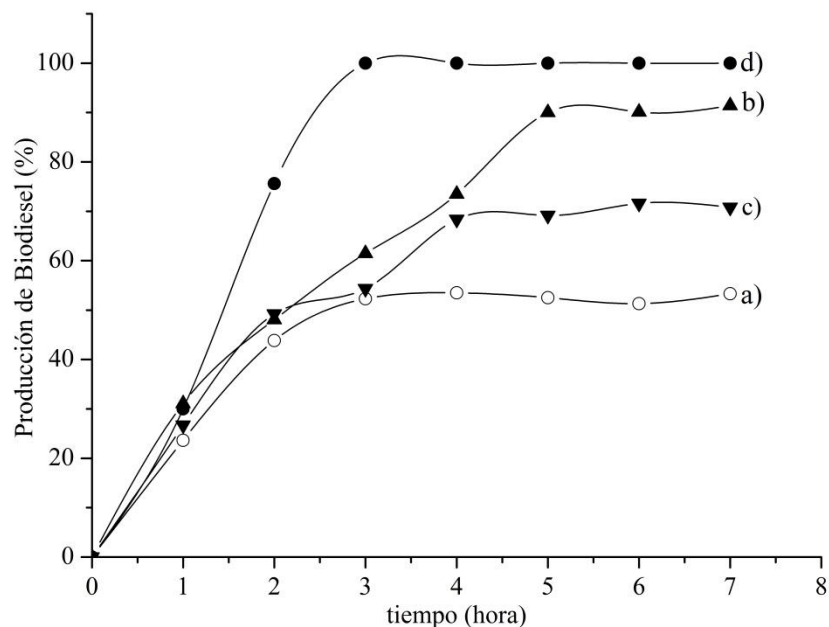
**Tabla 3.24** Cuantificación de los centros básicos presentes en catalizadores SiO<sub>2</sub> (130), SiO<sub>2</sub> (200) y SiO<sub>2</sub> (380) calcinados a 500° C. *El símbolo – indica que no existe viraje en ese rango*

De acuerdo a la tabla 3.23 y 3.24, estos catalizadores presentan centros básicos de la misma naturaleza y SBT similar. El hecho que estos catalizadores hayan sido impregnados en SiO<sub>2</sub> de distinta área no influye en la actividad catalítica. Una vez que han sido impregnados con 20 % de potasio el efecto que pueda tener el soporte en la actividad se anula por completo.

### 3.5.2 Actividad Catalítica

A continuación, se reportan los resultados de actividad catalítica para ambas series de catalizadores heterogéneos.

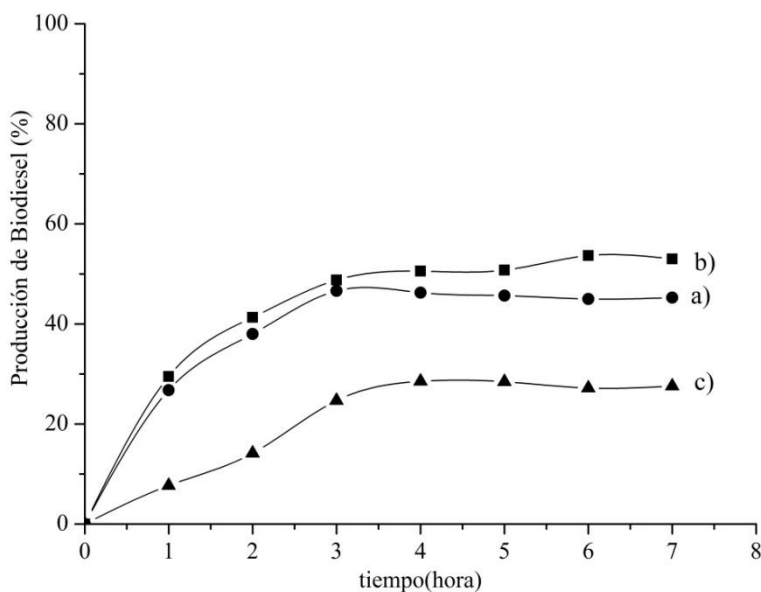
La figura 3.38 indica las curvas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación del aceite de canola cuando se utilizan catalizadores al 20% de potasio en distintos tipos de alúminas.



**Figura 3. 38** Curvas de actividad catalítica para catalizadores de la serie 5 ( $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Condiciones de reacción: temperatura:  $65^\circ\text{C}$ , presión atmosférica, masa catalizador: 6 % p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite, 36:1 y agitación= 6000 rpm.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.5-4.5) a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.0) b),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8.5-9.5) c) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d)

Durante las tres primeras horas de reacción, la actividad catalítica es similar para los catalizadores que poseen alúminas con distinto grado de acidez-basicidad. Luego de ese tiempo comienza a ver diferencia entre ellos, destacando al catalizador que utiliza la alúmina comercial neutra. Por otro lado, la curva de actividad utilizando el catalizador preparado con alúmina BASF arroja alrededor de 80 % de biodiesel a las 2 horas de reacción, por lo que éste tipo de catalizador, sí puede compararse con los reportados en bibliografía, ya que no tiene tratamientos que modifiquen su superficie [6, 41,73, 74].

La figura 3.39 indica las curvas de actividad catalítica en la reacción de transesterificación del aceite de canola cuando se utilizan catalizadores al 20% de potasio en distintos tipos de sílices.



**Figura 3.39** Curvas de actividad catalítica para catalizadores de la serie 6 (K/SiO<sub>2</sub>).  
 Condiciones de reacción: temperatura: 65° C, presión atmosférica, masa catalizador: 6 % p/p, masa aceite canola: 20 g, razón molar metanol: aceite 36:1 y agitación= 6000 rpm.  
 SiO<sub>2</sub> (130) a), SiO<sub>2</sub> (200) b) y SiO<sub>2</sub> (380) c)

Este tipo de catalizadores han resultado ser activos en la reacción de transesterificación, sin embargo la producción de biodiésel no supera el 60%. Los mejores catalizadores, aquellos que utilizan sílice de 130 m<sup>2</sup>/g y 200 m<sup>2</sup>/g, muestran 50 % de biodiésel a las tres horas de reacción, luego de ese tiempo, la actividad aumenta levemente; bordeando sólo el 60 %.

A continuación se presenta la tabla 3.25 donde están tabuladas las respectivas constantes de velocidad para los catalizadores de potasio soportados en alúmina y sílice.

<b>Catalizador</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>k(hr<sup>-1</sup>)</b>
<b>Serie 5</b>		
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.5-4.5)</b>	0.50	0.253
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.0)</b>	0.33	0.314
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5-9.5)</b>	0.90	0.272
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BASF</b>	29	0.706
<b>Serie 6</b>		
<b>SiO<sub>2</sub> 130</b>	49	0.205
<b>SiO<sub>2</sub> 200</b>	51	0.219
<b>SiO<sub>2</sub> 380</b>	78	0.092

**Tabla 3.25** Área superficial BET y constante de velocidad (k) para los catalizadores de la serie 5 (K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 6 (K/SiO<sub>2</sub>) calcinados a 500° C. La constante de velocidad ha sido tomada a las tres primeras horas de reacción

Respecto a la serie 5 (K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cuando se utilizan como soporte las alúminas comerciales con distintas propiedades ácido base, tanto el área superficial BET como las constantes de velocidad no presentan mayor diferencia entre un catalizador y otro. Lo que sí es evidente, es la alta constante de velocidad (0.706 hr<sup>-1</sup>) cuando la reacción se lleva a cabo utilizando el catalizador 20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BASF.

Respecto a la serie 6 (K/SiO<sub>2</sub>), las constantes de velocidad para los dos primeros catalizadores (SiO<sub>2</sub> 130 y 200) son similares, al igual que el área superficial BET, sin embargo, para éste set de catalizadores, el catalizador que presenta mayor área superficial es justamente el que posee menor actividad catalítica.

Los reportes asociados al uso de sílice como soporte no son muchos, aluden a sistemas catalíticos de mayor elaboración y activación previa la transesterificación [69].

### 3.6 Propiedades Estructurales de titanato de potasio

#### 3.6.1 Titanatos Alcalinos

Debido a la alta actividad catalítica presentada por el titanato de potasio en la reacción de transesterificación, se ha incorporado un capítulo enfocado a conocer estos materiales.



Los titanatos alcalinos tienen variadas aplicaciones: como fotocatalizadores, electrodos en celdas solares, intercambiador catiónico en el tratamiento de desechos radiactivos, entre otros [36,46].

La estructura química de los titanatos puede representarse como:  $A_2O^* \eta TiO_2$ , donde A corresponde al elemento alcalino y  $\eta$  puede tomar ciertos valores,  $\eta=2, 4, 6, 8$ . La ubicación de los cationes alcalinos dentro de la estructura es insertos en las capas de  $TiO_2$  o en las multicapas del  $TiO_2$  a determinados espaciamientos entre los planos de las fibras de titanato. Cuando el catión es potasio, se formarían compuesto del tipo:  $K_2O^* \eta TiO_2$ . Donde para  $\eta= 2$  y  $4$  ( $K_2Ti_2O_5$  y  $K_2Ti_4O_9$  respectivamente) se han realizado estudios que permiten demostrar que este tipo de compuestos posee una estructura en capas, mientras que para  $\eta=6$  y  $8$  ( $K_2Ti_6O_{13}$  y  $K_2Ti_8O_{17}$ ) una estructura tipo túnel [45, 46]. Las nuevas aplicaciones para este tipo de materiales son en la oxidación de CO y en reacciones de reducción de  $NO_x$  [45].

Sin duda que la estequiometría del titanato, dependerá del método de preparación utilizado, habiendo sido posible la síntesis de:  $K_2Ti_2O_5$ ,  $K_2Ti_4O_9$ ,  $K_2Ti_6O_{13}$  y  $K_2Ti_8O_{17}$  [17,46]. Debido a su simpleza y bajo costo, la metodología mayormente reportada corresponde al método hidrotermal. Sin embargo, también es posible sintetizarlos por reacción en estado sólido a alta temperatura, microondas, fundición o calcinación del tipo KDC (kneading drying calcination) [46,48].

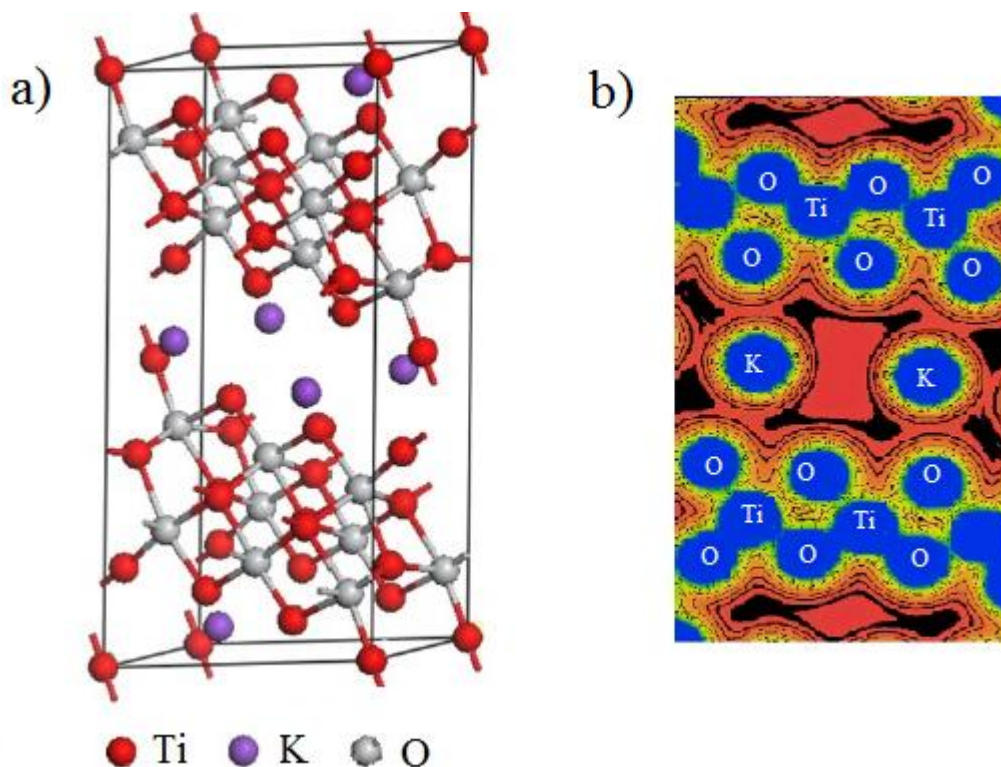
El  $K_2Ti_6O_{13}$  corresponde al titanato con mayor información respecto a caracterización y estudios teóricos. Se utiliza en estudios referentes a la oxidación de CO y en reacciones de reducción de  $NO_x$  [45]. Sin embargo, importante es mencionar la dificultad para conocer a cabalidad las propiedades de estos materiales, debido a la variedad de métodos por los cuales pueden ser sintetizados y por sobre todo a las cantidades estequiometrias utilizadas para obtener un determinado titanato.

### 3.6.2 Estructura Electrónica

Se asume que la unidad estructural del hexatinato de potasio es el octaedro  $TiO_6$ , el cual tiene una disposición espacial tipo zig-zag. En el interior de este tipo de estructura,

estarían insertos los cationes  $K^+$ , los cuales poseen cierta movilidad dentro del túnel (figura 3.40)

La figura 3.40 a), corresponde a una estimación de la estructura cristalina del  $K_2Ti_6O_{13}$  a partir del programa CASTEP y concordante con resultados de densidad de estado. La figura 3.40 b), corresponde a las densidades electrónicas para la misma estructura  $K_2Ti_6O_{13}$  [48].

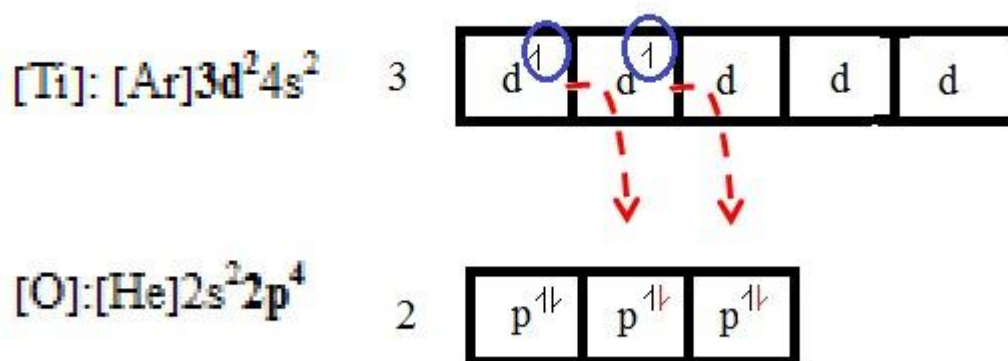


**Figura 3.40** Estructura de una celda de  $K_2Ti_6O_{13}$  a) y densidades electrónicas de  $K_2Ti_6O_{13}$  b) [48]

En esta figura, se observa cómo el potasio se ubica en el interior de la estructura, quedando casi atrapado por el túnel de  $TiO_6$ . Esta red de octaedros se encuentra fuertemente unida de forma covalente y unida iónicamente dentro del complejo  $TiO_6$  debido a que existe evidencia de una parcial transferencia de carga desde el Ti hacia el O [48].

Basándose en estudios de densidad de estado (DOS y PDOS) en cada uno de los elementos constituyentes del titanato de potasio, Manyu et.al [47] concluyen que existiría una fuerte interacción entre los electrones de valencia de los orbitales d del Ti y los electrones de valencia de los orbitales p del O, fortaleciendo el enlace Ti-O por sobre K-O (ver figura 3.40 b)). Por otro lado, destaca que el enlace K-Ti casi no presenta interacción detectada por densidad de estados. Por tanto sería la fuerte interacción del enlace Ti-O, la responsable de la estabilidad en este tipo de materiales [47].

En el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C, se destacaría la fuerte interacción entre el orbital 2p del oxígeno y el 3d del titanio, para comprender mejor esto, se describen las configuraciones electrónicas para Ti y O:



**Figura 3.41** Esquema de cajas para las configuraciones electrónicas de Ti y O

La figura 3.41 indica las configuraciones electrónicas de Ti y O. El Ti tiene electrones desapareados en los orbitales d, mientras que el oxígeno tiene dos orbitales p que están parcialmente ocupados. El Ti estabiliza su configuración electrónica transfiriendo dos de sus electrones de valencia, quedando con una configuración mucho más estable químicamente  $[Ar]4s^2$ . Estos electrones se transfieren al oxígeno, más electronegativo que el Ti, dejando los orbitales p llenos; con una configuración  $[He] 2s^2 2p^6$  estable energéticamente.

### 3.6.3 Relación de estudios computacionales con resultados experimentales para titanato de potasio

Se ha mencionado que el soporte que resulta del tratamiento hidrotérmal correspondería a  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [36, 48]; por tanto el titanato de potasio es producto de la impregnación con  $\text{KNO}_3$ . De acuerdo a los resultados experimentales de DRX, los titanatos de potasio presente en nuestro catalizador 20%K/TiHT calcinado a  $700^\circ\text{C}$ , correspondería a  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  y su dímero,  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  (figura 3.13). Por lo que asumiendo la estructura tipo túnel del  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  se puede hacer la analogía con los estudios que existen para  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

Los resultados de espectroscopía raman presentados en la figura 3.15 concuerdan con las conclusiones postuladas en el estudio teórico de Manyu et al., donde se establece la fuerte interacción del enlace Ti-O respecto a los enlaces K-O y K-Ti, debido a la intensidad y detección de las frecuencias relacionadas a estas interacciones.

Otro punto destacado en este estudio, es la alta covalencia del enlace Ti-O. Esto concuerda con lo visto en XPS, debido a que en nuestro catalizador existiría esta alta covalencia para éste enlace, debido a que a  $700^\circ\text{C}$  se forman especies de  $\text{O}^-$ , asociadas a la alta covalencia y detectadas a 530 eV (tabla 3.7) [30-33].

### 3.7 Referencias Bibliográficas

1. T.Kasuga, M.Hirimatsu, A.Hoson, T.Sekino, K.Niihara, Langmuir 14 (1998) 3160-3163.
2. S. Guerrero, M. Di Serio, R. F. Li, E. E. Wolf, Catal. Lett. 130 (2009) 19-27.
3. L.Zhang, B.Sheng, Z.Xin, Q.Liu, S.Shun, Bioresource Technology 101 (2010) 8144-8150.
4. Y.Wang, W.Y.Huang, Y.Chun, J.R.Xia, J.H.Zhu, Chem.Mater. 13 (2001) 670-677.
5. D. G. Rethwisch, J. A. Dumesic, Langmuir 2 (1986) 73-79
6. T.A.Ntho, J.A.Anderson, M.S.Scurrrell, Journal of Catal.261 (2009) 94-100.
7. J.C.Lavalley, Catal.Today 17(1996) 377-401.
8. S.U.Rege, R.T.Yang, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 3781-3796.
9. J.Baltrusaitis, J.H.Jensen, V.H.Grassian, J.Phys.Chem.B 110 (2006) 12005-12016
10. C.Morterra, G.Magnacca, Catal. Today 27 (1996) 497-532.

11. D.Salinas, S.Guerrero, P.Araya, Catal. Comm.11 (2010) 773-777.
12. X.Meng, D.Wang, J.Liu, B.Lin, Z.Fu, Solid State Comm. 137 (2006) 146-149.
13. J.Zhang, M.Li, Z.Feng, J.Chen, C.Li, J.Phys.Chem.B 110(2006) 927-935.
14. B.D.Yao, Y.F.Chan, X.Y.Zhang, W.F.Zhang, Z.Y.Yang, N.Wang, App.Phys.Lett. 82 (2003) 281-283.
15. V.P.Zakaznova- Herzog, W.J.Malfait, F.Herzog, W.E.Halter, J. Non -Cristalline Solids 353 (2007) 4015-4028.
16. E.Horváth, A.Kukovecz, Z.Kónya, I.Kiricsi, Chem. Mater. 19 (2007) 927-931.
17. R.A.Zárate, S.Fuentes, A.L.Cabrera, V.M.Fuenzalida, J.Cryst. Growth 310 (2008) 3630-3667.
18. D.V.Bavykin, J.M.Friedrich, A.A.Lapkin, F.C.Walsh, Chem. Mater. 18 (2006) 1124-1129.
19. L.i, F.Zhang, N.Guan, E.Schreir, M.Richter, Catal. Comm. 9 (2008) 1827-1832.
20. D. G. Rethwisch, J. A. Dumesic, Langmuir 2 (1986) 73-79.
21. X.Liu, H.He, Y.Wang, S,Yhu, Catal. Comm. 8 (2007) 1107-1111.
22. H.J.Kim, B.S.Kang, M.J.Kim, Y.Park, D. K.Kim, J.S. Lee, K.Y.Lee, Catal. Today 93-95 (2004) 315-320.
23. A.P.Vyas, N.Subrahmanyam, P.A.Patel, Fuel 88 (2009) 625-628.
24. W.Xie, H.Peng, L.Cheng, Applied Catal. A: General 300 (2006) 67-74.
25. S.Yang, M.Kim, S.O.Salley, K.Y.Simon Ng, Applied Catal. A: General 360 (2009) 163-170.
26. A.P.Vyas, J.L.Verma, N.Subrahmanyam, Adv. Chem.Enginnering and Science 1 (2011) 45-50.
27. H.J.Kim, B.S.Kang, M.J.Kim, Y.M.Park, D.K.Kim, J.S.Lee, K.Y.Lee, Catalysis Today 93-95 (2004) 315-320.
28. J.M.Encinar, J.M.González, A.Pardal, G.Martínez, Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste.
29. D.Y.C.Leung, Y.Guo, Fuel Proccesing Tech. 87 (2006) 883-890.
30. J.Ch. Dupin, D.Gonbeau, Ph.Vinatier, A.Levasseur. Phys. Chem.Chem. Phys., 2 (2000) 1319-1324.
31. F.Liu, H.He, S.Mohan, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 16929-16936.

32. Sh.Yan, M.Kim, S.Mohan, S.O. Salley, K.Y.Simon Ng. *Appl. Catal. A: General* 373 (2010) 104-111.
33. B.Ura, J.Trawczynski, A.Kotarba, W.Bieniasz, M.J.Yllian-Gómez, A.Bueno López, F.E.López Suárez. *Appl. Catal.B: Environmental* 101 (2011) 169-175.
34. B.Shen, Y.Chun, J. H.Zhu, Y.Wang, Z.Wu, J. R. Xia, Q. H. Xu . *Phys. Chem. Comm*, 1999, 3.*Chem. Material* 13 (2001) 670-677.
35. O.Ferreira, A.Souza, J.Mendes, O.Alves , *J.Braz.Chem.Soc.*17 (2006) 393-402.
36. Titanate and titania nanotubes: Synthesis, proprieties and Application, Dmitry V. Bavykin, F.C.Walsh, *RSC Nanoscience & Nanotechnology* N°12 (2010).
37. L.Li, F.Zhang, N.Guan, E.Schreier, M.Richter. *Catalysis Comm.* 9 (2008) 1827–1832.
38. J.M.Fraile, N.García, J.A.Mayoral, E.Pires, L.Roldán, *Appl. Catal A: General* 364(2009) 87-94
39. D.G.Cantrell, L.J.Gillie, A.F.Lee, K.Wilson, *Applied Catal. A: General* 287 (2005) 183-190.
40. W.Xie, H.Li, *Journal of Molecular Catal. A: Chemical* 255 (2006) 1-9.
41. D.Reinoso, D.Damiani, G.Tonetto, *Avances en Ciencias e Ingeniería* 2 (2011) 37-45.
42. M.I.F Macedo, *Journal of Sol-Gel Science and Tech.* 30 (2004) 135-140.
43. S.J.Hong, J.In Han, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6634-6637.
44. X.Cai, R.Y.Hong, L.S.Wang, X.Y.Wang, H.Z.Li, Y.Zhen, D.G.Wei, *Chem. Engineering Journal* 151 (2009) 380-386.
45. Q.Wang, Zh. Guo, J.Sh Chung, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1973-1977.
46. C.T Lee, M.Um, H.Kumazawa, *J.Am.Ceramic.Soc.* 83 (2000) 1098-1102.
47. H.Manyu, L.Yimin, L.Chunguang, L.Xia, *Physica B* 407 (2012) 2811-2815
48. W.Zhou, H.Liu, R.Boughton, G.Du, J.Wang, D.Liu *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5993-6008
49. Noiroj, P.Intarapong, A.Luengnaruemitchai, S.Jai-In *Renew Energy* (2009) 1145
50. Sh. Yan, C.Di Maggio, S.Mohan, M.Kim, S.O.Salley, K.Y.Simon Ng *Top. Catal.* 53(2012) 721-736
51. N.Boz, N.Degirmenbasi, D.M.Kalyon, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 590-596.
52. F.E.Soetaredjo, A.Ayucitra, S.Ismadjia, A.L.Maukara, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 341-346.
53. W.Xie, H.Peng, L.Chen *Appl. Catal. A* 300 (2006) 67-74.

54. H.Ma, S.Li, B.Wang, R.Wang, S.Tian, J.Am.Oil Chem. Soc. 85 (2008) 263-270.

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 Carga de potasio.

En las series 1 (K/TiO<sub>2</sub>) y 2 (K/TiHT) se ha visto cómo a través de DRX, el precursor metálico ha sido detectado. Éste KNO<sub>3</sub> estaría dentro de los poros, siendo el responsable de ocluir estos poros, disminuyendo drásticamente el volumen de poro del catalizador y su área superficial. Además, las grandes cantidades de K en la superficie superarían ampliamente una monocapa, pudiendo discutirse el hecho de si son catalizadores heterogéneos soportados o en definitiva, mezcla de óxidos. A pesar de ello, los catalizadores heterogéneos estudiados poseen sitios básicos altamente activos en la producción de biodiesel, aun cuando el área superficial de estos sea baja.

El hecho de incorporar potasio permite al catalizador adquirir propiedades básicas, las cuales están relacionadas con la formación de K<sub>2</sub>O; al ser calcinado en aire. Muchos autores explican que el K<sub>2</sub>O, es el centro activo encargado de llevar a cabo la transesterificación [1]. Lo más probable es que para el catalizador de 20%K/TiHT calcinado a 500° C sea éste óxido el responsable de llevar a cabo la reacción, pues su presencia es clara según lo demuestran los resultados de DRX y espectroscopía raman.

Es común que los catalizadores comúnmente reportados en literatura, deban ser sometidos a un proceso de activación antes de la transesterificación. En esa etapa de activación, se desorben por temperatura aquellos carbonatos que ocluyen sitios activos. Una vez limpia la superficie, el catalizador se contacta con el medio reaccionante (metanol-aceite) sin entrar en contacto con el aire (para no contaminar el catalizador con CO<sub>2</sub>). En el caso de nuestros catalizadores, tal etapa de activación no es necesaria, lo cual representa un gran ahorro energético al no tener que calcinar al catalizador en un ambiente libre de CO<sub>2</sub>. Nuestros catalizadores se someten directamente a reacción y son activos, aun habiendo estado en contacto con aire. De hecho la reacción se hace en contacto con aire y aun así se obtiene 100 % a metilésteres. Se presume que aun cuando ocurra contaminación por CO<sub>2</sub> como se mostró en resultados de infrarrojo, tales sitios sean liberados al estar en solución y así pueden participar como sitios activos en la transesterificación.



La carga óptima de potasio ha sido 20 % p/p, lo cual, tiene relación con las altas cargas publicados al respecto [1, 2-6]. Existiendo una carga óptima que permite 100 % de biodiesel a las 5 horas de reacción.

## 4.2 Soportes

Los soportes elegidos permiten obtener catalizadores activos en la transesterificación del aceite de canola, sin embargo el catalizador que permite obtener los mejores resultados en la producción de biodiesel ha sido aquellos que utilizan el soporte hidrotermal (TiHT). Si bien  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  son soportes que al ser impregnados con el álcali permiten obtener catalizadores activos en la transesterificación. Se ha visto que los resultados de actividad no son los mejores, posiblemente debido al tipo de interacción que existiría entre los respectivos soportes y la fase activa. En este contexto, Noiroj et al. [7] postulan que una fuerte interacción entre soporte y las especies activas debería afectar la actividad y la dilución del potasio en los catalizadores.

Respecto a los catalizadores de potasio soportados en  $\text{TiO}_2$  comercial, es posible postular que la buena actividad catalítica alude a que el óxido de titanía permitiría una interacción mucho más estable con el precursor, que aquella interacción con los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Por lo que la especie activa  $\text{K}_2\text{O}$  o  $\text{Ti-O-K}$  está presente, aún no habiendo altas áreas superficiales en estos catalizadores. Lo más probable es que posean rangos de basicidad muy parecidos al resto de los catalizadores presentados en la tesis.

Respecto a los catalizadores de potasio soportados en TiHT, estos han resultado ser los mejores catalizadores en cuanto a la actividad catalítica. Ello ha permitido conocerlos en mayor profundidad y poder asociar su comportamiento al método de preparación de dicho soporte. Los estudios realizados permiten establecer la irrelevancia del área superficial del catalizador y asignar cómo fase activa, en aquellos catalizadores calcinados a alta temperatura, al titanato de potasio. Esta especie es destacada por su estabilidad térmica (de ahí las aplicaciones que actualmente posee) y excelente fuerza de sus centros básicos. Dicha propiedad, estaría ligada directamente a la preparación hidrotermal del soporte.

Respecto a los catalizadores de potasio impregnados en las alúminas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.5-4.5),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.0) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8.5-9.5), no es posible establecer una diferencia significativa en la caracterización presentada ni en la actividad catalítica. Además, el hecho de incorporar grandes cantidades de K en la superficie, afecta e inhibe las diferentes propiedades ácido base de cada uno de estos soportes. Por tanto, la discusión se enfoca en el catalizador impregnado con la alúmina BASF, la cual, a pesar de no ser un soporte modificado (sin modificar hacia un pH en particular) posee la particularidad de lograr 100% de metilésteres a las 3 horas de reacción. Una justificación a ello, podría ser la mayor área del catalizador con éste soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  BASF), sin embargo se ha visto que en todos los casos el área del catalizador no tiene relación con la actividad catalítica. Por tanto, la explicación podría estar en el tipo de interacción entre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  BASF y la fase activa, ya que el hecho de no modificar químicamente al soporte, permitiría facilitar la formación de las especies activas:  $\text{K}_2\text{O}$  o de  $\text{KAlO}_2$ .

Respecto a los catalizadores de potasio impregnados en sílices, estos presentan propiedades básicas similares a los catalizadores soportados en alúminas, y resultados de caracterización similar entre ellos. Sin embargo, el área superficial BET es superior a las áreas de los catalizadores heterogéneos que utilizan alúminas y óxidos de titanio como soporte y no necesariamente son los mejores en cuanto a su actividad catalítica. Lo cual, respalda la idea de que el área superficial no tiene incidencia en la actividad del catalizador heterogéneo. La explicación a ello, podría estar relacionada a que el  $\text{SiO}_2$ , es un soporte inerte, que interactuaría muy poco o nada con el  $\text{KNO}_3$  y por tanto, sería muy poco factible que se esté formando algún tipo de especie activa estable para lograr altas conversiones hacia metilésteres.

#### **4.3 Características Básicas del Catalizador activo en la transesterificación**

Las propiedades básicas de los catalizadores de potasio quedan de manifiesto con algunas técnicas de caracterización presentadas durante la tesis. Se ha visto cómo todos los catalizadores son capaces de adsorber  $\text{CO}_2$  desde el ambiente, se ha visto cómo los catalizadores pueden re-adsorber  $\text{CO}_2$  asumiendo que los sitios débiles son los encargados de la re adsorción del sustrato ácido. Por tanto, a pesar de que los catalizadores tienen  $\text{CO}_2$  adsorbido, molécula que estaría ocluyendo un número de centros básicos (posiblemente

centros de baja fuerza básica), permite que queden centros disponibles (de mayor fuerza) para llevar a cabo la reacción.

En las series 3 (20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura) y 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C), se ha determinado que la fuerza de los centros básicos del catalizador es una propiedad importantísima para poder llevar a cabo la reacción. Además, la calcinación del catalizador influye notablemente en las propiedades ácido base de los catalizadores, debido a que la basicidad estaría asociada con sitios básicos Lewis ( $O^{2-}$ ). La explicación que algunos autores hacen recae en que al aumentar la temperatura de calcinación se favorece la deshidroxilación del catalizador, quedando disponibles en nuestro caso cationes  $Ti^{4+}$ , (deficientes de electrones) (ácidos de Lewis) y la red de  $O^{2-}$  sitios básicos de Lewis [13,14]. En este contexto, DRX permite detectar un cambio en la cristalinidad del catalizador, corroborado por DSC y visto en SEM. Este fenómeno, producido al aumentar la calcinación del catalizador 20%K/TiHT se respalda con resultados de XPS, los cuales permiten establecer que a alta temperatura se tiene un tipo de oxígeno ( $O^{2-}$  y especies  $O^-$ ) de alta basicidad, producto de su desplazamiento a menores energías de ligadura (BE) [8]. Por esta razón, es que a medida que la calcinación aumenta, aumenta la fuerza de los centros básicos presentes.

#### 4.4 Mecanismo de reacción

Se asume que para que un catalizador heterogéneo sea activo en la producción de biodiesel debe tener en su superficie especies del tipo Al-O-K junto a  $K_2O$ , cuando catalizadores del tipo K/ $Al_2O_3$ , es calcinado a 500°C. Hay quienes atribuyen buenos resultados de actividad catalítica las especies Al-O-K y otros que atribuyen la buena actividad a la formación de  $K_2O$  [9,10].

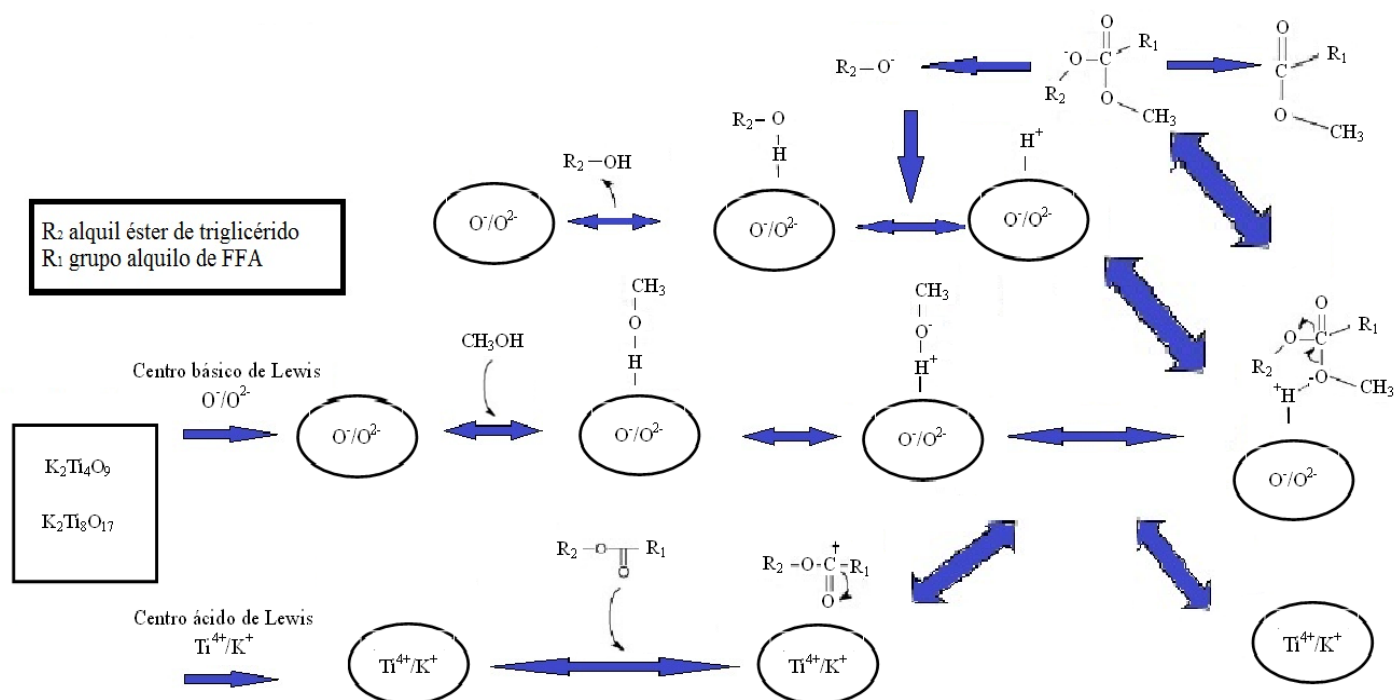
Xie et al. [11] postulan que para catalizadores de potasio soportado en alúmina, calcinado a alta temperatura, existiría formación de estructuras tipo espinela con Al y K, sin embargo este tipo de estructuras desfavorecerían la formación de  $K_2O$ , justificando así la baja actividad catalítica. Otros autores atribuyen la alta actividad catalítica a la dilución del potasio hacia el medio de reacción, sin embargo, se probó que tal efecto ocurre de manera despreciable en nuestros catalizadores y que no tiene mayor influencia en la transesterificación. Otras publicaciones, como la de Ma et al. [12] atribuyen la buena

actividad catalítica a formación de  $\text{KAlO}_2$  con oxígenos que donan sus electrones fácilmente para que la reacción ocurra.

Sin duda que la discrepancia que pudiese haber de estas discusiones con los catalizadores presentados en esta tesis, están asociados a los métodos de preparación de los catalizadores y las condiciones de reacción utilizadas.

De acuerdo a lo antes mencionado y relacionándolo con los catalizadores 20%K/TiHT calcinado a  $500^\circ\text{C}$  y a  $700^\circ\text{C}$ , es que en el primer caso, se tendría  $\text{K}_2\text{O}$  como especie activa y a medida que la temperatura aumenta, va teniendo importancia las especies del tipo K-O-Ti. A  $700^\circ\text{C}$  de calcinación, el enlace Ti-O del catalizador tiene mayor fuerza debido a que el oxígeno presente posee un alto carácter básico, siendo el responsable de la alta actividad del catalizador, mientras que los iones  $\text{K}^+$  quedarían en el interior del túnel con cierta movilidad siendo los modificadores de red.

De acuerdo a los puntos discutidos, se postula un mecanismo considerando el catalizador 20%K/TiHT calcinado a  $700^\circ\text{C}$ , el cual se presenta en la figura 4.1.



**Figura 4.1** Mecanismo de reacción postulado para la transesterificación con metanol

En la figura 4.1 se presenta el mecanismo de reacción propuesto asociado a las principales características del catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700°C. Se destaca la presencia de centros de alta basicidad lewis ( $O^-/O^{2-}$ ) y también de centros ácidos de lewis ( $Ti^{4+}/K^+$ ), permitiendo la transesterificación de los triglicéridos (en centros básicos) y esterificación de los FFA (en centros ácidos). Básicamente el alcohol se adsorbe en los centros básicos del tipo  $O^-/O^{2-}$ , para permitir que el ion metóxido,  $CH_3O^-$  realiza el ataque nucleofílico al carbono carbonílico del triglicérido; formando así el intermediario tetrahédrico,  $sp^3$ . Éste intermediario requiere estabilización electrónica, por lo que el grupo OH se rompe y además libera  $R_2-O^-$ , para que el carbono carbonílico quede con una configuración estable (aceptación de máximo 4 electrones). Así se forma el diglicérido y se libera la primera molécula de metiléster. El residuo  $R_2-O^-$ , podría ser adsorbido en los sitios  $H^+$ , formando el alcohol, dejando disponible sitios básicos de Lewis para formar el metóxido nuevamente finalizando con la liberación de otra molécula de metiléster y el respectivo monoglicérido. Este ciclo se repetirá hasta liberar la tercera molécula de metiléster.

Por otro lado, si hubiese presencia de FFA, el catalizador debe permitir la esterificación de los FFA. Lo que ocurriría sería la adsorción del oxígeno del grupo carbonilo sobre el centro ácido Lewis ( $Ti^{4+}/K^+$ ), formándose el carbocatión altamente reactivo. El ataque nucleofílico será por parte del alcohol hacia el carbono del grupo carbonilo, continuando con el mecanismo postulado para la transesterificación.

#### 4.5 Referencias Bibliográficas

1. A.P. Vyas, N. Subrahmanyam, P.A. Patel, Fuel 88 (2009) 625-628.
2. M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr, P. Maireles-Torres, Applied Catalysis A: General 334 (2008) 35-43.
3. O. Ilgen, Fuel Processing Technology 92 (2011) 452-455.
4. G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Duskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, Applied Catalysis A: General 257 (2004) 213-223.

5. W. Xie, H. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 1-9.
6. W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67-74.
7. K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In, *Renewable Energy* 34 (2009) 1145-1150.
8. Sh. Yan, C. Di Maggio, S. Mohan, M. Kim, S. O. Salley, K. Y. Simon Ng *Top. Catalysis* 53 (2012) 721-736
9. N. Boz, N. Degirmenbasi, D. M. Kalyon, *Appl. Catalysis B* 89 (2009) 590-596.
10. F. E. Soetaredjo, A. Ayucitra, S. Ismadjia, A. L. Maukara, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 341-346
11. W. Xie, H. Peng, L. Chen *Appl. Catalysis A* 300 (2006) 67-74.
12. H. Ma, S. Li, B. Wang, R. Wang, S. Tian, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 263-270.
13. S. Yan, S. O. Salley, K. Y. Simon Ng. *Applied Catal. A: General* 353 (2009) 203-212.
14. I. S. Pieta, M. Ishaq, R. P. K. Wells, J. A. Anderson. *Applied Catal. A: General* 390 (2010) 127-134.

## 5. CONCLUSIONES

En relación a los resultados obtenidos en la transesterificación del aceite de canola sobre catalizadores heterogéneos de potasio, junto a la caracterización realizada a estos catalizadores, se concluye:

- El área superficial de los catalizadores de potasio no tiene relación con la actividad catalítica en la transesterificación.
- Los centros básicos presente en la superficie del catalizador son fundamentales en la transesterificación. Más que el número de sitios básicos, es relevante la fuerza que pudiesen tener estos sitios.
- El catalizador más activo ha sido el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C, donde la fase cristalina titanato de potasio permite obtener 100% de metilésteres a las 2 horas de reacción.
- Catalizadores 20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con alúminas de distinto grado de acides-basicidad no tienen la actividad catalítica esperada, ya que las propiedades acido base de los soportes quedan inhibidas por efecto del potasio; dando resultados de actividad similares entre las distintas alúminas.
- Catalizadores 20%K/SiO<sub>2</sub> con sílices de distinta área superficial, no permiten buena actividad catalítica, de hecho, las actividades catalíticas son similares a los catalizadores 20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Se ha obtenido un soporte hidrotermal capaz de generar catalizadores de potasio activos en la producción de biodiesel.
- Se destaca el carácter robusto de los catalizadores x%K/TiHT, debido a que son activos sin necesidad de pre-activación del catalizador antes de llevar a cabo la reacción.
- La carga de potasio óptima ha resultado ser 20 % p/p de potasio.
- Los resultados de variables de reacción han permitido conocer las condiciones óptimas para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C.
- Temperatura de reacción: 55° C; masa de catalizador: 6% p/p (equivalente a 1.2 gramos de catalizador); razón molar metanol: aceite, 54/1 son las condiciones óptimas de reacción para 20%K/TiHT calcinado a 500° C, con una energía de activación aparente, E<sub>activación</sub>: 94 KJ/mol.

- Para los catalizadores x%K/TiHT con cargas inferior a 20% p/p de potasio, calcinados a 700°C, las bajas cargas de álcali son insuficientes para generar el titanato de potasio con la fuerza básica suficiente para llevar a cabo la reacción de forma óptima.
- $K_2Ti_4O_9$  y  $K_2Ti_8O_{17}$  presentes en 20%K/TiHT calcinado a 700° C, permiten postular que éste tipo de materiales es mucho más activo que  $K_2O$  como sitio activo en la transesterificación.
- La fuerza del enlace Ti-O sería responsable de la estabilidad de los titanatos.
- A medida que la calcinación de los catalizadores 20%K/TiHT aumenta, disminuye las propiedades acidas de estos catalizadores debido a la deshidroxilación de su superficie.
- El efecto de dilución de potasio hacia el medio alcohólico, queda inhibido y dependerá del tipo de interacción de la fase activa con el soporte.
- El catalizador 20%K/ $Al_2O_3$  con el soporte alúmina BASF permite buenos resultados de actividad catalítica, atribuido al método de preparación de este soporte comercial (sin modificación en su pH), respecto a las otras alúminas que han sido modificadas para tener mayor o menor basicidad. Este resultado de actividad catalítica sí puede ser comparado con otros sistemas K/ $Al_2O_3$  publicados y asociado a las especies Al-O-K o  $K_2O$ .
- Se postula un mecanismo de reacción para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C.



## 6. TRABAJO FUTURO

Dentro del trabajo a realizar a futuro se sugieren algunos estudios referidos al catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C, los cuales se mencionan a continuación:

### 6.1 Método de Preparación del titanato de potasio

Poder testear la reacción de transesterificación del aceite de canola en catalizadores donde esté presente el titanato de potasio con otra ruta de síntesis, sería útil para comparar tanto resultados de actividad como caracterización de estos catalizadores con 20 %K/TiHT calcinado a 700° C.

Se sugiere preparar titanato de potasio a través de reacción en estado sólido, debido a la disponibilidad de los reactivos utilizados, además de testear la reacción con titanato de potasio comercial. Interesante sería también el poder sintetizar otro titanato alcalino, como titanato de sodio, y poder comparar las actividades catalíticas de estos materiales con el catalizador 20 %K/TiHT calcinado a 700° C.

Se sugiere poder caracterizar los materiales antes citados principalmente por DRX, espectroscopia raman, XPS, titulación Hammett; las cuales han sido las principales técnicas que han permitido poder reconocer las especies presentes junto a sus propiedades básicas; útiles para llevar a cabo la transesterificación.

### 6.2 Reutilización del catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C

Esta propiedad de los catalizadores heterogéneos los hace ser útiles desde el punto de vista industrial considerando los costos operacionales debido a la fácil recuperación del catalizador del sistema de reacción. A pesar de que el estudio se llevó a cabo para el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 500° C, a ésta temperatura no hay presencia de titanato de potasio. Si bien, para 20%K/TiHT calcinado a 500° C no se observó leaching de forma importante, otras especies estaban presentes en este catalizador ( $\text{TiO}_2$  en sus fases anatasa y rutilo,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ); por tanto sería útil ver qué pasa con la actividad catalítica, cuando se reutiliza el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C.

### **6.3 Utilizar como materia prima aceite residual en la reacción de transesterificación**

Si bien, se ha logrado reportar un catalizador activo en la producción de biodiesel utilizando aceite de canola; sería interesante probar el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C utilizando como materia prima un aceite residual.

En el primer capítulo hemos mencionado la variedad de materias primas disponibles para llevar a cabo la transesterificación, y se ha comentado el punto de tener que regular el grado de acidez de las materias primas de origen residual, ya sea proveniente de aceites de fritura usada, o grasa de origen animal. Éste punto sería importante de abordar y profundizar, para conocer qué tan activo es nuestro catalizador cuando se utiliza materia prima que requiere algún tratamiento (ya sea para eliminar el agua y/o regular su grado de acidez) antes de llevar a cabo la transesterificación.

## 7. GLOSARIO

ASTM: American Society for Testing and Material Standard

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: alúmina

Å : Amstrongs

Abs: Absorbancia

at: atómica

ATG: análisis termogravimétrico

Ag: plata

Ba: bario

BAS: sitios ácidos de bronsted

bar: Bar, unidad de presión

Ca: Calcio

Cu: cobre

CaO: óxido de calcio

cc: centímetro cúbico

CEPAL: Comisión Económica para América Latina y el Caribe

CH<sub>4</sub>: metano

Ce: cerio

CMNUCC: Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático

CO<sub>2</sub>: dióxido de carbono

C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>: eicosano

CO: monóxido de carbono

°C: grados centígrados

CCD : charge coupled detection

cm<sup>3</sup>: centímetro cúbico

cSEND: Center of Sustainability of energy

IR: infrarrojo

CDS: Calorimetría Diferencial de Barrido

C1-C4: cadena carbona con 1 átomo de carbono o 4 átomos de carbono

DRX: difracción de rayos X

DRIFTS: Espectroscopía de Reflectancia Difusa

DOS: Análisis total de densidad de estado

EGR: Exhaust Gas Recirculation

ev: electron volt

Eg: energía de gap

FFA: free fatty acid

FAME: fatty acid methyl ester

FID: detector de ionización en llama

g: gramo

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ácido sulfúrico

HCl: ácido clorhídrico

H<sub>+</sub>: función ácida de hammett

H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: ácido trititanico

hr<sup>-1</sup>: unidad de la constante de pseudo primer orden, hora<sup>-1</sup>

He: helio

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

ICP-OES: Espectrofotometría Óptica de Emisión atómica de plasma acoplado inductivamente

IR: infrarrojo

Kg: kilogramo

k: constante de pseudo primer orden

KOH: hidróxido de potasio

K<sub>α</sub>: capa electrónica alpha

K: potasio

K : grados kelvin

K: multiplicador de magnificación kenko

kHz: kilo hertz

KBr: bromuro de potasio

KNO<sub>3</sub> : nitrato de potasio

K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: titanato de potasio

K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: tetratitanato de potasio

K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>: hexatitanato de potasio

$K_2Ti_8O_{17}$ : octatitanato de potasio

KDC: kneading drying calcination

$K^+$ : catión potasio

$K_2O$ : óxido de potasio

KJ: kilo joule

k: constante de velocidad

L: litro

LAS: sitios ácidos de lewis

$\lambda$ : longitud de onda

MJ: mega joules

m: metro

$mm^2$ : milímetro cuadrado

$m^2/g$ : unidad de área, metro cuadrado / gramo de catalizador

MgO: óxido de magnesio

Mg: magnesio

Mn: manganeso

M: concentración molar

mm Hg: unidad de presión, milímetro de mercurio

mm: milímetro

$\mu m$  : micrómetro

mL: mililitro

mW: miliwatts

$\mu\text{mol}$ : micro mol

mmol: mili mol

$\mu\text{L}$ : microlitro

MPa: mega pascal, unidad de presión

nm: nanómetro

NaOH: hidróxido de sodio

NaOCH<sub>3</sub>: metóxido de sodio

NaOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: etóxido de sodio

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: molibdato de sodio

N<sub>2</sub> nitrógeno gaseoso

N<sub>2</sub>O: óxido nitroso

NDIIF: Notre Dame Integrated Imaging Facility

O<sup>-</sup>: ión oxígeno con estado de oxidación distinto de 2-

O<sub>2</sub>: oxígeno molecular

1s: orbital 1s

2p<sub>3/2</sub>: orbital 2p

PAH: compuestos policíclicos aromáticos

PDOS: Análisis parcial de densidad de estado

Py: piridina

% p/p y wt%: porcentaje peso/peso

rpm: revoluciones por minuto

S: siemens

SO<sub>2</sub>: dióxido de azufre

SiO<sub>2</sub>: sílice

s: segundo

Sr: estroncio

SPT: standard pressure and temperature

STD: fotomultiplicado

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

SAT: sitios ácidos totales

SBT: sitios básicos totales

Test de Ames: test biológico que permite detectar el potencial mutagénico de los compuestos químicos

Ti : titanio

Θ: ángulo de contacto

TiO<sub>2</sub> : óxido de titanio

TiHT: titania hidrotermal

TPD: desorción térmica programada

UV VIS:Espectroscopía UltraVioletaVisible

u.a: unidades arbitrarias

W: watts



XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

ZrO<sub>2</sub>: zirconia

## 8. ANEXOS

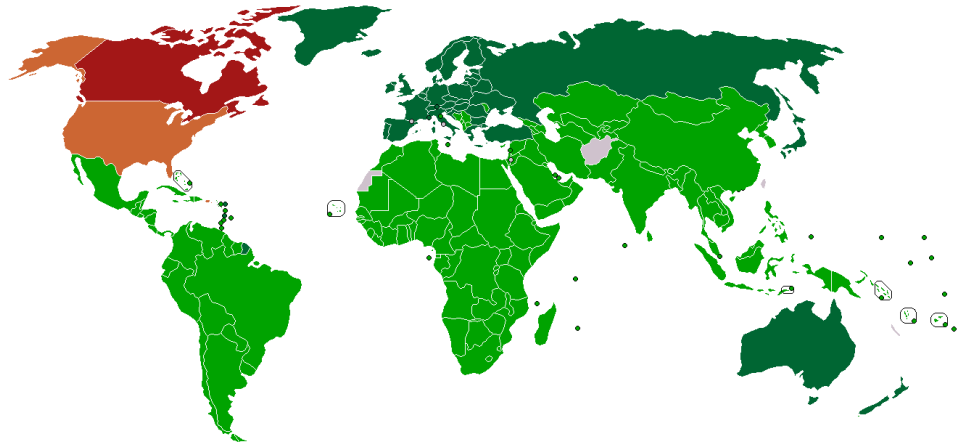
### **Anexo A: Publicaciones generadas**





El trabajo de tesis ha generado las siguientes publicaciones:

D.Salinas, S.Guerrero, P.Araya, Transesterification of canola oil on potassium supported TiO<sub>2</sub> catalysts, Catalysis Communication 11 (2010) 773-777.

D.Salinas, S.Guerrero, P.Araya, Study of potassium supported TiO<sub>2</sub> catalyst for the production of Biodiesel, Applied Catalysis B: Environmental 117 118 (2012) 260-267.

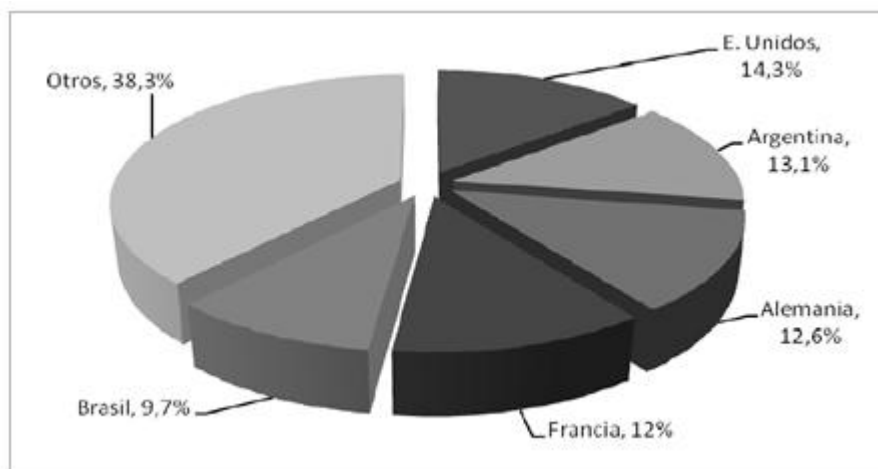
## Anexo B: Protocolo de Kioto



Firmado y ratificado.  Firmado y ratificado.  Firmado pero con ratificación rechazada.  Abandonó.  No posicionado.

**Figura B.1** Posición de los países respecto al Protocolo de Kioto (año 2011)

**Anexo C: Estimación 2010 de los principales países productores de biodiesel en el mundo**



Fuente: <http://www.eclac.cl>

## Anexo D: Preparación Catalizador

Ejemplo de cálculo basado en la preparación del catalizador: 20% K/TiHT.

Base calculo: 2 gramos de TiO<sub>2</sub>

$$\frac{x}{(2 + x)} = 0.2$$

$$x = 0.4 + 0.2x$$

$$x = 0.5 \text{ gramos K}$$

Por tanto,

$$\frac{0.5 \text{ gramos de K}}{\frac{39.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{101.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 1.293 \text{ gramos de KNO}_3$$

Por tanto, las cantidades a impregnar, serán:

2 gramos de soporte + 1.293 gramos de KNO<sub>3</sub>.

El resto de los catalizadores, se prepara de la misma manera, teniendo en cuenta siempre, la carga de metal deseado.

**Anexo E: Programa de temperatura de calcinación (en aire) de los catalizadores x%K/TiO<sub>2</sub>, x%K/TiHT, 20%K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 20%K/SiO<sub>2</sub>**

<b>Temperatura (° C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>
0-100	20
100-100	20
100-150	30
150-150	30
150-500	120
500-500	180

**Tabla E.1** Rampa de calentamiento durante calcinación de catalizadores heterogéneos.

A menos que se indique, todos los catalizadores han sido calcinados a 500° C.

## **Anexo F : Determinación de carga de potasio**

En el estudio del efecto de la carga de catalizador, se estudia la actividad catalítica a distintas cargas de metal alcalino, cargas de potasio respecto al peso del aceite de canola. Las cargas estudiadas han sido: 2 %, 4 %, 6 %, 8 % y 10 % p/p de potasio.

### ***Ejemplo de cálculo para 6% en peso de potasio, respecto al peso del aceite:***

El peso del aceite de canola utilizado es 20g y corresponde al 100%

$$\frac{20g}{100\%} = \frac{x}{6\%}$$

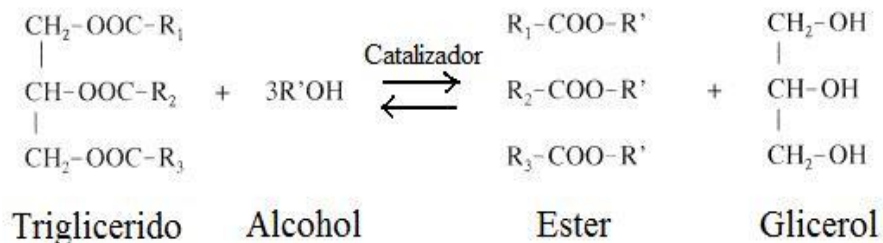
$$x = 1.20 g$$

Por tanto, 6% en peso corresponde a: 1.2 gramos de catalizador cargado al reactor.

El resto de cargas estudiadas, se calcula siguiendo el mismo procedimiento.

## Anexo G: Determinación de la razón molar metanol: aceite

Para la reacción de transesterificación, se tiene:



Siendo una reacción de estequiometria:



Donde A, corresponde Al aceite de canola (peso molecular: 822g/mol [29]), B corresponde a metanol (en exceso), C corresponde a las moléculas de metil éster y D, al sub-producto: glicerol.

Para una razón molar 36:1, se tiene:



Se utilizan 20 gramos de materia prima, aceite de canola, donde los moles de aceite se calculan:

$$n = \frac{m}{PM} \quad \text{Ecuación G.3}$$

Donde m, corresponde a la masa de aceite de canola y PM su peso molecular. Aplicando la Ecuación H.3, se tiene:

$$n = \frac{20 \text{ g}}{822\text{g/mol}} = 0.02 \text{ mol de aceite}$$

Luego, se determinan los moles de metanol, por simple estequiometria de la reacción:



$$0,02 * 36 = 0.72 \text{ moles de metanol}$$

Aplicando la ecuación F.3, se obtienen la masa de metanol:

$$m = n * PM$$

$$m = 0.72 \text{ moles} * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 23.1 \text{ g metanol}$$

Teniendo la masa de metanol, y conociendo su densidad, se puede calcular el volumen de metanol a utilizar en la reacción:

$$\rho_{\text{metanol}} = \frac{m}{V} \qquad \text{Ecuación G.4}$$

Donde  $\rho$ , corresponde a la densidad de metanol (0.79g/mL),  $m$ , la masa de metanol calculada desde ecuación F.3,  $V$ , corresponde al volumen de metanol. Aplicando la ecuación F.4, se tiene:

$$V = \frac{m}{\rho_{\text{metanol}}}$$

$$V = \frac{23.1 \text{ g}}{0.79 \text{ g/mL}} = 29.2 \text{ mL}$$

Por lo tanto, para una reacción con razón molar 36:1 de metanol:aceite se debe incorporar al reactor, 29.2 mL de metanol.

## Anexo H: Cálculo de energía de activación y factor pre exponencial

Considerando la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Ecuación H.1

Integrando la ecuación I.1, se tiene la expresión:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Ecuación H.2

Donde: k corresponde a la constante de velocidad a una temperatura absoluta T determinada,  $k_0$  corresponde al factor pre-exponencial ( $k_0=1.74*10^{13} \text{ hr}^{-1}$ ), Ea es la energía de activación aparente y R la constante de gas ideal. La ecuación H.2 corresponde a una ecuación lineal del tipo:

$$y = mx + b$$

Ecuación H.3

Por lo que, graficando  $\ln k$  v/s  $1/T$ , es posible obtener la energía de activación, desde la pendiente y el factor pre exponencial, desde la intersección de la recta con el eje de ordenada.

## **Anexo I: Procedimiento recuperación de catalizador**

La reutilización del catalizador ha sido siguiendo los siguientes pasos, para la misma muestra de catalizador:

Una vez finalizada la primera reacción (ciclo 1 de la figura 3.22), el catalizador es filtrado y lavado en etanol, varias veces, para asegurar la eliminación de residuos orgánicos que pueden quedar en el catalizador. Luego, es secado a 100° C toda la noche. Posteriormente, el catalizador es calcinado *ex-situ* a 500° C por 3 horas antes de usar nuevamente en la siguiente reacción (ciclo 2).

Para ciclo 3 y ciclo 4, se trabaja de la misma forma citada en éste anexo.

## Anexo J: Espectros UV VIS

Las medidas de espectroscopia ultravioleta han sido consideradas, debido a que a pesar de no encontrarse relación entre estos resultados y la actividad catalítica, sí responden a una tendencia tanto para las series 3 (20%K/TiHT calcinado a distinta temperatura) y serie 4 (x%K/TiHT calcinado a 700° C) .

Medidas de UV VIS para serie 3: han sido tomadas para dilucidar si existe relación entre la energía de gap y la buena actividad catalítica de los catalizadores de potasio impregnados sobre TiHT, calcinados a distintas temperaturas. Hasta el momento, a pesar de que observa una tendencia en la energía de gap a medida que la temperatura de calcinación del catalizador aumenta, no se ha encontrado relación con la actividad catalítica del catalizador en la transesterificación.

La energía de gap ( $E_g$ ) se define como la energía de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción. Las energías de gap han sido calculadas tomando el intercepto entre las pendientes de Adsorción v/s  $\lambda$  (nm) [36-38].

A continuación se presenta la tabla J.1 donde se muestran las longitudes de onda (nm) a la cual se produce la mayor absorción en el UV VIS junto a la  $E_g$  (eV) correspondiente para cada uno de los catalizadores involucrados.

Temperatura calcinación(° C)	$\lambda_g$ (nm)	$E_g$ (eV)
800	354	3.50
700	346	3.58
600	346	3.58
500	384	3.23
400	387	3.20
300	387	3.20

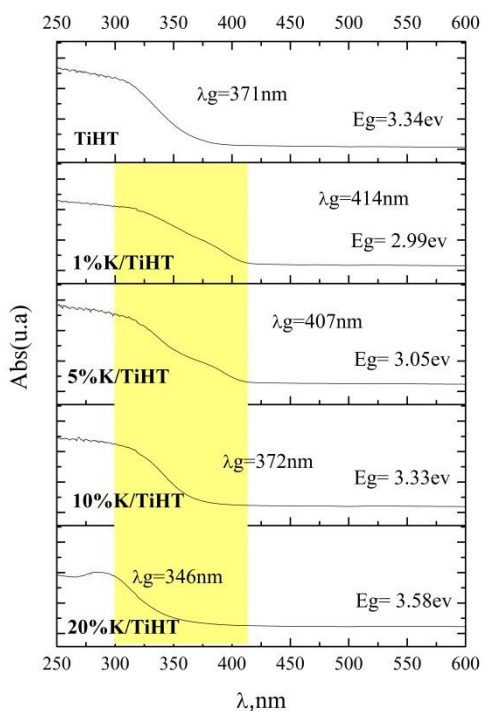
**Tabla J.1** Valores de longitud de onda ( $\lambda_g$ ) y energías de gap ( $E_g$ ) calculadas para catalizadores de 20%K/TiHT calcinado a distintas temperaturas

La tabla J.1 indica que a medida que aumenta la temperatura de calcinación del catalizador 20%K/TiHT, ocurre un desplazamiento hacia longitudes de onda menores, asociado a mayores energías, en este caso, energías de separación entre la banda de

valencia y la de conducción ( $E_g$  característico de materiales semiconductores: 3.36 eV). Por lo tanto, el catalizador calcinado a 300° C posee una energía de gap inferior comparado con cuando el catalizador calcinado a mayor temperatura, siendo fácil que se produzcan transferencias electrónicas entre la banda de valencia y conducción.

A pesar de ello, no se ha encontrado relación ni explicación que pudiese respaldar los resultados entre los mayores valores de  $E_g$ , con la buena actividad catalítica de los catalizadores calcinados a altas temperaturas.

Medidas de UV VIS para serie 4: La figura J.1 indica las longitudes de onda (nm) a la cual se produce la mayor adsorción en el UV junto a la  $E_g$  (eV) correspondiente para los catalizadores de la serie 4 y el catalizador 20%K/TiHT calcinado a 700° C.



**Figura J.1** Espectros UV VIS en sólido para catalizadores sólidos con distintas cargas de potasio soportados en óxido de titanio hidrotermal (catalizadores calcinados a 700° C)

La figura J.1 indica los espectros UV VIS de los catalizadores con distinta carga de potasio en TiHT. Se muestran diferencias significativas en las energías de gap, siendo  $E_g=2.99$  eV para 1%K/TiHT ( $\lambda_g=414$  nm) y  $E_g=3.58$  eV para el catalizador 20%K/TiHT

( $\lambda_g=346$  nm). Se puede concluir que a bajas cargas de potasio se favorecería el comportamiento semiconductor de estos materiales, sin embargo, se espera encontrar una relación entre éste comportamiento y la transesterificación.

Nota: las referencias citadas en éste anexo corresponden a las referencias **[36-38]** del capítulo 3.7