



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

Título del tema de Tesis

“DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE OXIDO DE
POTASIO SOPORTADO EN ZEOLITA NaX PARA LA
REACCION DE TRANSESTERIFICACION DE ACEITES
VEGETALES”

Para obtener el título de
Ingeniero Químico

Presenta

Alexis Erandy Salas González

ASESORES

DRA. RUBI ROMERO ROMERO

DR. GABRIEL EDUARDO GALVAN MUCIÑO

Abril 2018

Contenido

AGRADECIMIENTO	6
Resumen	7
1 Antecedentes	8
1.1 Biodiesel	9
1.2 Producción de biodiesel	13
1.3 Uso de catalizadores	16
1.3.1 Transesterificación con catalizador ácido	17
1.3.2 Transesterificación con catalizador enzimático	17
1.3.3 Transesterificación con catalizador alcalino	18
1.4 Desactivación catalítica	22
1.5 Mecanismos de la desactivación del catalizador	25
1.6 Ecuación cinética de desactivación	26
1.7 Materias Primas	30
1.7.1 Aceite de Cártamo	30
1.7.2 Metanol	31
1.7.3 Zeolita	32
2 Justificación	34
3 Hipótesis	34
4 Objetivos:	34
4.1 General:	34
4.2 Particulares:	34
5 Metodología	35
5.1 Materiales y equipo de laboratorio	35
5.2 Reactivos	36
5.3 Preparación del catalizador	37
5.4 Técnicas de Caracterización del catalizador	38
5.4.1 Análisis de Fuerza básica y Basicidad del catalizador.	38
5.4.2 Difracción de rayos X (XRD)	39
5.4.3 Infrarrojo (IR)	39
5.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	40
5.5 Reacción de transesterificación	40
5.6 Caracterización del biodiesel	41
5.6.1 Muestreo	41
5.6.2 Cromatografía	41

5.6.3 Medida de la viscosidad cinemática.	42
5.6.4 Determinación del índice de acidez.	42
6 Análisis de Resultados	43
6.1 Caracterización del catalizador nuevo	43
6.1.1 Difracción de Rayos X	43
6.1.2 Microscopía Electrónica de barrido	45
6.1.3 Espectros de Infrarrojo	45
6.1.4 Fuerza básica y basicidad	47
6.2 Producción de biodiesel, Transesterificación	48
6.3 Reutilización del catalizador	49
6.3.1 Difracción de rayos X del catalizador reutilizado	50
6.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador reutilizado	51
6.3.3 Fuerza Básica y Basicidad del catalizador reutilizado	51
6.4 Desactivación del catalizador K_2O/NaX	52
6.5 Caracterización del biodiesel	57
7 Conclusiones	58
8 Anexos	59
Ecuaciones	59
Cromatograma del contenido de FAMES	62
9 Referencias	63

Índice de Figuras

Figura 1 Clasificación de los biocombustibles de acuerdo a su naturaleza,[4]	9
Figura 2. Reservas de Petróleo en México desde 1960-2014,[10].....	10
Figura 3. Emisiones de CO ₂ en México de los años de 1960-2005,[2]	11
Figura 4. Consumo de Petróleo en México desde 1965-2014,[10].....	11
Figura 5. Reacción general para producir alquil ésteres y agua a través de la esterificación.....	14
Figura 6. Reacción general para producir alquil ésteres y glicerina a través de la transesterificación	15
Figura 7. Reacción de transesterificación de glicéridos con metanol, a) reacción general, b) reacción paso a paso consecutiva y reversible	15
Figura 8. Representaciones de los mecanismos de desactivación de un catalizador [41].....	23
Figura 9. Gráfica de la actividad (a), del catalizador como una función del tiempo	29
Figura 10. Grafica del Logaritmo natural de la actividad (Ln (a)), del catalizador como una función del tiempo.	29
Figura 11. Gráfica del inverso de la actividad (1/a), del catalizador como una función del tiempo.	30
Figura 12. Gráfica de la producción de semillas de cártamo en México [1]	31
Figura 13. Metodología.	35
Figura 14a. Espectro de Difracción de Rayos X para la zeolita NaX	43
Figura 14b. Espectro de Difracción de Rayos X para la zeolita NaX después de la impregnación	44
Figura 14c. Espectro de Difracción de Rayos X para la zeolita NaX después de las reacciones al ser lavado	44
Figura 15. MEB de la zeolita NaX (a) (sin impregnar) y zeolita impregnada (K ₂ O/NaX) (b).....	45
Figura 16a. Espectro de Infrarrojo de la zeolita NaX a), catalizador después de la reacción sin lavar b), catalizador después de lavar c).	46
Figura 16b. Espectro de Infrarrojo de la zeolita NaX después de la reacción sin lavar b), catalizador después de lavar c).....	46
Figura 16c. Espectro de Infrarrojo de la zeolita NaX después de lavar c).....	47
Figura 17. Porcentaje de conversión de metil ésteres a lo largo de la reacción en un lapso de 7 horas.....	48
Figura 18. MEB del catalizador nuevo a), catalizador después de la primera reacción sin lavar b), el catalizador después de lavar con acetona c)	50
Figura 19. MEB del catalizador reutilizado 2da (a) y 3er vez (b)	51

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades de Diesel y Biodiesel, [11].....	12
Tabla 2 . Pruebas de estandarización para biodiesel, [9].....	13

Tabla 3 Ejemplos de catalizadores ocupados en la producción de biodiesel, mostrando el aceite y el alcohol ocupados, la relación molar entre ellos, la temperatura de reacción, la conversión alcanzada y cuantos usos tuvo el catalizador así como la conversión al final	20
Tabla 4 Principales Estados productores de Cártamo en México, en Toneladas por año, [1]	30
Tabla 5 Generalidades del Metanol	32
Tabla 6 Fuerza básica y Basicidad del catalizador después de la impregnación	47
Tabla 7 Porcentaje de FAMES en cada ciclo de reacción	48
Tabla 8 Resultados de la prueba Hammet del catalizador de K ₂ O soportado en zeolita NaX durante las reacciones.	51
Tabla 9 Porcentaje de FAMES y Velocidades de reacción en cada ciclo de reacción	54
Tabla 10 Actividad en cada ciclo de reacción.....	55
Tabla 11 Datos para determinar el orden de desactivación de la reacción.....	55
Tabla 12 Características del Biodiesel producido en cada reacción.....	57

AGRADECIMIENTO

*A mis padres y hermanos por su apoyo en todo momento desde el comienzo de mi aprendizaje, por inculcarme el deseo por el conocimiento.

* A la Q.F.B Lizette Larissa Román Sánchez por el apoyo, confianza, soporte y guía en este proyecto y ser parte importante en este mi proyecto llamado vida.

*A mis Asesores Dra. Rubi Romero Romero y Dr. Gabriel Eduardo Galván Muciño su guía, confianza, paciencia y capacidad para enseñar, quienes fueron importantes para el desarrollo y presentación del proyecto.

*A las instituciones, profesores y amigos que participaron en mi aprendizaje y desarrollo durante todo este tiempo.

*Al proyecto 3685/2014CIB “Inmovilización de catalizadores para la producción de biodiesel” por la beca recibida.

Resumen

La producción de biocombustibles con el paso de los años ha ido obteniendo relevancia, ya que son fuentes de energía que parten de recursos renovables y en su mayoría son biodegradables, por lo que son una alternativa ecológica al uso de combustibles fósiles, estos últimos incrementan el nivel de contaminación y favorecen al cambio climático.

En la actualidad se desarrollan proyectos con el objetivo de producir biodiesel a partir de aceites vegetales refinados y de desecho de cocina, por medio de la transesterificación utilizando catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, buscando los mejores rendimientos variando parámetros, como son: temperatura de reacción, relación de alcohol-aceite vegetal, tipo y cantidad de catalizador, intensidad de mezclado, calidad del aceite.

Las reacciones llevadas a cabo con catalizadores heterogéneos tienen ciertas ventajas sobre las que usan catalizadores homogéneos, como lo es la fácil separación de los productos de la reacción del catalizador y la limpieza de éste. El catalizador heterogéneo es reutilizable, no corrosivo, y tiene alta selectividad. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos van disminuyendo su actividad catalítica respecto al tiempo en un sistema continuo o por el número de usos en uno intermitente. Esta pérdida de actividad puede estar atribuida a lixiviación de la sustancia activa del soporte, la contaminación del catalizador, sinterización, entre otros.

Por lo anterior, este proyecto pretende llevar a cabo el estudio de desactivación del catalizador de óxido de potasio soportado en zeolita NaX utilizado en la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para la obtención del biodiesel, y en caso de encontrar pérdida de actividad catalítica buscar su causa y obtener un modelo matemático que la represente.

1 Antecedentes

1.1 Biodiesel

El biodiesel es un biocombustible, considerado así por ser producido a partir de biomasa¹, es decir, materia orgánica originada de un proceso biológico que puede emplearse como fuente directa o indirecta de energía, a partir de recursos renovables como aceites de semillas oleaginosas, como es en nuestro caso el aceite proveniente de la semilla de cártamo, considerado biocombustible de primera generación (Figura 1). El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos producidos en la transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales con algún alcohol (metanol o etanol), que ha obtenido relevancia en la última década como un combustible renovable, biodegradable y no tóxico[4].

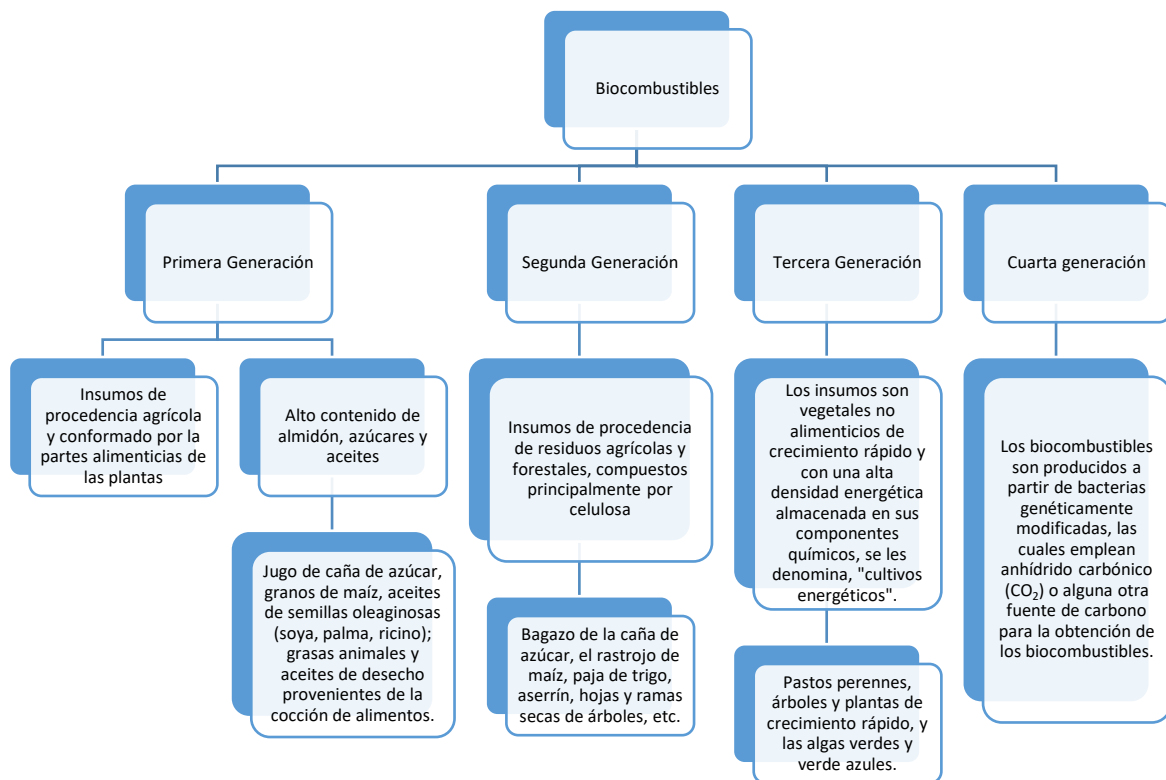
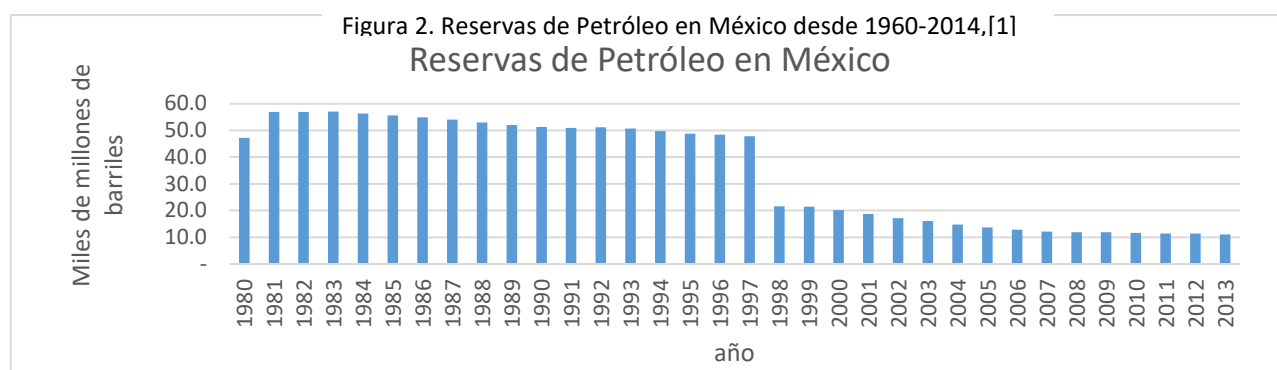


Figura 1 Clasificación de los biocombustibles de acuerdo a su naturaleza,[5]

¹ Cualquier tipo de biomasa proviene de la reacción de la fotosíntesis vegetal, que sintetiza sustancias orgánicas a partir del CO₂ del aire y de otras sustancias simples, aprovechando la energía del sol.

Desde 1900 se empezaron a utilizar los aceites vegetales como combustibles cuando Rudolph Diesel lo utiliza por primera vez en su motor de ignición, sin embargo, el uso directo de aceites vegetales y grasas animales como combustible no es adecuado para los motores actuales sin ninguna modificación, debido a su alta viscosidad y a su baja volatilidad. Además, un uso prolongado de los aceites como combustible puede provocar deposición de residuos carbonoso, adhesión en los anillos y obstrucción en el inyector del motor[6].

En la actualidad, el uso de combustibles biodegradables, como el biodiesel, se ha incrementado y con ello se requieren procesos rentables para su producción. Un factor importante en estos procesos es el uso de catalizadores, si bien el uso de éstos tiene sus ventajas y desventajas, ya sean homogéneos², heterogéneos³ o enzimáticos [8, 9], tales como que el catalizador homogéneo básico no puede ser reusado, debe ser neutralizado y separado de la fase de métil éster después de la reacción, con la consecuente generación de un gran volumen de agua de residuo [10]. Es sabido que los combustibles fósiles, han visto disminuidas sus reservas por su uso descontrolado como puede apreciarse en la Figura 2. Además, a su uso se le atribuye el aumento de los gases de efecto invernadero (Figura 3 y 4) y la generación de lluvia ácida, ya que al realizarse su combustión en los motores, éstos emiten óxidos de azufre y nitrógeno. Sin embargo, con el biodiesel esto cambiaría



² Catalizador Homogéneo: Esta en disolución con los reactivos, o en la misma fase que ellos.[7. Lara Piñeiro, A.R. and e. al., *Química General*. 1992, La Habana : Editorial Pueblo y Educación: EcuRed. p. 487.

³ Catalizador Heterogéneo: Está en una fase distinta de los reactivos[7. Ibid.

ya que no contiene compuestos de azufre, compuestos aromáticos y disminuye la emisión de CO, CO₂ y NO_x, ya sea utilizando puro o en mezclas con diesel de petróleo[11].

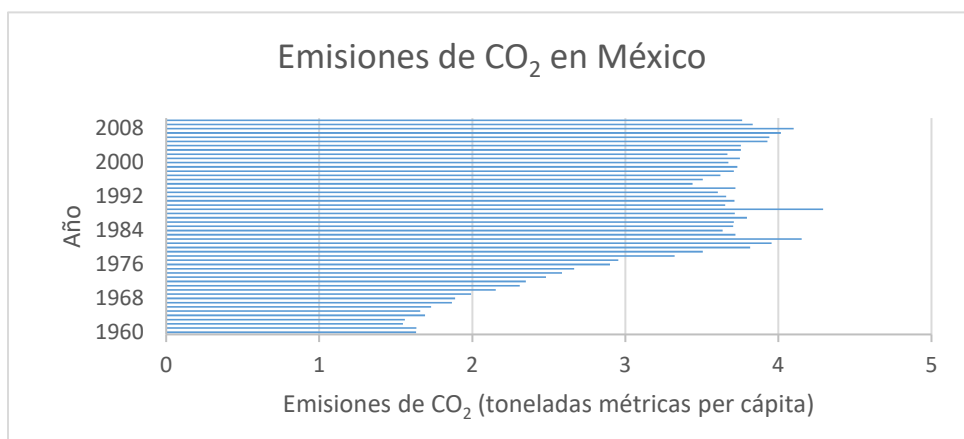


Figura 3. Emisiones de CO₂ en México de los años de 1960-2005,[3]

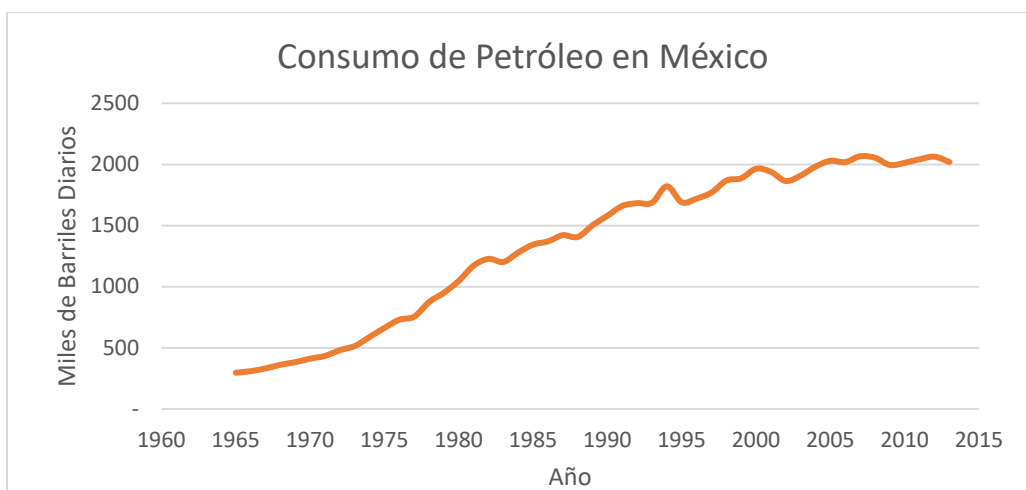


Figura 4. Consumo de Petróleo en México desde 1965-2014,[1]

Además, el biodiesel presenta otras ventajas como: son el ahorro en el consumo de combustibles derivados del petróleo, promueve el aprovechamiento de los residuos de aceites, se obtiene una mejor lubricación de las partes móviles de los motores, es biodegradable, tiene mayor número de cetano y su transporte es más seguro. Sin embargo, también tiene algunas desventajas como: son su punto de congelación mayor (entre 0 y -5°C), un menor contenido energético y un costo de producción más elevado [12].

En la Tabla 1 se presenta una comparativa entre las propiedades del diesel y el biodiesel. Se observa un número de cetano mayor del biodiesel comparado con el del diesel, lo que explica su mejor combustión y disminuciones en las emisiones de CO con su uso, permitiendo una mayor relación de compresión del motor y por ende un mejor rendimiento, ya que es mejor mientras más alto sea este número. El biodiesel tiene un menor contenido energético lo que puede representar una pérdida ligera de potencia y un consumo mayor, además en motores que tienen piezas de goma y caucho pueden presentar problemas, ya que los puede disolver o degradar si se ocupa prolongadamente biodiesel puro.

Tabla 1. Propiedades de Diesel y Biodiesel, [11]

Característica	Unidades	Biodiesel	Diesel
Poder calorífico	KJ/Kg	39500	45343
Densidad	g/L	860-900	810-876
Índice de yodo	----	120 máximo	---
Viscosidad	mm ² /s	1.9-6.0	1.5-4.5
Número de cetano	---	48-55	45

Existen varias normas que estandarizan la producción de biodiesel, como son: ASTM standarization en EE. UU. y en Europa la EN 14214, donde se especifican las propiedades que se deben cumplir del biodiesel puro o en mezcla. Algunas de las propiedades más importantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 . Pruebas de estandarización para biodiesel, [9]

Propiedades	Unidades	Norma ASTM/ Valor		Norma EN14214/ Valor	
Densidad (15°C)	g/mL	ASTM D1298	0.87	EN ISO 3675	0.86-0.9
Viscosidad cinemática (40°C)	mm ² /s	ASTM D 445	1.9-6.0	EN ISO 3104	3.5-5.0
Punto flash	°C	ASTM D93	93	ISO 3679	120 min
Contenido de sulfuros	%W	ASTM D5453	0.05 máx.		
Residuo de carbón	%W	ASTM D189	0.11	EN ISO 10370	0.3 máx.
Número de cetano	---	ASTM D613	47 min	EN ISO 5165	51 min
Número de acidez	mg KOH	ASTM D 664	0.5 máx.	EN 14104	0.5 máx.
Glicerina total	%masa	ASTM D 6584	0.240 máx.	EN 14105	0.25 máx.

1.2 Producción de biodiesel

Los métodos de producción de biodiesel son: uso directo o mezclas de aceites crudos, micro emulsiones, pirólisis, transesterificación y esterificación [13]. Entre los más estudiados tenemos a la transesterificación y la esterificación los cuales se distinguen entre sí por las materias primas que ocupan y las condiciones a las cuales ocurren, siendo la más utilizada la transesterificación[14].

Uso directo o mezcla de aceites crudos: El método de uso directo es un método donde el aceite crudo vegetal se mezcla o diluye con combustible diesel con el fin de disminuir la viscosidad, sin embargo, se encontraron problemas con estos métodos ya que aún se obtiene una viscosidad más elevada que la requerida por los motores actuales, por su composición ácida, el contenido de ácidos grasos libres y la formación de goma.

Micro emulsiones: Este método se ocupa mezclando el aceite vegetal con disolventes adecuados, para disminuir la viscosidad del aceite vegetal. Entre estos solventes se encuentran el metanol, etanol y 1-butanol. Sin embargo, este método presenta desventajas tales como dejar depositado carbón pesado y una combustión incompleta.[13]

Pirólisis: Es una descomposición térmica de una sustancia en otra, apoyada de catalizador o no. El proceso implica el calentamiento en ausencia de aire u oxígeno, hasta propiciar la ruptura de enlaces químicos para producir moléculas más pequeñas que las originales y así disminuir la viscosidad. El biodiesel producido por pirólisis es adecuado para motores diesel.[14]

Esterificación: Mediante ácidos grasos y alcohol de bajo peso molecular se produce el biodiesel en compañía con agua, es una reacción más rápida que la transesterificación ya que consiste en una reacción de un paso, Figura 5.

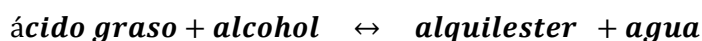


Figura 5. Reacción general para producir alquil ésteres y agua a través de la esterificación

Transesterificación: este tipo de reacción produce alquil ésteres y glicerol a través de la ruptura de una cadena de triglicéridos mediante el uso de alcohol y un catalizador (Figura 6). Es un proceso de 3 reacciones consecutivas, Figura 7.

Triglicérido + alcohol ↔ monoalquilesteres + glicerina

Figura 6. Reacción general para producir alquil ésteres y glicerina a través de la transesterificación

La transesterificación puede proceder sin catalizador en condiciones supercríticas (transesterificación supercrítica). Los métodos supercríticos requieren altas temperaturas y presiones los cuales incrementan la energía requerida para el proceso. Por esta razón, los métodos catalíticos para la producción de biodiesel a temperatura y presión baja son los más usados.[15]

La reacción se lleva a cabo con un mol triglicéridos y 3 mol de alcohol, que en compañía con un catalizador reaccionan para formar un mol glicerol y 3 mol de metil ésteres (FAME, por sus siglas en inglés), como se muestra en la Figura 7.[16]

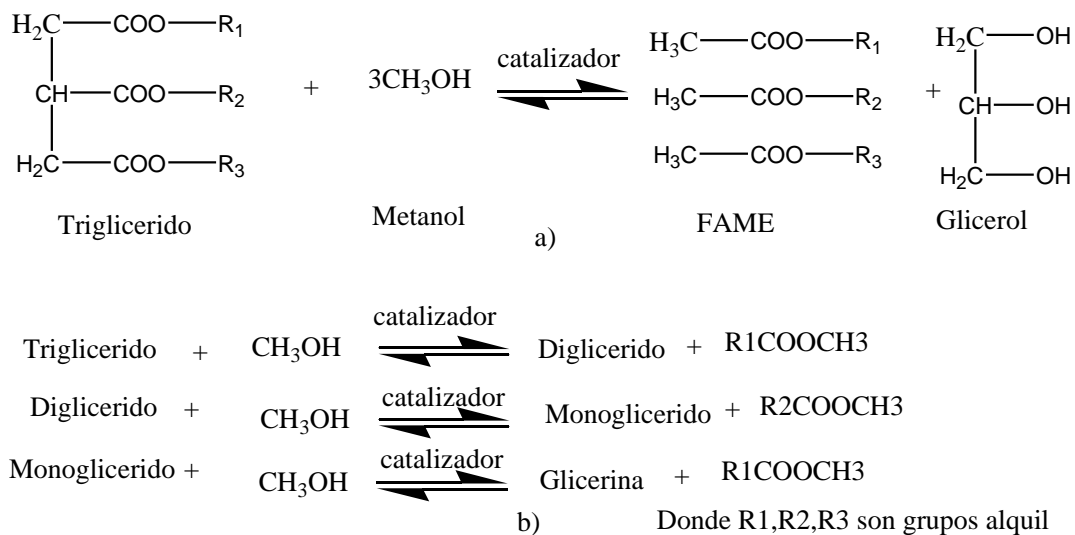


Figura 7. Reacción de transesterificación de glicéridos con metanol, a) reacción general, b) reacción paso a paso consecutiva y reversible

En la transesterificación de aceites vegetales se pueden utilizar diferentes tipos de:

- Materia prima: Aceite refinado y de desecho de cocina.
- Catalizador: Homogéneo o heterogéneo (ácidos, básicos y enzimáticos)
- Alcohol: Metanol, etanol, butanol, propanol.

El bajo costo de metanol y alta reactividad hace que sea la principal opción para la reacción de esterificación y transesterificación a escalas comerciales en el mundo[17].

El catalizador más comúnmente utilizado en la transesterificación es el hidróxido de sodio, un catalizador homogéneo, sin embargo no por ello es el mejor, ya que utilizarlo implica desventajas como costos agregados a la producción en la purificación, neutralización y filtrado de los productos, pero esto no ha detenido su uso a nivel industrial debido a su alto aprovechamiento de los insumos[18].

Para utilizar un catalizador básico homogéneo, sea hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, es recomendable utilizar aceites refinados, ya que un contenido alto de ácidos grasos libres en los aceites sin un buen refinamiento propicia la reacción de saponificación ocasionando la pérdida de catalizador y disminución del rendimiento. En este proceso es mejor producir el alcóxido del metal utilizado antes de la reacción para obtener una mejor eficiencia global, mezclando el hidróxido con el alcohol antes de la reacción. Utilizando una relación de alcohol aceite mayor a la estequiometría (6:1, 9:1,12:1, etc.) se propicia la formación de los productos, dado que la transesterificación es un proceso reversible [17, 19].

1.3 Uso de catalizadores

Los métodos catalíticos para la producción de biodiesel a temperatura y presión baja son los más usados para realizar la reacción de transesterificación [15]. La transesterificación catalítica puede ser homogénea ácida (utilizando H_2SO_4 , HCl o H_3PO_4) o homogénea básica (KOH, NaOH), heterogénea (ácida utilizando zeolitas, resinas; básicas MgO, CaO) o enzimática (lipasas, Penicilium)[19]. Si la reacción es catalizada con una base esta contribuye haciendo más reactivo al

alcohol quitándole un protón, pero si la reacción se lleva a cabo con un ácido, este cataliza la reacción donando un protón al grupo carbonilo haciéndolo más reactivo.[20]

1.3.1 Transesterificación con catalizador ácido

Es otra forma más de producir biodiesel mediante transesterificación, pero en este caso con un catalizador ácido, siendo el más utilizado el ácido sulfúrico [19], también se ocupan el ácido fosfórico, clorhídrico y ácidos orgánicos sulfónicos[4]. J.M. Marchetti y A.F. Errazu [21] emplearon ácido sulfúrico en la transesterificación del aceite de girasol mezclado con ácido oleico, encontrando que en compañía de etanol son adecuados para llevar esta reacción logrando una conversión final de 96% a una temperatura de 55°C, estudiando los efectos de ciertas variables como son la temperatura de reacción, relación de alcohol y aceite, cantidad de catalizador en relación al aceite refinado.

La reacción de transesterificación es catalizada por ácidos de Brønsted (ácido sulfónico o sulfúrico). Estos catalizadores dan una muy alta producción de ésteres alquílicos, pero las reacciones son lentas en comparación con catalizadores alcalinos. Así es preferible realizar esta reacción catalítica en este medio para ácidos o grasas que tienen altas cantidades de ácidos grasos libres y humedad.[20]

1.3.2 Transesterificación con catalizador enzimático

Se llama lipasas a las enzimas utilizadas como catalizador, siendo unas de las más utilizadas en la producción de biodiesel son: la Candida, Penicillium y las Pseudomonas. La transesterificación catalizada por enzimas es insensible al contenido de agua y de ácidos grasos libres, requiere menos etapas, consume menos energía, los ácidos grasos libres contenidos en el residuo del aceite y las grasas pueden convertirse a metil ésteres, sin embargo, el costo del catalizador enzimático es mayor por lo que se incrementa costo de producción si se utilizara este método.

1.3.3 Transesterificación con catalizador alcalino

Es una reacción que se lleva a cabo a presión ambiental y temperaturas bajas (aproximadamente de 60 °C o temperatura de ebullición del alcohol), preferentemente ocupando como catalizador KOH y NaOH, los aceites más ocupados son el de girasol y soya. En una reacción exitosa se producen dos fases líquidas: ésteres y glicerina. Siendo este método el más utilizado para la producción de biodiesel debido a que la conversión es generalmente alta, mayor a 90%, ocupándose una relación de 6:1 (alcohol:aceite).

La transesterificación de aceites vegetales catalizada por una base homogénea con metanol (metanólisis), es la técnica utilizada para la producción industrial de biodiesel [22, 23]. Un ejemplo es “Biodiesel Biofuels de México S.A. de C.V.”, en este proyecto se emplea aceite recolectado de los restaurantes y opera desde 2005, extendiéndose ya en varios estados de la república mexicana. En Argentina “New Fuel S.A.” proporciona la tecnología para establecer las plantas de biodiesel a diferentes capacidades de producción utilizando hidróxido de sodio como catalizador[24, 25].

Reyero Ines, et.al. [22] Con la reacción homogénea del aceite de girasol con etanol catalizada por hidróxido de sodio revisa los efectos al variar: 1) la relación molar de etanol-aceite, 2) la concentración de catalizador y 3) la temperatura de reacción. Concluye para estos factores: 1) encuentran que un exceso de etanol favorece la reacción, ocupando una relación molar etanol-aceite de 24:1, así, logra alcanzar una conversión cercana de 100% en 25 minutos; 2) encontró que para una relación molar etanol-aceite 12:1 la concentración inicial de catalizador 0.3% es suficiente para llegar a una conversión de 98% en 15 minutos; 3) Para revisar el efecto de la temperatura ocupó una relación molar etanol-aceite de 12:1 con una concentración de catalizador 0.1%, al

ocupar 3 temperaturas (23°C, 35°C y 50°C) concluye que con cualquiera de ellas es posible llegar a la misma conversión lo que cambia es el tiempo de reacción, siendo más corto al aumentar la temperatura.

El desarrollo de nuevos catalizadores sólidos ha estado en un progreso constante en los últimos años alrededor del mundo, como se muestra en la Tabla 3, sin embargo aún no se tiene el conocimiento suficiente para proponer una producción a un nivel industrial de biodiesel con catalizadores sólidos a través de la reacción de transesterificación. Lo más cercano que está documentado es una empresa en Portugal, IncBio la cual a través de la reacción de esterificación ácida con catalizador sólido en un reactor de ultrasonidos logra la producción de biodiesel, con una producción de 8 mil ton/año[26]. Así otro ejemplo, Axens una compañía de clase mundial que desarrolló un catalizador de óxido de aluminio y zinc, catalizador STR 111 , para la producción de biodiesel, entre las características que ofrece es que el catalizador es un pellet de forma de cilindro extruido[27].

Una investigación realizada con K_2CO_3 soportado en ceniza, siendo la ceniza el desecho de las industrias dedicadas a la quema del carbón, fue preparado como catalizador básico para la producción de biodiesel. Variando ciertos parámetros como la concentración de la solución impregnante de K_2CO_3 , la cantidad de catalizador, la relación molar de metanol-aceite y el tiempo de reacción. Se obtuvo una máxima conversión de 99.5%, en condiciones óptimas esto es con la cantidad de catalizador de 17.4%, relación de metanol-aceite 12:1 y tiempo de reacción de 1 hora. Concluyo que sus resultados fueron logrados por la descomposición del K_2CO_3 a K_2O y en conjunto con el compuesto Al-O-K son la razón de la actividad catalítica. Se observa una desactivación catalítica después un uso de 9 horas en el reactor tubular, por lixiviación de la fase de glicerol [10].

En su investigación Manríquez-Ramírez, et.al.[28] mostraron una comparación entre 3 catalizadores básicos, MgO–NaOH, MgO–KOH y MgO–CO₂, para la producción de biodiesel con metanol, encontrando que entre estos catalizadores el que tiene mayor fuerza básica es MgO–KOH. Realizando las reacciones con cada uno de ellos durante una hora, se encontró que este catalizador a las mismas condiciones de reacción mantenía una conversión de 100%, en una relación molar de aceite: metanol de 4:1, concluyendo que la fuerza básica del catalizador afecta notablemente la actividad catalítica en la reacción de transesterificación.

Con un catalizador de CaO modificado, Ying Tang, et.al. [29] obtuvieron una conversión del 99.5% con aceite de soya y colza con metanol utilizando como catalizador CaO pre-tratado con bromo-octano, dejando atrás al CaO comercial que solo logró una conversión del 35.4%.

Tabla 3 Ejemplos de catalizadores ocupados en la producción de biodiesel, mostrando el aceite y el alcohol ocupados, la relación molar entre ellos, la temperatura de reacción, la conversión alcanzada y cuantos usos tuvo el catalizador así como la conversión al final

Autor	Alcohol/Aceite, Relación molar, Temp. de reacción	Catalizador	Rendimiento (%)	Reutilizado: usos/ Conversión	Referencia
Jaime F. Puna	metanol/ Aceite refinado de colza, (12:1)	CaO	97.2	5/62.4	[30]
		Li 30%	93.1	4/16.5	
Ac. Alba Rubio	metanol/aceite de girasol, (6:1), T=150°C	silica con 4-etilbenzato y ácido sulfónico	60	04/10/	[31]
Gizelle I. Almerindo	metanol/ Aceite de soja, (6:1), T=150°C	Mg-Chitosan	75		[32]
María Jesus Ramos	metanol/ aceite de girasol, (6:1), T=60°C	Zeolite			[33]
		X exceso NaX			
		0.3NaX	53		
		1NaX	38.4		
		3NaX	95.1	3/4.7	
		modernite 3NaM	12.7		
Beta(aglomerado) 3NaB	65.4				

Gabriela M. Tonetto	metanol/ aceite de soja,(32:1), T=120°C	Na/Al ₂ O ₃	97.1		[34]
		Ba/Al ₂ O ₃	7.6		
		Ca/Al ₂ O ₃	94.7		
		K/Al ₂ O ₃	98.9		
		K/Al ₂ O ₃ (catalizador monolítico)	59.1	2/54.3	
Gaetan Lemoine	Butanol/ aceite de jatropa, (15:1), T=115°C	H ₂ SO ₄	76		[35]
		Y (zeolita)	61		
		13-X (zeolita)	6		
		Beta(zeolita)	2		
		Modernita (zeolita)	50		
		ZSM-5 (zeolita)	24		
Hui Liu	Metanol/ Aceite de Tung, (12:1), T=65°C	Ceniza soportada en K ₂ CO ₃	99.5		[10]
Maria Manríquez Ramírez	Metanol/ Aceite usado, (1:4), T=60°C	MgO	44		[28]
		MgO-CeO ₂	56		
		MgO-NaOH	78		
		MgO-KOH	100	si/3/74	
Sita Benjapornkula phong	Metanol/ Aceite de Palm Kernel, (), T=60°C	Al ₂ O ₃	0		[36]
		LiNO ₃ /Al ₂ O ₃	91.6		
		NaNO ₃ /Al ₂ O ₃	24.7		
		KNO ₃ /Al ₂ O ₃	34.5		
		Mg(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃	10.4		
		Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃	94.3		
		CaO	38.5		
		Ca(OH) ₂	5.7		
		CaCO ₃	3.4		
Libor Capek	Metanol/ Aceite de Colza, (6:1), T=65°C	Soportados en Alúmina			[37]
		KCaO	98		
		KMgO	98		
		KAlO ₃	86		
Vishwanath Ganpat	Metanol/ Aceite de soja, (9:1), T=65°C	Ca(OCH ₃) ₂	90		[38]

Rosaura Peña	Metanol/ Aceite de girasol, (21:1), T=60°C	KNO ₃ /NaX	98.2		[39]
Omotola Babajide	metanol/aceite de girasol, (6:1), T=65°C	cenizas volantes/KX	85.1	si/4/74	[40]
		cenizas volantes/NaX	63.35		

1.4 Desactivación catalítica

Los catalizadores químicos en general deben de mostrar 3 propiedades: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad química está relacionada al aumento la velocidad de reacción en un proceso, mostrando una mayor velocidad con el catalizador que sin éste. La selectividad es: cuánto de nuestro producto deseado se forma en comparación a los demás posibles productos secundarios. La estabilidad es: cuánto puede un catalizador mantener las propiedades iniciales, la actividad y selectividad después de su uso normal. Idealmente un catalizador no cambia y debe tener la vida eterna, pero en la práctica no sucede así. Dependiendo del proceso, el ciclo de vida del catalizador puede variar de unos pocos segundos como el craqueo de un fluido catalítico (FCC), o varios años como en la síntesis de amoníaco[41, 42].

Así cuando a un catalizador va perdiendo su actividad catalítica a través del tiempo por el uso se le llama desactivación. La desactivación es un fenómeno complejo. Las moléculas de la alimentación podrían envenenar los sitios activos, el catalizador podría producir intermediarios y productos que son venenos letales para el catalizador o el catalizador no podría soportar la alta temperatura que se aplica, etc.[41].

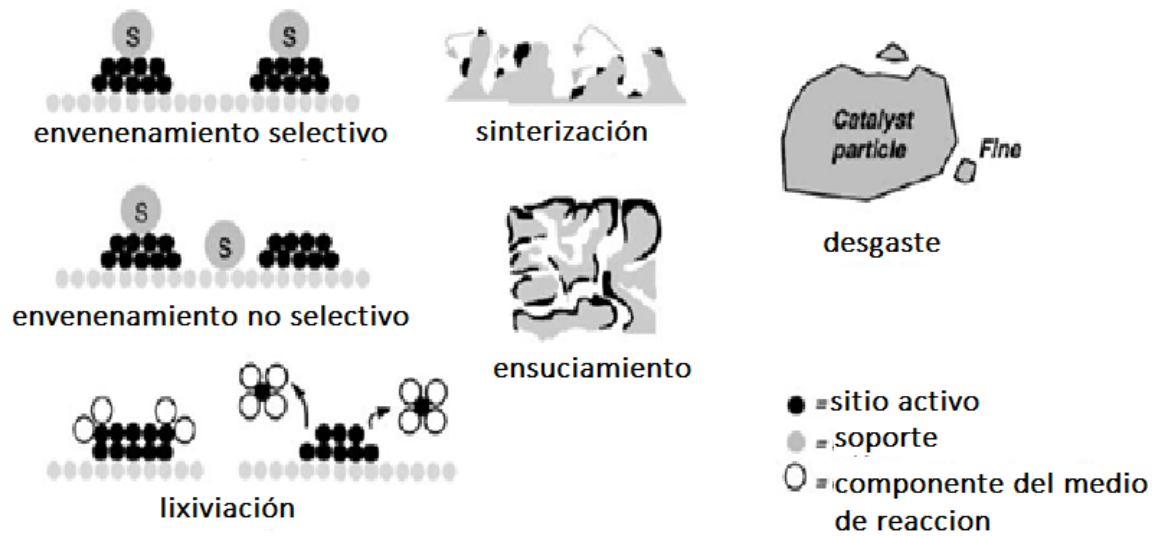


Figura 8. Representaciones de los mecanismos de desactivación de un catalizador [43]

La desactivación catalítica es muy relevante en la aplicación de catálisis y científicamente tiene demasiados desafíos[41]. Las principales causas de la desactivación son: envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica, daños mecánicos, la corrosión/lixiviación [41] y por reacciones de sólido-vapor y/o reacciones sólido-sólido [42].

El envenenamiento es la quimisorción fuerte de reactivos, productos o impurezas en los sitios activos, reduciendo así el número de sitios disponibles para la reacción principal (Figura 8). Moulijn, et.al. [41] distingue dos tipos de envenenamientos, uno temporal y otro permanente, donde el veneno temporal puede ser eliminado, la distinción entre ambos tipos no es siempre clara, señalando que las sustancias que son fuertes venenos a bajas temperaturas son menos peligrosos en procesos de altas temperaturas. El ensuciamiento (Figura 8) sucede porque algún material se deposita en la superficie de los sitios activos como por ejemplo, carbono, donde se obstruye el acceso al sitio activo puede encapsular a una partícula o bloquear los poros.

Otro mecanismo de desactivación es la degradación térmica, el cual es un proceso físico que provoca dicha desactivación por la sinterización, una transformación química, evaporación, etc. La

sinterización es la pérdida de sitios activos en el catalizador por el crecimiento de cristales sobre el material de soporte o la fase activa. La posición de los cristales acumulados contribuye demasiado a la sinterización (posición “valle” es estable, se encuentra en una posición baja, mientras que si se encuentra en una posición alta “on-top” es inestable). La degradación térmica puede ocurrir en cualquier etapa del ciclo de vida del catalizador, desde la preparación del catalizador en la calcinación, en la reducción (catalizador fresco o pasivo), en la reacción o en la regeneración[41].

Los daños mecánicos de un catalizador pueden ocurrir por el transporte del catalizador o bien al introducirlo en el reactor, inclusive puede ocurrir en el proceso de calentamiento y enfriamiento del reactor cuando el catalizador se encuentre cargado, donde puede experimentar grandes tensiones con la expansión y reducción térmica [41]. Se observan daños mecánicos de catalizadores en diferentes formas: trituración debido a la carga de catalizador, desgaste donde se reduce el tamaño y/o se desintegra el catalizador, la erosión de las partículas catalíticas o la capa monolítica debido a las altas velocidades del fluido. El desgaste es evidente por una reducción en el tamaño de partícula[42]. En un medio demasiado corrosivo no todos los catalizadores soportarían el medio de reacción si los pH son demasiado altos o muy bajos, algunos se disolverían o bien provocarían una lixiviación o corrosión. En reacciones de sólido-vapor y/o reacciones sólido-sólido existen varias rutas que provocan la desactivación del catalizador al ocurrir reacciones, los cuales describe Calvin H.[42]:

- 1) De la fase vapor con la superficie del catalizador produce: superficies y fases inactivas (en lugar de fuertes especies activas), o bien, compuestos volátiles que salen del catalizador y del reactor en fase vapor.
- 2) Soporte con el catalizador sólido o promotor de la reacción con el catalizador sólido.
- 3) El sólido con las transformaciones de fase del catalizador durante la reacción.

Ciertos catalizadores como el óxido de calcio han sido estudiados, utilizados y reutilizados, analizando su tiempo de vida y su desactivación en la producción de biodiesel. Ying Tang, et.al. [29] muestran sus resultados al ocupar su catalizador de CaO modificado comparándolo al CaO comercial en transesterificación, observando que después de ocupar en 4 ciclos de reacción el catalizador comercial se desactiva, mientras que su catalizador modificado después de 15 ciclos mantenía una actividad aceptable. Al realizar un estudio de los productos de reacción se observó que tenían lixiviados de calcio pero se concluye que la cantidad de óxido de calcio que se disuelve en el medio de reacción es insignificante, reportan los autores.

Un estudio llevado a cabo con los triglicéridos contenidos en residuos de frutos oleaginosos con metanol y diferentes tipos de catalizadores, básicos y ácidos, algunos preparados por procedimiento de síntesis hidrotermal, otros fueron preparados con potasio por intercambio iónico, con CO y después absorción de CO_2 , en el estudio observan que la desactivación del catalizador se produce por la lixiviación del potasio. Sin embargo, proponen su regeneración y su reutilización ya que son factibles de realizar[44].

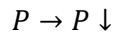
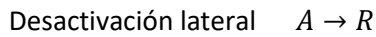
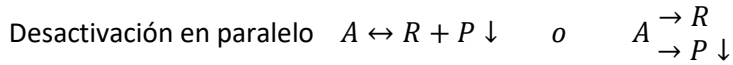
1.5 Mecanismos de la desactivación del catalizador

La desactivación observada en un catalizador depende de varios factores: la reacción de descenso de actividad, la presencia o ausencia de difusión de las especies reactantes y de los venenos a través de los poros, el modo de actuar de los venenos en la superficie, etc.

En términos generales, la disminución puede originarse de cuatro formas. En primer lugar, un producto de reacción puede depositarse sobre la superficie y desactivarla, se denomina *desactivación en paralelo*. En segundo lugar, un producto de reacción puede descomponerse o reaccionar posteriormente dando una sustancia que se deposite sobre la superficie y la desactive; se denomina *desactivación en serie*. En tercer lugar, una impureza de la alimentación puede

depositarse sobre la superficie o reaccionar dando una sustancia que ataque a la superficie y la desactive; se denomina *desactivación lateral*.

Nombrando con la letra P, a la sustancia que se deposita y desactiva la superficie, se representa estas reacciones del modo siguiente:



La diferencia característica entre estos tipos de reacciones de descenso de actividad es que la deposición depende de la concentración del reactante, de la del producto, y de alguna otra sustancia de la alimentación, respectivamente [45].

1.6 Ecuación cinética de desactivación

La actividad de un catalizador en cualquier instante se define como:

$$a = \frac{\text{velocidad a la que el catalizador convierte al reactante A}}{\text{velocidad de reacción de A con un catalizador nuevo}} = \frac{-r'_A}{-r'_{A0}}$$

Ecuación 1 Actividad del catalizador, [46]

Y en función del fluido en que está suspendido el catalizador, la velocidad de reacción de A tendrá la siguiente forma:

$$\left(\begin{matrix} \text{velocidad} \\ \text{de reacción} \end{matrix} \right) = f1 \left(\begin{matrix} \text{temperatura de} \\ \text{la corriente principal} \end{matrix} \right) f3 \left(\begin{matrix} \text{concentración} \\ \text{de la corriente principal} \end{matrix} \right) f5(\text{actividad del catalizador})$$

Ecuación 2 Velocidad de reacción en función del fluido

De modo análogo, la velocidad con que se desactiva el catalizador puede escribirse de la siguiente forma:

$$\left(\begin{matrix} \text{velocidad} \\ \text{de desactivación} \end{matrix} \right) = f2 \left(\begin{matrix} \text{temperatura de} \\ \text{la corriente principal} \end{matrix} \right) f4 \left(\begin{matrix} \text{concentración} \\ \text{de la corriente principal} \end{matrix} \right) f6(\text{actividad del catalizador})$$

Ecuación 3 Velocidad de desactivación en función del fluido

Al analizar reacciones sobre catalizadores que pierden actividad, la biografía divide las reacciones en dos categorías[46]: de cinética separable y de cinética no separable. En el caso de cinética separable, separaremos la ley de velocidad y la actividad, en este caso se pueden estudiar la pérdida de actividad del catalizador y la cinética de reacción independientemente; en el caso de no ser separable se debe asumir que hay una superficie no ideal o que el mecanismo de desactivación está formado de varios pasos elementales.

Considerando la cinética separable, la ley de velocidad de reacción tomando en cuenta la actividad del catalizador es:

$$-r'_A = a(t)k(T)fn(C_A, C_B, \dots, C_p)$$

Ecuación 4 Ley de velocidad de reacción tomando en cuenta la actividad del catalizador

Donde $a(t)$ es la actividad catalítica dependiente del tiempo, $k(T)$ es la tasa de reacción específica dependiente de la temperatura y la C_i es la concentración de reactivos, productos o contaminantes en fase gaseosa.

La tasa de pérdida de actividad del catalizador, r_d , puede expresarse mediante la ley de velocidad análoga a la ecuación anterior:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)] k_d(T) h(C_A, C_B, \dots, C_p)$$

Ecuación 5 Ley de velocidad de pérdida de actividad del catalizador

Donde $p[a(t)]$ es una función de la actividad, k_d es la constante específica de pérdida de actividad y $h(C_i)$ es la funcionalidad de r_d para las concentraciones de especies de reacción. La funcionalidad del término de actividad $p[a(t)]$, en la pérdida de la misma que, es posible adopte diversas formas.

Por ejemplo, para pérdida de actividad de primer orden

$$p(a) = a$$

Y para la pérdida de actividad de segundo orden

$$p(a) = a^2$$

Los dispositivos experimentales para el estudio de la desactivación de los catalizadores se dividen en dos clases: los que utilizan una carga de sólidos, y los que utilizan un flujo de sólidos. Son preferidos los dispositivos que utilizan una carga de sólidos debido a la facilidad de experimentación; sin embargo, solo se pueden utilizar cuando la desactivación sea lo suficientemente lenta (del orden de minutos o mayor) para que se puedan obtener suficientes datos sobre la variación de la composición del fluido, antes que se agote el catalizador. Cuando la desactivación es muy rápida (del orden de segundos) debe utilizarse un sistema de flujo de sólidos, entre los catalizadores de este tipo son los utilizados en el craqueo.

El método para la búsqueda de una ecuación cinética es análogo al utilizarlo en las reacciones homogéneas: se parte de la forma más sencilla de ecuación cinética y se observa si se ajusta a los datos, sino se ajusta se ensaya con otra forma de ecuación cinética, y así sucesivamente hasta lograr el ajuste. La principal dificultad que se presenta en este caso es que hemos de considerar la actividad. Sin embargo, el método es el mismo, siempre se empieza tratando de ajustar los datos a la expresión cinética más sencilla [43, 45].

Para ejemplificar, en la reacción $A \leftrightarrow B$

Encontramos una ley cinética en $t=0$ y en cualquier tiempo

$$-r_A(t = 0) = kC_A \quad \text{Ecuación 6}$$

$$-r_A(t) = kC_A[a(t)] \quad \text{Ecuación 7}$$

Así tenemos que encontrar la función de actividad $[a(t)]$,

$$\frac{-da}{dt} = [a(t)] \quad \text{Ecuación 8}$$

Para ello propondremos valores de α , y observaremos a cual se ajustan mejor los datos experimentales a una recta al graficarlos:

$$\frac{-da}{dt} = k_d a^\alpha \quad \text{Ecuación 9}$$

Con $\alpha = 0$, sustituyendo y después integrando

$$\frac{-da}{dt} = k_d a^0 = k_d \quad \text{Ecuación 10}$$

$$a = a_0 - k_d t \quad \text{Ecuación 11}$$



Figura 9. Gráfica de la actividad (a), del catalizador como una función del tiempo

Con $\alpha = 1$, sustituyendo y después integrando

$$\frac{-da}{dt} = k_d a^1 = k_d a \quad \text{Ecuación 12}$$

$$-\ln\left(\frac{a_0}{a}\right) = k_d t \quad \text{Ecuación 13}$$



Figura 10. Gráfica del Logaritmo natural de la actividad ($\ln(a)$), del catalizador como una función del tiempo.

Con $\alpha = 2$, sustituyendo y después integrando

$$\frac{-da}{dt} = k_d a^2 = k_d a^2 \quad \text{Ecuación 14}$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_d t \quad \text{Ecuación 15}$$

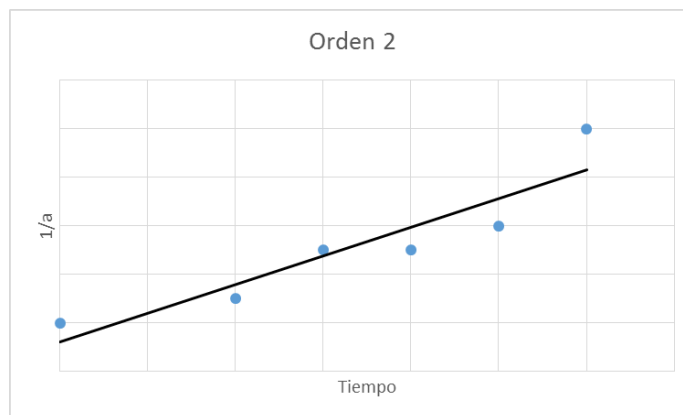


Figura 11. Gráfica del inverso de la actividad ($1/a$), del catalizador como una función del tiempo.

1.7 Materias Primas

1.7.1 Aceite de Cártamo



Figura 12 Planta de Cártamo

El cártamo es una planta, de la familia de los cardos, originaria de la India, y que hoy su cultivo está extendido por todo el mundo. Es una oleaginosa de cultivo anual que pertenece a la familia de las asteráceas. Presenta ciertas ramificaciones que producen de una a cinco cabezas florales de 2 a 4 centímetros de diámetro, cada una de las cuales tiene entre 15 y 30 semillas. La planta alcanza

cerca de 40 a 150 centímetros de altura y produce espinas. En México también se le conoce con el nombre de alazor, azafranillo, azafrán, hierba papagayo, entre otros. La producción de semillas de Cártamo en México, el cual su principal uso es la elaboración de aceite, se muestra en la Figura 12.

En la Tabla 4 mostramos los principales estados de México productores de semilla de cártamo.

Tabla 4 Principales Estados productores de Cártamo en México, en Toneladas por año, [1]

Estado/ Año	Producción de Cártamo, Toneladas				
	2009	2010	2011	2012	2013
Jalisco	1,606	2,241.81	1,312.40	2,117.50	1,908.60
Michoacán	648.13	362.15	339.58		
Sinaloa	12,422.38	10,519	583.11	21,364.89	19,326.31
Sonora		0	27	275.2	39
Tamaulipas	9,351.30	12,484.18	1,553.02	1,199.30	7,898.34

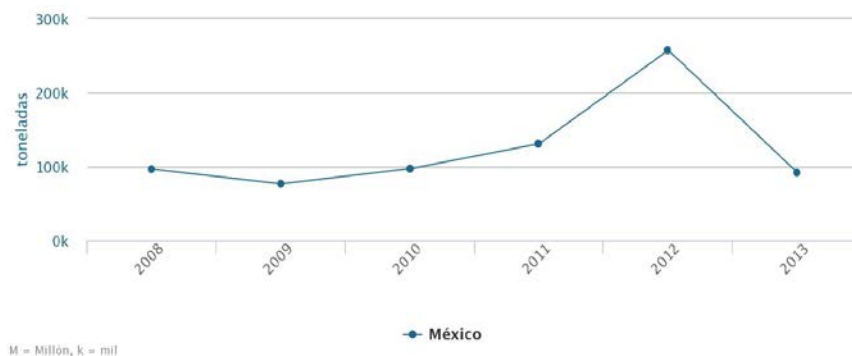


Figura 13. Gráfica de la producción de semillas de cártamo en México [2]

Es un cultivo que se emplea para producir aceite comestible, que se emplea directamente en la cocina o en la elaboración de otros productos alimenticios. Existen dos tipos de variedades de cártamo: los que producen un aceite de alto porcentaje de mono insaturados, principalmente ácido oleico, y aquellas con alta concentración de ácidos poliinsaturados, principalmente linoleico, ambos tipos contienen un bajo porcentaje de ácidos grasos saturados,[47].

1.7.2 Metanol

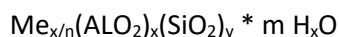
Es un líquido incoloro, venenoso, con olor a etanol y cuando está puro puede tener un olor repulsivo. Arde con flama no luminosa. Es utilizado industrialmente como disolvente y como materia prima en la obtención de formaldehido, metil-ter-butyl éter, ésteres metílicos de ácidos orgánicos e inorgánicos. Reacciona violentamente con bromo, hipoclorito de sodio, dietil-cinc, disoluciones de compuestos de alquil-aluminio, trióxido de fósforo, cloruro cianúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, sodio, ter-butóxido de potasio y perclorato de plomo. En general, es incompatible con ácidos, cloruros de ácido, anhídridos, agentes oxidantes, agentes reductores y metales alcalinos,[48].

Tabla 5 Generalidades del Metanol [49]

Fórmula	CH ₃ OH
Peso molecular	32.0 g/mol
Densidad (g/ml)	0.81 (0/4 °C) , 0.7915 (20/4 °C)
Punto de Fusión	-98 °C
Punto de ebullición (°C)	65 (760 mm de Hg), 21.2 (100 mm de Hg)
Temperatura de ignición	464 °C

1.7.3 Zeolita

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, con múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Tienen una fórmula general de:



Donde x, m y n son números enteros correspondientes a sus números de átomos y Me es un catión metálico de valencia n. La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta [SiO₂] y [AlO₂] y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales, [50]. Las zeolitas tienen una estructura tridimensional cristalina perfectamente definida que se basa en la unión de unidades tetraédricas de SiO₄ y (AlO₄). A los átomos metálicos centrales que forman cada uno de estos tetraedros se les denomina “átomos T” (T = Si, Al...), y dichos tetraedros se unen entre sí mediante los átomos de oxígeno, formando uniones T – O – T. Estos se agrupan a su vez para formar las unidades secundarias que constituyen los pilares básicos de las zeolitas. Los cationes (Mⁿ⁺) se alojan en el interior de los canales y cavidades de la estructura y compensan la carga negativa introducida por las especies Al³⁺, y pueden ser monovalentes (Na⁺, K⁺, H⁺), divalentes (Mg²⁺, Ca²⁺), o trivalentes (La³⁺). Es posible incorporar a la estructura zeolítica otros heteroátomos tales como Ge, B, Ga, Ti, V, Fe, Cr, etc., sustituyendo de

forma parcial, o total, a los átomos de silicio y aluminio, lo que aportaría propiedades redox o una mayor acidez [51].

La zeolita presenta restricciones de forma y tamaño de los poros hacia las moléculas reaccionantes en función de su forma y diámetro efectivo, llamada selectividad de forma [51]:

- Selectividad de reactivos: Las moléculas con pequeño tamaño reaccionan preferencial y selectivamente, mientras que moléculas con un tamaño superior al del poro, o una orientación desfavorable, sólo pueden reaccionar sobre la superficie externa de la zeolita.
- Selectividad de productos: Sólo los productos con un tamaño lo suficientemente pequeño pueden escapar del sistema de poros, mientras que las especies de mayor tamaño son convertidas y transformadas en moléculas de menor tamaño, o bien reaccionan para formar especies mayores, las cuales producen el bloqueo de los poros.
- Selectividad del estado de transición: Determinadas reacciones están impedidas debido a que el estado de transición a través del que transcurren no puede ser alcanzado por las restricciones de espacio existentes en el interior de la zeolita.

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado, los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son [50]:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

2 Justificación

La desactivación de los catalizadores empleados en la transesterificación de aceites vegetales, ha sido poco estudiada, sin embargo debido a la creciente producción de biodiesel sería de gran utilidad tener un estudio de desactivación de este tipo de catalizadores. Es por lo anterior que este trabajo se propone realizar un estudio de desactivación del catalizador de K_2O soportado en zeolita NaX que ha probado su actividad catalítica en la transesterificación de aceite de cártamo con metanol, así como la obtención de un modelo de desactivación que serviría para completar un diseño de reactor más robusto, pensando en un futuro escalamiento del proceso.

3 Hipótesis

La disminución de actividad catalítica, de encontrarse, puede ser ocasionada por el envenenamiento de los sitios activos del catalizador o la lixiviación de la sustancia activa del soporte catalítico.

4 Objetivos:

4.1 General:

Realizar el estudio de actividad catalítica del catalizador de K_2O/NaX , en la reacción de transesterificación de aceite de cártamo con metanol.

4.2 Particulares:

1. Verificar las características del catalizador antes y después de la reacción, así como la de los productos.
2. Encontrar la causa que explique la desactivación catalítica.
3. Obtener un modelo cinético de la desactivación del óxido de potasio soportado en zeolita.
4. Verificar procedimientos para revertir la desactivación catalítica.

5 Metodología

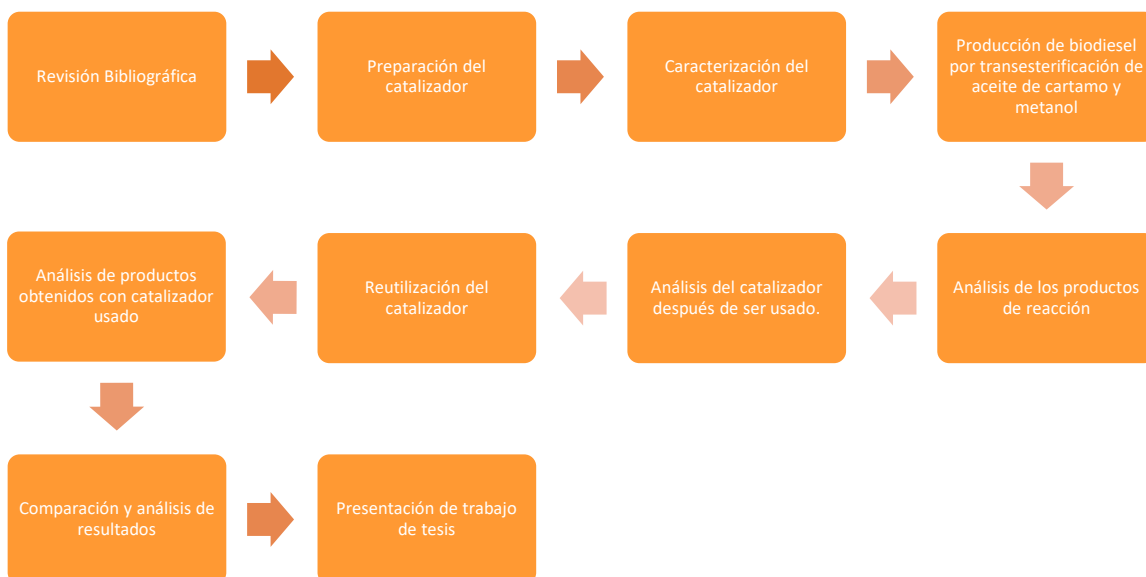


Figura 14. Metodología.

5.1 Materiales y equipo de laboratorio

Material

- Tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro y 60 cm de largo
- Matraz de bola de 50 ml.
- Espátula
- Vaso de precipitado de 100 ml
- Caja Petri
- Pipeta Pasteur
- Reactor de fondo plano tipo batch de 250mL con deflectores
- Agitador magnético

Equipo

- Mufla de calentamiento
- Rota vapor
- Plancha de calentamiento
- Refrigerante
- Estufa
- Bomba de vacío
- Balanza electrónica
- Centrifugador para tubos de ensaye y para viales de 1.5mL.
- Cromatógrafo de gases Varian GC 3800.

5.2 Reactivos

- Zeolita Faujasita X (NaX), con una relación molar silicio/aluminio de 1.3
- Acetato de potasio anhidro con una pureza del 99.3%, sal precursora para el catalizador de zeolita NaX con potasio.
- Agua desionizada
- Metanol deshidratado, con una pureza de 99.98%.
- Aceite de cártamo refinado fue comprado en centro comercial.
- Heptadecanoato metílico de pureza conocida (mínima de 99%)
- Azul de Bromotimol
- Fenolftaleína
- 2,4 Dinitroanilina

5.3 Preparación del catalizador

La zeolita NaX, se calcinó en una mufla la cual se programó con una rampa de calentamiento de 4 °C/min hasta llegar a 500°C, a esta temperatura se dejó durante 6 horas, después se dejó enfriar hasta 90 °C, Esta calcinación se realizó con el fin de evaporar la humedad y eliminar el CO₂ y otros compuestos de la superficie del soporte.

Enseguida se colocó en el roto vapor a vacío, con una rotación de 30-35 RPM durante 2 horas, esto para liberar a los poros de aire y que estén listos para la impregnación con la solución de sal precursora.

Se preparó la disolución impregnante la cual debe estar lista para el momento en que la zeolita salga del roto vapor. La solución de KNO_3 debe ser tal que en la zeolita al momento de la impregnación exista un 13.5% de K en la zeolita en relación masa. Se disuelve el KNO_3 en un volumen de agua con agitación a temperatura de 50°C hasta disolver en su totalidad el KNO_3 .

La impregnación se llevó a cabo dejando caer gota a gota la disolución en la zeolita mezclando continuamente para que toda la zeolita se quede totalmente impregnada de la disolución.

La zeolita que se encuentra bañada con la disolución, se colocó de nuevo en el roto vapor, a una temperatura de 70°C a 35 RPM al vacío durante 2 horas para retirar la humedad.

Al terminar, se colocó la zeolita en la estufa aproximadamente 8-10 horas a 120°C para eliminar humedad remanente.

Para realizar la activación del catalizador se introdujo a una mufla la cual se programó con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta llegar a 500°C, a esta temperatura se dejó durante 4 horas, después se enfrió hasta 90 °C y se sacó de la mufla.

5.4 Técnicas de Caracterización del catalizador

5.4.1 Análisis de Fuerza básica y Basicidad del catalizador.

Con el método de los indicadores de Hammett, logramos medir la basicidad de los sólidos con una valoración de la superficie con un ácido en presencia de un indicador coloreado. Así cuando se absorbe el indicador sobre el sólido básico, el color del indicador cambia el color de su base conjugada, al observar el cambio de colores de los indicadores, determinaremos la fuerza básica del catalizador equivalente al valor de pKa del indicador usado. Por medio de la titulación de la suspensión del sólido con una disolución de un ácido de concentración conocida se obtuvo la basicidad del catalizador. La cantidad de sitios básicos en mmol/g está relacionada con la cantidad de ácido valorante con una fuerza básica similar a la del indicador utilizado [52, 53].

Metodología

En un vaso de precipitado se colocó un gramo de catalizador en 15 mililitros de benceno con una o dos gotas del indicador, fenolftaleína, azul de bromotimol o 2,4 Dinitroanilina, dejando en agitación durante dos horas, se verificó que el catalizador se haya teñido de color y no la solución de benceno. Cada indicador se usó por separado. Con esta prueba observamos el cambio en los sitios activos antes y después de cada reacción. Ocupando indicadores con diferentes valores de pKa [azul de bromotimol (7.2), fenolftaleína (9.3), 2,4 Dinitroanilina (15)] para determinar el rango entre el cual se localiza la fuerza básica del catalizador.

Por separado y conociendo la fuerza básica del catalizador, se tituló la mezcla de benceno y catalizador con la disolución de ácido benzoico en benceno y unas gotas del indicador previamente seleccionado y se anotó el volumen ocupado para llegar al viraje, el cual ocupamos para obtener la basicidad de nuestro catalizador.

5.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

El análisis por difracción de rayos X en sólidos son hechas induciendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda de rayo X definida. Esta técnica es muy importante para identificar estructuras cristalinas específicas dentro del catalizador. Con esta prueba identificamos mediante el difractograma sino existen cambios en la estructura de la zeolita antes y después de completarse cada reacción.

Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó un Difractómetro de rayos X “BDiffraker D8 advance LinxEye”, empleando un tubo de descarga con ánodo de cobre ($K\alpha_1=0.154 \text{ \AA}$), con detector unidimensional (LinxEye fast Speed) con un área activa de 14 mm x 16 mm y eficiencia >98%. Las mediciones se hicieron en el intervalo 2θ de 20 a 70 con un paso de $0.008^\circ/\text{seg}$.

5.4.3 Infrarrojo (IR)

Un espectro de IR se obtiene por irradiar una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente fue absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda una relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Así, el espectro vibracional de una molécula considera una propiedad física única y por tanto una característica de esta molécula.

Con este análisis se pudo identificar a los componentes en la superficie de nuestros catalizadores. Con este método analizamos el catalizador antes y después de las reacciones para ver si hubo algún cambio, si se depositó algún componente o se desprendió otro.

El equipo empleado para la prueba de Infrarrojo fue marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR.

5.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para analizar la morfología del catalizador, específicamente observar cambios en la forma de las partículas de la zeolita después de la impregnación, de las reacciones y lavados; se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6510LV con un EDS marca Oxford instruments modelo IncaPentaFeTx3. Este microscopio tiene acoplado un sistema para el análisis químico elemental de las muestras, se trabajó con una potencia de 20 kV. La respuesta de absorción de microondas fue medida con un detector de rayos X, por medio de dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV. De esta manera analizamos el cambio de la sustancia activa sobre la zeolita al término de cada reacción.

5.5 Reacción de transesterificación

La transesterificación se llevó a cabo en un reactor batch con aceite de cártamo y metanol en una relación molar de 18:1 y una cantidad de catalizador de 12.5% del peso.

Se mezcló el aceite y el catalizador hasta llegar a una temperatura de 58°C, al mismo tiempo el metanol se calienta antes de añadirlo a la reacción, al alcanzar la temperatura indicada se añadió el metanol al reactor. La reacción tuvo una duración de 7 horas a una temperatura de 58°C.

En cada tiempo de muestreo se tomó una alícuota de 2mL de la mezcla de reacción con una pipeta. Las muestras se centrifugaron a 13 mil RPM durante 3 minutos, se separan las fases guardando sólo la fase donde están los FAMES, el glicerol junto con el catalizador se regresó al reactor.

La muestra de FAMES se dejó unos minutos reposar en la estufa a 110°C para dejar la muestra libre de metanol, y se guardó la muestra para su posterior análisis. Al finalizar la reacción se separaron los productos del catalizador sólido. Las fases de metil ésteres y glicerol se separaron colocándolas

en un embudo de separación unas horas, posteriormente se analizó la fase con metil ésteres y el catalizador.

5.6 Caracterización del biodiesel

5.6.1 Muestreo

Las muestras para su análisis fueron tomadas directamente del reactor de la siguiente manera, durante la primera hora se tomaron muestras cada 15 minutos, posteriormente cada hora hasta cumplirse 7 horas de reacción, cada muestra se enfrió en hielo y se centrifugó para separar las fases, recuperar el catalizador y regresarlo al reactor, la fase rica en FAMES se guardó para su posterior análisis.

5.6.2 Cromatografía

El análisis se realizó siguiendo la metodología establecida en la norma EN-14103 para el análisis del contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos en biodiésel. Para cada muestra se pesaron 250 miligramos de la muestra de FAMES y se agregaron 5 mililitros de disolución de heptano con heptadecanoato metílico (estándar interno) con concentración de 10 mg/mL. Se tomó aproximadamente 1 a 1.5 mililitros de muestra diluida y se colocan en viales para su análisis por cromatografía de gases.

Determinación del contenido de ésteres metílicos.

La determinación de ésteres metílicos se realizó en un cromatógrafo marca Varian modelo CP-800 equipado con un detector de ionización de flama, empleando una columna CPWax 52CB de 30 m de longitud, diámetro de 0.32 mm; las condiciones de análisis fueron:

- Temperatura del horno: 210°C
- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 260°C

5.6.3 Medida de la viscosidad cinemática.

La viscosidad del biodiesel se midió en un viscosímetro capilar Cannon-Feske, la medición se realiza en un baño maría de 40°C, de acuerdo a la norma europea ISO 3104 en unidades de centi-Stocks.

5.6.4 Determinación del índice de acidez.

El índice de acidez es la medición de los ácidos minerales o de los ácidos grasos libres presentes en el biodiesel y se expresa en mg de KOH requeridos para neutralizar un gramo de muestra. La determinación de este parámetro se realizó de acuerdo a la norma EN 14104.

6 Análisis de Resultados

6.1 Caracterización del catalizador nuevo

6.1.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 15 se observan los patrones de difracción de la zeolita NaX antes de ser impregnada, los patrones del catalizador nuevo con el metal impregnado se muestran en la Figura 16, señalando con el triángulo en 28.6° la señal del KNO_3 cargado en la zeolita. La señal en 39.4° como indica Wenlei [54] es por la presencia de K_2O obtenido por la descomposición de KNO_3 al calcinar el catalizador a una temperatura de 500 C . En su investigación Peña, R. et al. [39] le atribuye a la fase K_2O la actividad del catalizador siendo estos los sitios básicos fuertes en los que se lleva a cabo la transesterificación. Se observa que se mantienen las señales de la zeolita NaX después de la impregnación por lo que la presencia del potasio impregnado no cambia la estructura de la zeolita NaX. En la Figura 17 se muestra el catalizador después de ser lavado al terminar la tercera reacción.

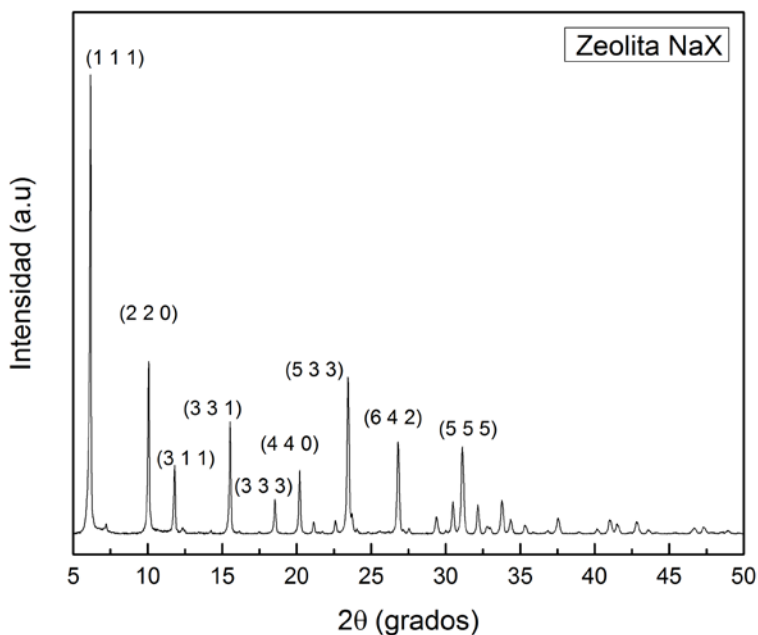


Figura 15. Espectro de Difracción de Rayos X para la zeolita NaX

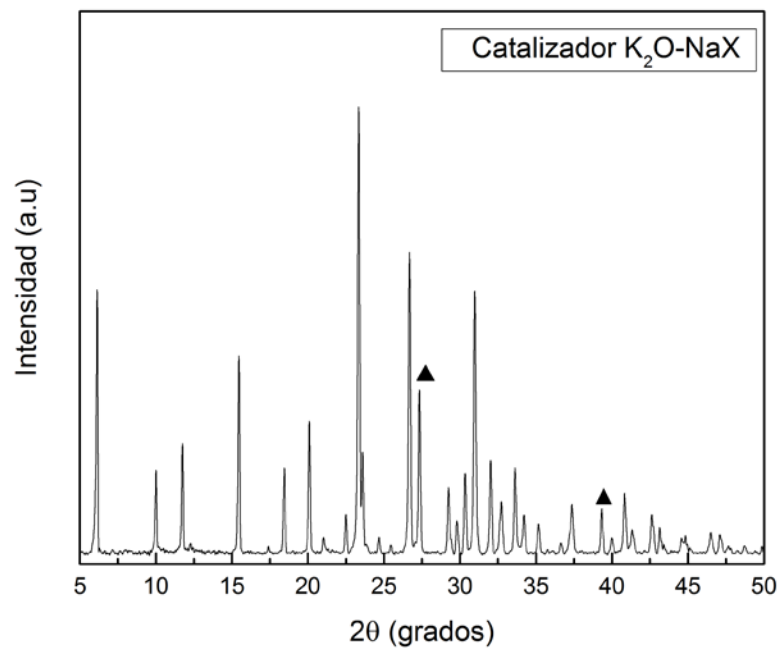


Figura 16. Espectro de Difracción de Rayos X para la zeolita NaX después de la impregnación

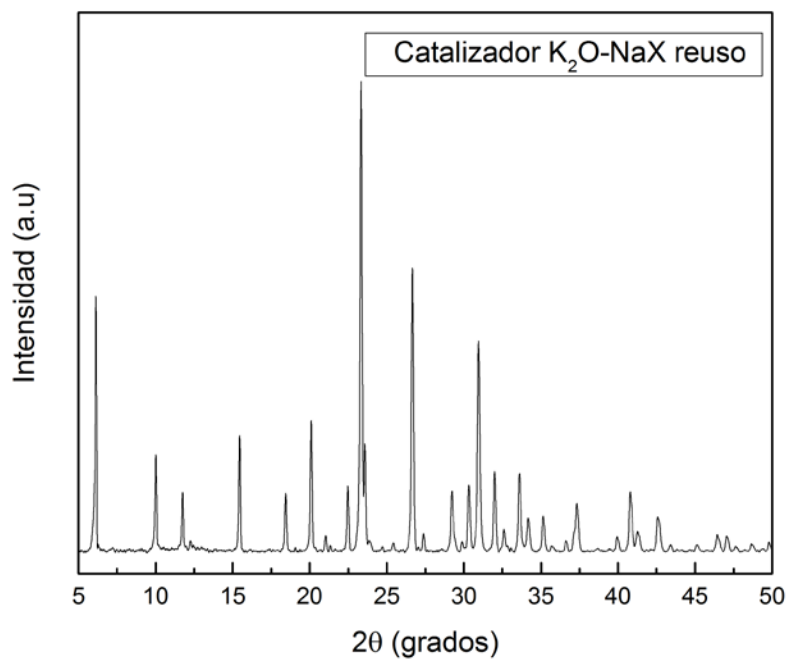


Figura 17. Espectro de Difracción de Rayos X para la zeolita NaX después de ser lavado al terminar la tercera reacción.

6.1.2 Microscopía Electrónica de barrido

En la Figura 18a se muestra las microscopías de la zeolita NaX la cual es ocupada como soporte de la sustancia activa (zeolita antes de la impregnación del metal), y en la Figura 18b la microscopía del catalizador K_2O/NaX (zeolita después de haber sido impregnado el metal), donde se puede observar que no hay cambios en la morfología, conservando su forma las partículas después de la impregnación.

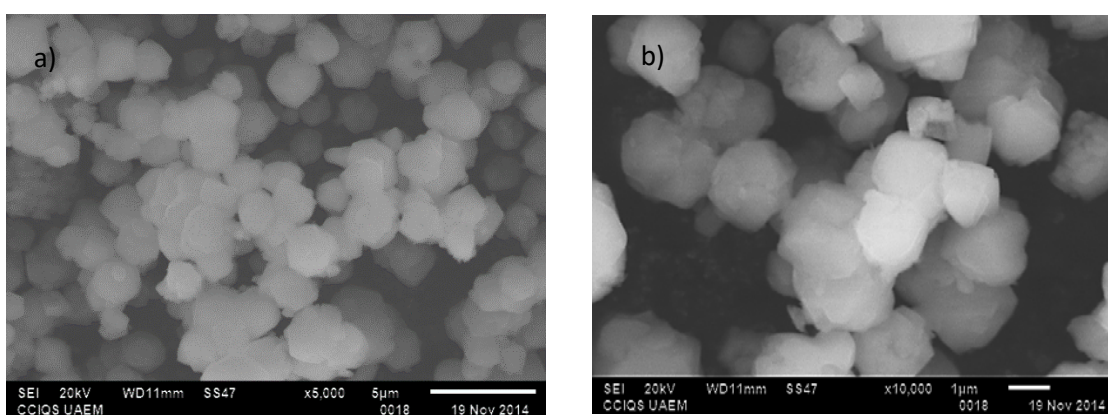


Figura 18. MEB de la zeolita NaX (a) (sin impregnar) y zeolita impregnada (K_2O/NaX) (b).

6.1.3 Espectros de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo del catalizador activado (Figura 19), del catalizador sucio después de ser utilizado en la transesterificación (Figura 20) y del catalizador lavado (Figura 21). Las bandas que aparecen en 960, 750, 560, 450 y 660 cm^{-1} han sido asignadas típicamente a los movimientos vibracionales de la zeolita NaX [55-57] y están presentes en los tres espectros, confirmando al igual que los resultados de XDR y microscopía que el soporte de zeolita no sufre ninguna modificación durante las reacciones ni en los lavados.

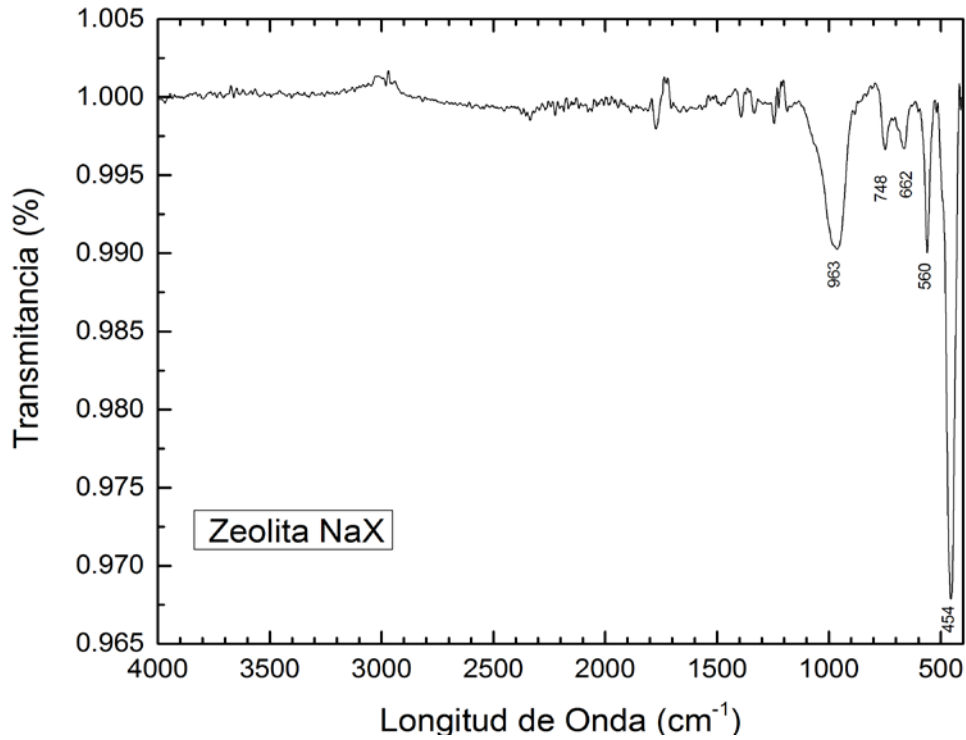


Figura 19. Espectro de Infrarrojo de la zeolita NaX a), catalizador después de la reacción sin lavar b), catalizador después de lavarlo c).

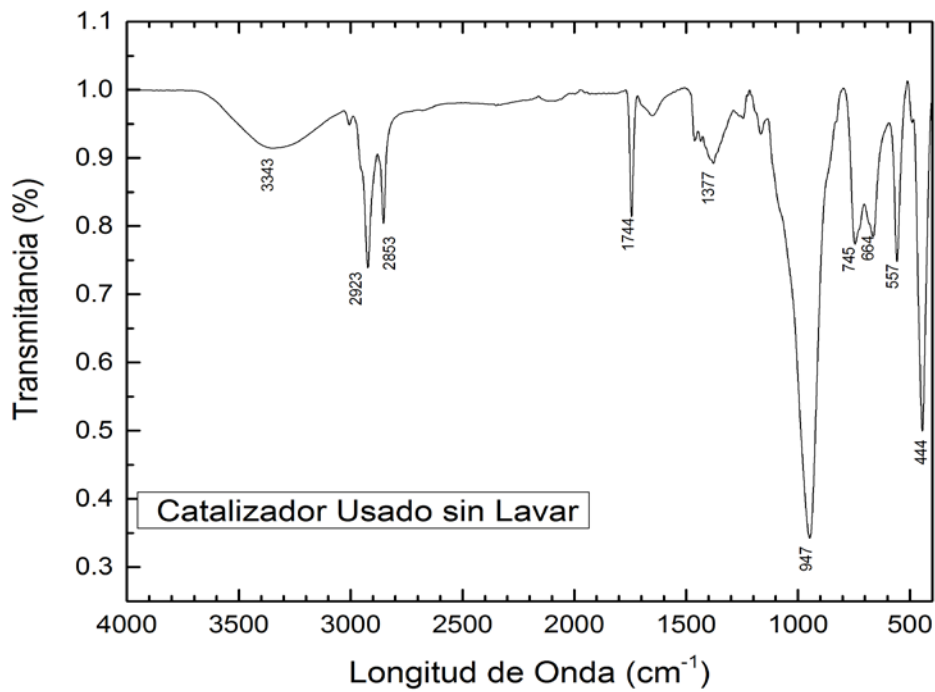


Figura 20. Espectro de Infrarrojo de la zeolita NaX después de la reacción sin lavar, catalizador después de lavarlo c).

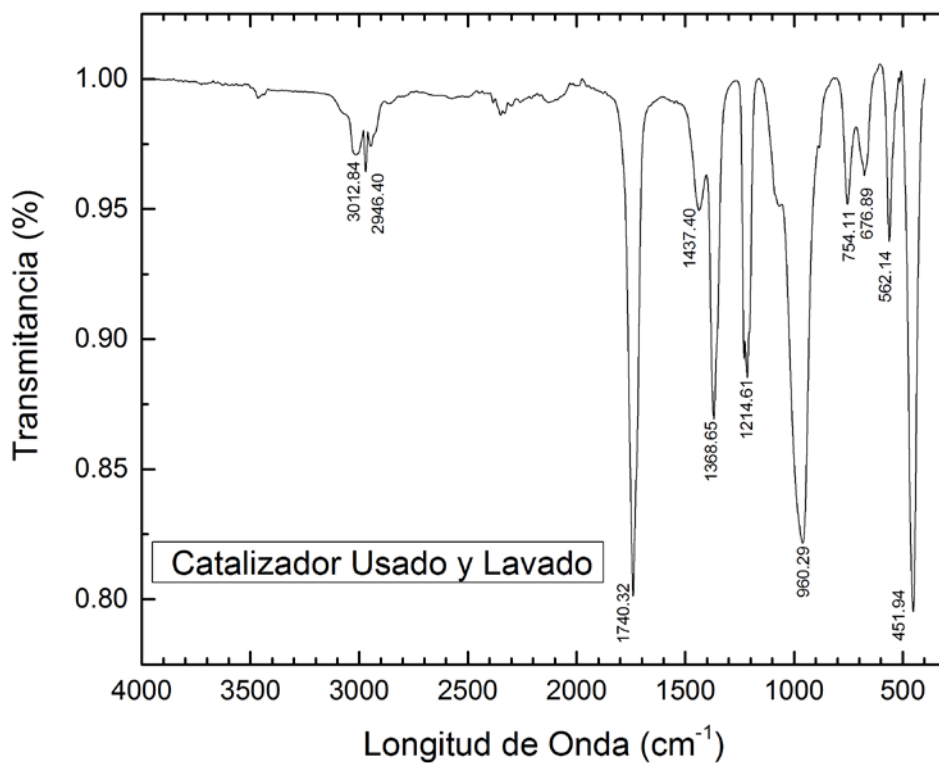


Figura 21. Espectro de Infrarrojo de la zeolita NaX después de lavarlo

6.1.4 Fuerza básica y basicidad

Con el método de los indicadores Hammet titulando con ácido benzoico se obtuvo un cambio de coloración con el indicador de fenolftaleína con el cual obtuvimos la fuerza básica del catalizador en un intervalo de 9.8 a 15 pKa y con una basicidad (los sitios básicos en mmol por gramo de catalizador) de 0.038 mmol/g.

Tabla 6 Fuerza básica y Basicidad del catalizador después de la impregnación

	Fuerza Básica (H ₊)	Basicidad (mmol/g)
NaX	H ₊ ≤ 7.6	-----
1er ciclo	9.8 ≥ H ₊ ≥ 15	0.038

6.2 Producción de biodiesel, Transesterificación

Tabla 7 Porcentaje en masa de FAMES en cada ciclo de reacción⁴

	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo
t [hr]	% FAME		
0	0.000	0.000	0.000
1	14.948	3.390	1.420
2	43.672	12.060	3.245
3	67.435	22.385	5.730
4	79.038	30.100	7.390
5	84.868	37.225	9.395
6	88.882	43.795	10.915
7	94.012	48.210	12.805

La reacción llevada a cabo entre el aceite de cártamo y el metanol, con zeolita K_2O/NaX , tuvo una conversión de 94% de FAMES al concluir el primer ciclo de reacción, Figura 22.

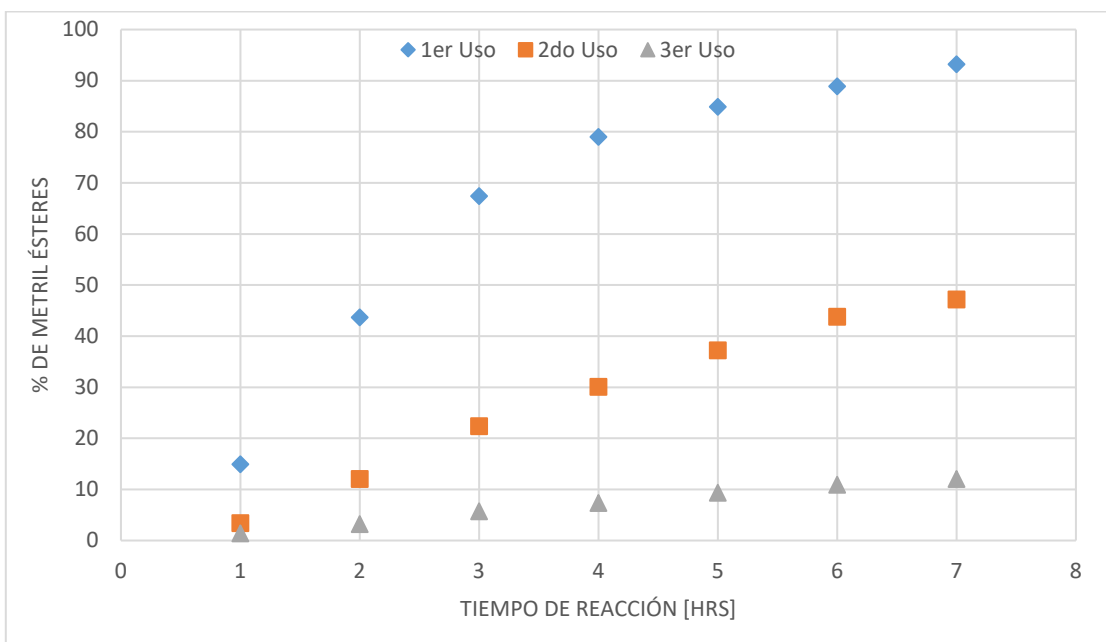


Figura 22. Porcentaje de conversión de metil ésteres a lo largo de la reacción en un lapso de 7 horas

⁴ Datos obtenidos a partir del Análisis de Cromatografía con apoyo de la norma UNE-EN 14103.

Después de la reacción se procedió a separarlo y lavarlo con acetona y metanol, observando que la conversión descendió en el segundo ciclo de reacción a 48% de FAMES, que es menos de la mitad de lo producido en el primer ciclo de reacción y esto mismo sucedió en el tercer ciclo de reacción con 13% de producción de FAMES, viendo claramente la desactivación del catalizador.

6.3 Reutilización del catalizador

En el caso del reciclado del catalizador para otras reacciones se optó por lavar el catalizador ya que se vio una notoria descendencia en la conversión si después del primer ciclo de reacción solo se separa y se reutilizaba el catalizador, se lograba una conversión menor al 10% en la segunda reacción. Esto puede ser debido a que se aglomeraron las partículas del catalizador, como se muestra en la Figura 23b y/o a la presencia de glicerol y ésteres metílicos resultantes de la reacción y que se quedaron sobre los sitios activos obstruyéndolos, asociando su presencia en la Figura 20 con bandas en 3343, 2923, 2853, 1744, 1377 cm^{-1} en espectro de Infrarrojo.

Sin embargo, lo anterior se solucionó lavando el catalizador con acetona después de cada ciclo de reacción. En la Figura 21 ya no se observan las bandas en 3343 y 1377 cm^{-1} después del lavado ya que se retiró el glicerol y los ésteres metílicos de la superficie del catalizador, de la misma forma se observa en la Figura 23c las partículas del catalizador ya no están aglomeradas. Se realizó el lavado de la misma manera con metanol, logrando la limpieza del catalizador, pero obteniendo mejores resultados al lavarlo con acetona como lo muestra la tabla 8. De esta manera con los lavados no solo se consiguió la limpieza del catalizador de la sustancia orgánica, sino que se logró separar las partículas de zeolita que se habían aglomerado y así liberar espacio que puede ser ocupado para la reacción.

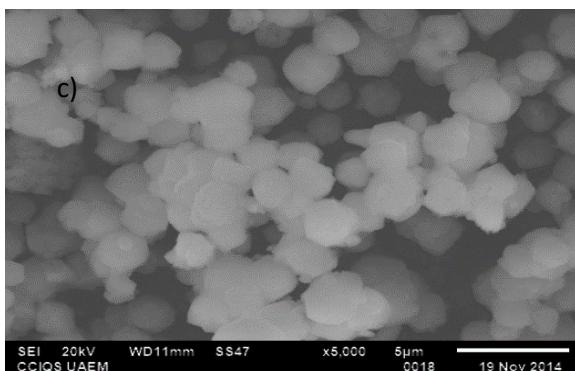
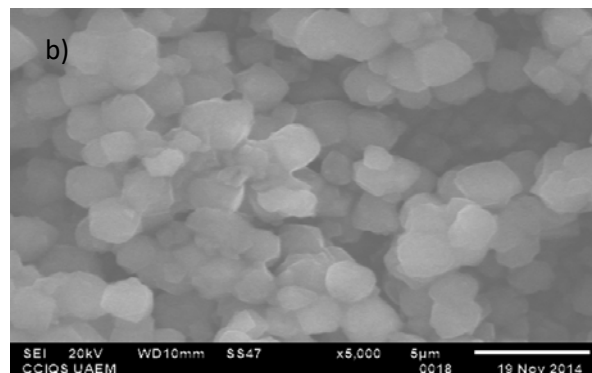
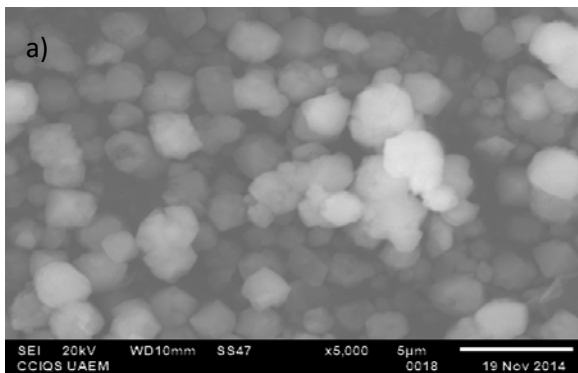


Figura 23. MEB del catalizador nuevo a), catalizador después de la primera reacción sin lavar b), el catalizador después de lavar con acetona c)

6.3.1 Difracción de rayos X del catalizador reutilizado

En la Figura 21 se muestra los patrones después de la reacción y del lavado del catalizador y en el cual ya no se aprecian las señales de la fase K_2O , lo cual indica que la sustancia activa ya no está soportada en la zeolita debido a su lixiviación de la superficie. Debido a que la presencia de este óxido estaba relacionada con la fuerza básica necesaria sobre la superficie del catalizador, al ya no estar presente la actividad del mismo se ve disminuida, explicando la disminución en la obtención de metil ésteres a lo largo del proceso como se puede apreciar en la Figura 22 con cada uso del catalizador.

6.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido del catalizador reutilizado

En la Figura 23c se puede observar que no hay un cambio en la morfología de la zeolita después de su uso en la transesterificación y su lavado, ya que en ambos casos conservan su forma semiesférica característica de este tipo de zeolita [39], del mismo modo se conserva en su siguiente uso como se puede observar en la Figura 24a y su tercer uso en la Figura 24b.

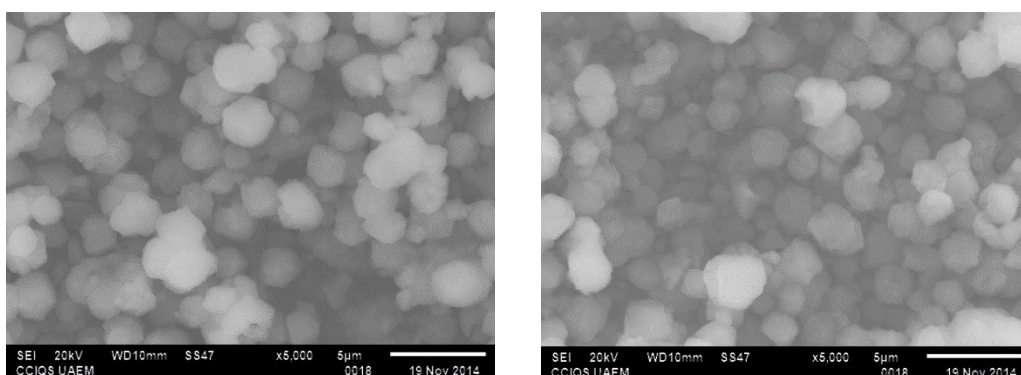


Figura 24. MEB del catalizador reutilizado 2da (a) y 3er vez (b)

6.3.3 Fuerza Básica y Basicidad del catalizador reutilizado

Tabla 8 Resultados de la prueba Hammet del catalizador de K₂O soportado en zeolita NaX durante las reacciones.

	Fuerza Básica (H ₋)	Basicidad (mmol/g)	Metil-ésteres Metanol (%)	Metil-ésteres Acetona (%)
NaX	H ₋ ≤ 7.6	---	0.0	0.0
1^{er} ciclo	9.8 ≥ H ₋ ≥ 15	0.038	94.0	94.0
2^{do} ciclo	7.6 ≥ H ₋ ≥ 9.8	0.019	24.0	48.0
3^{er} ciclo	7.6 ≥ H ₋ ≥ 9.8		5.0	13.0

Se observó que el descenso de la basicidad es congruente con el descenso del potasio soportado en la zeolita, ello lleva al descenso de producción de FAMES, y con cada lavado del catalizador después de cada reacción este disminuye notoriamente cerca de un 75% y un 48% después de limpiar el catalizador con metanol y acetona respectivamente, después del segundo ciclo de reacción. Esta diferencia entre solventes puede ser debida a la alta coordinación que presenta el metanol hacia el potasio, lo que no sucede con la misma intensidad con la acetona, reduciendo la cantidad de metal que se pierde. Esto significa que nuestro metal se estaba desprendiendo de la zeolita, lixiviación del metal (leaching), lo cual coincide con la disminución del porcentaje atómico de potasio impregnado en la zeolita donde disminuye con cada reacción realizada desde 13.2% hasta 4% , lo que también justifica la pérdida de basicidad después de cada reacción, del mismo modo que en el difractograma de rayos X Figura 17, los patrones de la fase K_2O ya no se aprecian después de la reutilización, de este modo la lixiviación puede ser la causa de la desactivación del catalizador como en [10, 37, 58]; Lo cual es coherente con los resultados obtenidos. Cabe mencionar que esta pérdida del K_2O también sucede durante la reacción, debido a la presencia del metanol en la mezcla de reacción como lo reporta Ramos et.al.[33] , por lo que al lavar el catalizador con este solvente se propicia a una mayor lixiviación del potasio del soporte catalítico.

6.4 Desactivación del catalizador K_2O/NaX

La desactivación del catalizador de K_2O/NaX , se ve desde el segundo ciclo de reacción ya que como se puede observar en la Figura 22 y en la Tabla 7, la conversión de FAMES descendió cerca de 48% en el segundo ciclo y 86% para el tercer ciclo con lavados de acetona, y de forma similar, pero con mayor diferencia al lavarlo con metanol, Tabla 8.

El estudio de la desactivación lo haremos de acuerdo a la pérdida de actividad del catalizador que se lavó con acetona, ya que fue el que obtuvimos mejor rendimiento que el lavado con metanol.

De esta manera tenemos que la actividad del catalizador en el tiempo t , $a(t)$, es la proporción de velocidad de reacción sobre un catalizador que se ha empleado durante un tiempo, t , respecto a la velocidad de reacción sobre un catalizador fresco ($t=0$), Debido a la desintegración del catalizador, la actividad se reduce con el tiempo, Ecuación 1.

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)}$$

Con los datos mostrados en la Tabla 7, obtendremos la masa de FAMEs en cada tiempo, con ello procederemos a obtener los moles y graficaremos moles vs tiempo.

En la primer hora % FAMEs =14.948 y tener un peso de la mezcla de reacción de 80gr.

$$m \text{ FAMEs}_{t=1} = (14.98) \left(\frac{80 \text{ g}}{100} \right) = 11.95 \text{ g FAMEs}$$

Utilizando el número de mol para FAMEs = 291.3 g/mol

$$\text{Mol de FAMEs} = (11.95 \text{ g}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{291.3 \text{ g}} \right) = 0.0411 \text{ mol FAMEs}$$

Al graficar los moles vs tiempo obtendremos la siguiente gráfica y con ella la ecuación que la representa.

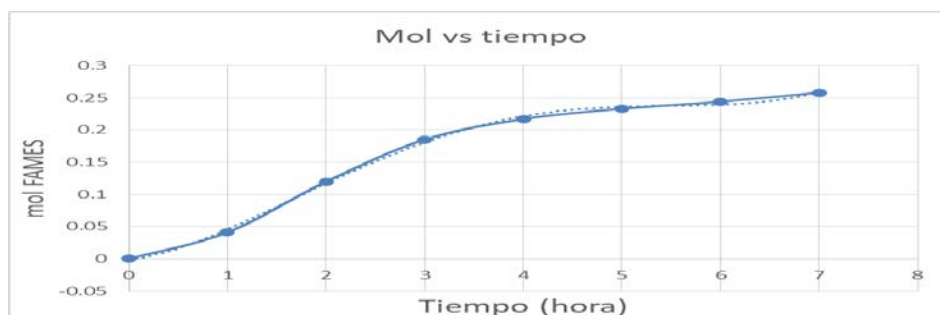


Figura 25 Grafica mol FAMEs vs tiempo

Obteniendo la ecuación de la gráfica anterior:

$$N = -0.0002t^3 - 0.0033t^2 + 0.0721t - 0.009$$

Ecuación 16 Ecuación de la gráfica, mol vs tiempo(h)

Donde N=número de mol de FAMES y t=tiempo en horas. Obtenemos la derivada de la expresión anterior.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{-6t^2 - 66t + 721}{10000}$$

Ecuación 17 Primera derivada de la Ecuación 16, mol vs tiempo (h)

Al sustituir el valor de t en la expresión anterior

$$\frac{dN}{dt} = 0.072 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

Para obtener la velocidad de reacción, dividimos entre la cantidad de catalizador utilizada (10g)

$$\frac{1}{w} \frac{dN}{dt} = 0.072 \left(\frac{1}{10} \right) = 0.0072 \frac{\text{mol}}{\text{g h}}$$

De esta manera obtendremos los valores en la Tabla 9

Tabla 9 Porcentaje masa de FAMES y Velocidades de reacción en cada ciclo de reacción

t [hr]	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo	1er ciclo	2do ciclo	3er ciclo
	% FAME			-r' (mol/g h)		
0	0.000	0.000	0.000	0.007	0.0009	0.00049
1	14.948	3.390	1.420	0.006	0.0017	0.00050
2	43.672	12.060	3.245	0.005	0.0022	0.00050
3	67.435	22.385	5.730	0.004	0.0025	0.00050
4	79.038	30.100	7.390	0.003	0.0024	0.00051
5	84.868	37.225	9.395	0.002	0.0020	0.00051
6	88.882	43.795	10.915	0.001	0.0014	0.00052
7	94.012	48.210	12.805	0.000	0.0005	0.00052

Consideraremos sólo las velocidades de reacción iniciales como una reacción continua en cada ciclo de reacción y con la definición de actividad (Ecuación 1), obtenemos la Tabla 10.

Sustituimos valores:

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)} = \frac{0.0009 \frac{\text{mol}}{\text{g h}}}{0.007 \frac{\text{mol}}{\text{g h}}} = 0.13$$

Tabla 10 Actividad en cada ciclo de reacción

ciclo	t(h)	-r' (mol/g h)	actividad
1	0	0.007	1
2	7	0.0009	0.13
3	14	0.00049	0.07

Ocupando el método integral para el análisis de datos, determinar el orden de desactivación y la constante específica de pérdida de actividad, obtenemos la siguiente tabla:

Tabla 11 Datos para determinar el orden de desactivación de la reacción

t(h)	-r' (mol/g h)	a (Orden 0)	Ln(a0/a) (1 er Orden)	1/a (2do Orden)
0	0.007	1	0	1
7	0.0009	0.13	2.04022083	7.69230769
14	0.00049	0.07	2.65926004	14.2857143

Graficando los datos anteriores Orden 0, 1er, 2do vs tiempo, obtenemos

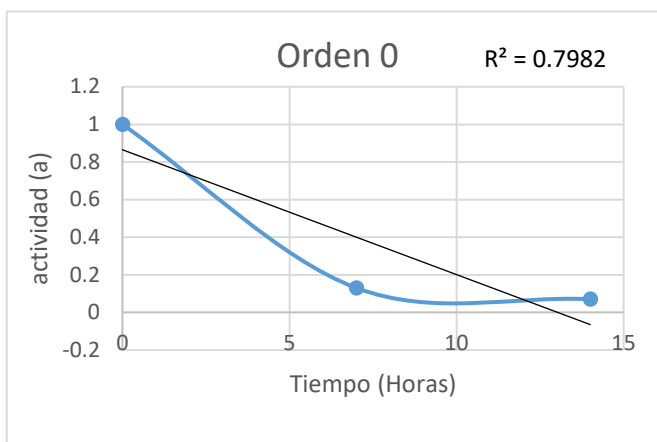


Figura 26 Grafico Orden 0, a vs tiempo(h)

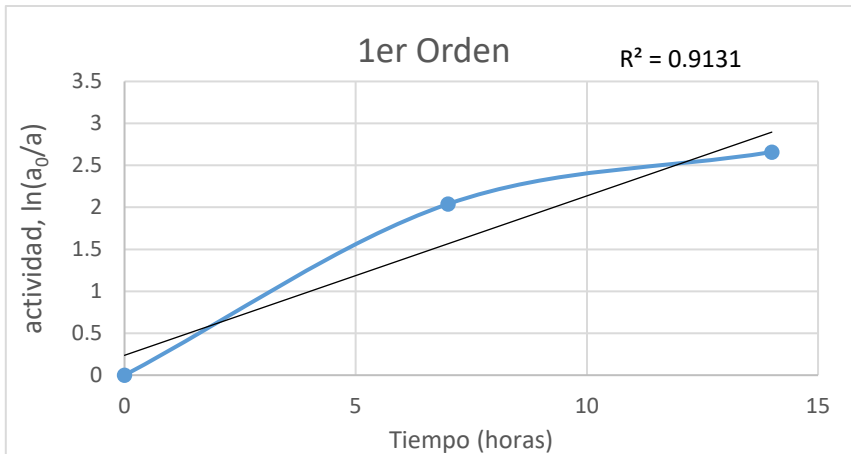


Figura 27 Grafico 1er Orden, $\ln(a_0/a)$ vs tiempo(h)

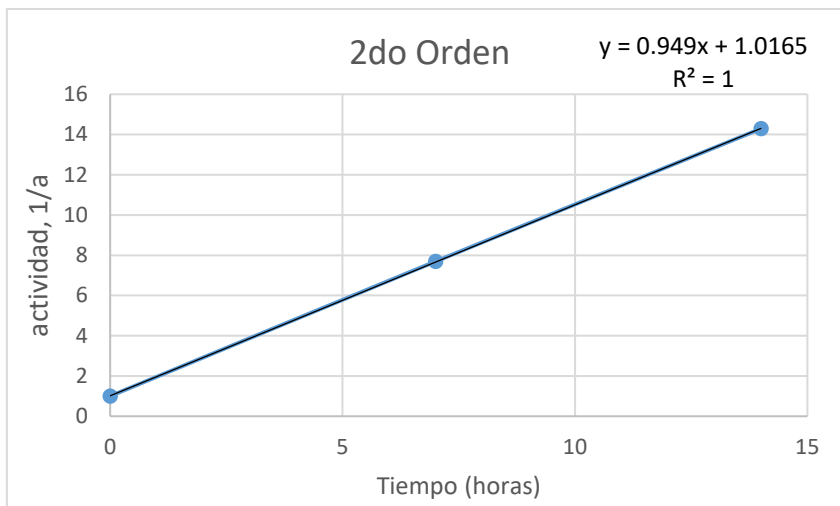


Figura 28 Grafica 2do Orden, $1/a$ vs tiempo (h)

Se puede observar la desactivación es de 2do orden, ya que el grafico se ajusta mejor a una recta.

Con esta información obtenemos la constante específica de pérdida de actividad, k_d , con la

ecuación de la recta $\frac{1}{a} = 0.949t + 1.0165$,

$$k_d = 0.949 \text{ h}^{-1}$$

Así tenemos que la tasa de pérdida de actividad del catalizador, r_d , quedaría expresada de la siguiente forma

$$r_d = -\frac{da}{dt}$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^\alpha$$

Sustituyendo $k_d = 0.949 \text{ h}^{-1}$ y $\alpha=2$

$$-\frac{da}{dt} = 0.949a^2 \text{ peña}$$

Integrando

$$a = \frac{1}{0.949t + 1}$$

Así con la ecuación anterior tenemos un modelo con el cual podremos aproximar la actividad de nuestro catalizador a un determinado tiempo.

6.5 Caracterización del biodiesel

La calidad del Biodiesel producido se comparó con las indicaciones de la norma UNE-EN 14214, así las características del biodiesel se muestran en la tabla 12, estos valores son los obtenidos con el catalizador que fue lavado con acetona ya que tuvo una mejor eficiencia, sin embargo, de los últimos ciclos no se lograron determinar por el bajo contenido de metil ésteres.

Tabla 12 Características del Biodiesel producido en cada reacción

	Metil-ésteres (%) (96.5 min)	Viscosidad a 40 °C (cSt) (3.5-5.0)	Índice de Acidez (mg KOH/g) (0.5 max)
1^{er} ciclo	94	5.0	0.08
2^{do} ciclo	48	12.0	--
3^{er} ciclo	13	--	--

7 Conclusiones

- Se comprobó que la disminución de actividad del catalizador K_2O/NaX en la reacción de transesterificación de aceite de cártamo con metanol, es ocasionado principalmente por una lixiviación de la sustancia activa la cual no es reversible.
- Una disminución de actividad por ensuciamiento también se observa la cual se logró revertir al lavar el catalizador con acetona después de la reacción.
- La zeolita muestra buenas características como soporte de la sustancia activa, al conservar su forma y su estructura después de haber realizado los ciclos de reacción.
- La desactivación del catalizador (lixiviación), es significativa ya que en el primer ciclo de reacción logra una conversión de 94% de FAMES la cual desciende a 48% y 13% en el segundo y tercer ciclo de reacción correspondientemente.
- La cinética de desactivación es de 2do orden con una constante de desactivación 0.949 h^{-1} .
- Para el primer ciclo de reacción el producto cumple con lo establecido en la norma UNE-EN 14214, sin embargo no es el caso para los productos obtenidos en el segundo y tercer ciclo.

8 Anexos

Ecuaciones

Calcular el acetato de potasio

$$\text{Peso de acetato de potasio} = \frac{(g \text{ zeolita}) (\% \text{ de metal}) (\text{Peso molecular del acetato de potasio})}{(\text{Peso molecular de potasio})(100)}$$

Calcular la Basicidad

$$\frac{\text{mmol}}{g} = \frac{\left(0.01 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}\right) (\text{mL gastados de la solución de ácido benzoico})}{g \text{ de la muestra}}$$

Calcular el contenido de esteres metílicos

$$C = \left(\frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}}\right) \left(\frac{C_{EI} * V_{EI}}{m}\right) (100\%)$$

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

A_{EI} Es el área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico

C_{EI} Es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en miligramos por mililitro (10mg/mL)

V_{EI} Es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mililitros (5 mL)

m Es la masa de la muestra, en miligramos (250 mg)

Para calcular los moles de Triglicéridos (TG)

$$\text{moles de trigliceridos} = (80 \text{ mL}) \left(\frac{\% m_{TG}}{100 \%} \right) \left(\frac{0.916 \text{ g}}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{TG}}{870.5 \text{ g TG}} \right)$$

Los 80 mL es la cantidad de aceite usado para la reacción

$\% m_{TG}$ es el porcentaje en masa en cuanto al contenido de triglicéridos

Para calcular los moles de Metanol

$$\text{moles de metanol} = (CM) \left(\frac{0.792 \text{ g}}{\text{mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{MeOH}}{870.5 \text{ g MeOH}} \right)$$

CM Es la cantidad de metanol utilizada para la reacción en mL

Para calcular la concentración de Triglicéridos

$$\frac{\text{mol}}{\text{L}} = \left(\frac{\text{moles de TG}}{Vr} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right)$$

Vr es la cantidad de volumen de la reacción en mL.

Para calcular la concentración de Metanol

$$\frac{\text{mol}}{\text{L}} = \left(\frac{\text{moles de MeOH}}{Vr} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right)$$

Obtención del número de sitios activos básicos

$$\frac{\text{mmol}_{\text{sitios activos basicos}}}{g_{\text{catalizador}}} = \left(\frac{X \text{ mL}_{\text{gastados}}}{Y \text{ g}_{\text{catalizador}}} \right) \left(\frac{0.1 \text{ mol}_{\text{Acido Benzoico}}}{\text{L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{sitios activos basicos}}}{1 \text{ mol}_{\text{acido benzoico}}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right)$$

X Mililitros de acido benzoico gastados para la titulación

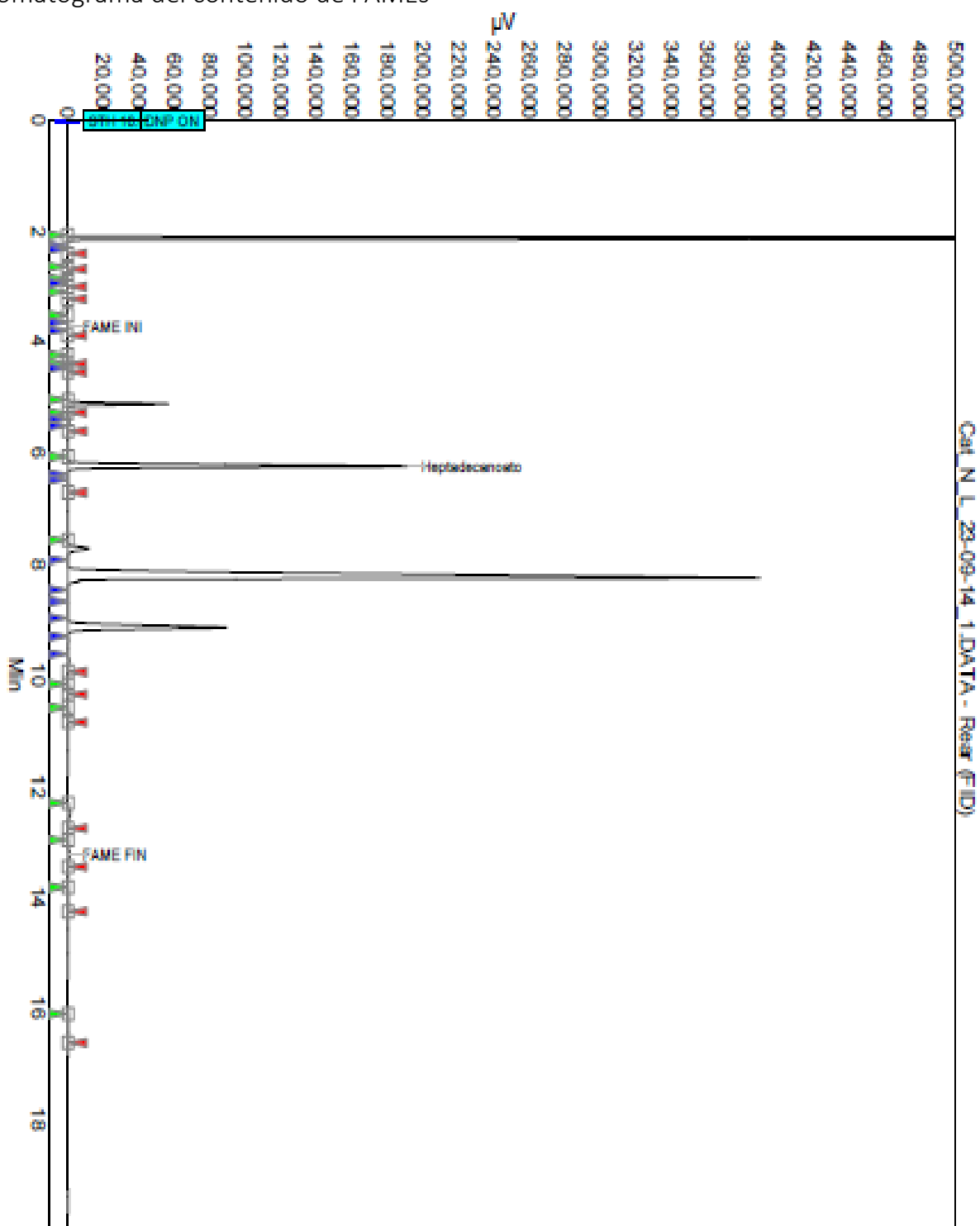
Y Son los gramos de catalizador en la disolución

Ecuacion para la determinación de la viscosidad

$$\text{Viscosidad cinematica} \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] = \text{Tiempo de flujo (s)} \times \text{Cte. del viscosimetro} \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}^2} \right]$$

La constante del viscosímetro en nuestro caso es de 0.00781

Cromatograma del contenido de FAMES



9 Referencias

1. Company, B., *Statistical Review of World Energy 2015*. 2015: Bp Company.
2. CONAPESCA, *El Sistema de Informacion Agroalimentaria de Consulta (SIACON)*, CONAPESCA, Editor. 2013: SAGARPA.
3. El Banco Mundial BIRF, A., *Emisiones de CO2*, E.d.C.e. México, Editor. 2015, Organización Junta de Gobernadores. p. Estadísticas de las emisiones de CO2 en Mexico de 1960-2005.
4. Fukuda, H., A. Kondo, and H. Noda, *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001. **92**(5): p. 405-416.
5. Álvarez Maciel, C., *Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional*, in *Economía Informa*. 2009. p. 27.
6. Muniyappa, P.R., S.C. Brammer, and H. Noureddini, *Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product*. Bioresource Technology, 1996. **56**(1): p. 19-24.
7. Lara Piñeiro, A.R. and e. al., *Química General*. 1992, La Habana : Editorial Pueblo y Educación: EcuRed. p. 487.
8. Lam, M.K., K.T. Lee, and A.R. Mohamed, *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(4): p. 500-518.
9. Endalew, A.K., Y. Kiros, and R. Zanzi, *Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(9): p. 3787-3809.
10. Liu, H., et al., *Cinder supported K2CO3 as catalyst for biodiesel production*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): p. 550-558.
11. Zambrano Ruano, G.G. and O.A. Maldonado Ordóñez, *Evaluación de la contaminación del aire por combustión de biodiesel*. 2010, Fundacion MAPFRE: Guatemala. p. 22.
12. Ivan, R.J., *Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel*. 2008, INSTITUTO NACIONAL DE APRENDIZAJE, NÚCLEO MECANICA DE VEHÍCULOS: San Jose. p. 44.
13. Daud, N.M., et al., *Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review*. Process Safety and Environmental Protection, 2015. **94**(0): p. 487-508.
14. Vicente Pardal, A.C.D., *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales:nuevos métodos de síntesis*, in *Departamento de Ingeniería Química y Química Física*. 2012, Universidad de Extremadura. p. 323.
15. Demirbas, A., *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. **31**(5-6): p. 466-487.
16. Islam, A., et al., *Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Process Safety and Environmental Protection, 2013. **91**(1-2): p. 131-144.
17. Jin, B., et al., *Lewis acid-catalyzed in situ transesterification/esterification of microalgae in supercritical ethanol*. Bioresource Technology, 2014. **162**(0): p. 341-349.
18. Argentina, *Planta refinadora de biodiesel del Plata*. 2007. p. 13.
19. Marchetti, J.M., V.U. Miguel, and A.F. Errazu, *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1300-1311.
20. Gomez, M.U., *SIMULACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN EL LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS DE LA ESIQIE*, in *Tesis individual*, D.R. Sotelo, Editor. 2010, Instituto Politecnico Nacional: México, Df. p. 79.

21. Marchetti, J.M. and A.F. Errazu, *Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**(9): p. 892-895.
22. Rejero, I., et al., *Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel*. Fuel Processing Technology, 2015. **129**(0): p. 147-155.
23. Becerra, M., A. Centeno, and S.A. Giraldo, *Búsqueda de Catalizadores Sólidos Básicos para la Producción de Biodiesel*. Información tecnológica, 2010. **21**: p. 57-66.
24. México, B. *Recolección de Aceite usado*. En Biofuels de México nos dedicamos de manera formal a la **recolección** y reciclaje de **Aceite** Vegetal Usado para la producción de Biodiesel]. Available from: <http://www.recoleccionaceite.com/>.
25. Fuels, N. *Biodiesel Plants*. 2005; [Plants of Biodiesel elaboration, that's It fulfill all the international standards]. Available from: <http://www.biodieselplants.com.ar/home2.htm>.
26. IncBio. *IncBio*. 2014; [INCBIO ha entregado planta de biodiesel de 8.000 ton/año]. Available from: <http://www.incbio.com/es/noticias.html>.
27. Axens. *STR 111*. 2011 [cited 2014; The **STR 111 catalyst** is specially formulated for the transesterification of vegetable oils for the production of biodiesel]. Available from: <http://www.axens.net/product/catalysts-a-adsorbents/5027/str-111.html>.
28. Manríquez-Ramírez, M., et al., *Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO₂ as solid basic catalysts*. Catalysis Today, 2013. **212**(0): p. 23-30.
29. Tang, Y., et al., *Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts*. Journal of Cleaner Production, 2013. **42**(0): p. 198-203.
30. Puna, J.F., et al., *Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2014. **470**(0): p. 451-457.
31. Alba-Rubio, A.C., et al., *Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during biodiesel synthesis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **95**(3–4): p. 279-287.
32. Almerindo, G.I., et al., *Magnesium oxide prepared via metal–chitosan complexation method: Application as catalyst for transesterification of soybean oil and catalyst deactivation studies*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(19): p. 8057-8063.
33. Ramos, M.J., et al., *Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies*. Applied Catalysis A: General, 2008. **346**(1–2): p. 79-85.
34. Tonetto, G. and J. Marchetti, *Transesterification of Soybean Oil Over Me/Al₂O₃ (Me = Na, Ba, Ca, and K) Catalysts and Monolith K/Al₂O₃-Cordierite*. Topics in Catalysis, 2010. **53**(11-12): p. 755-762.
35. Lemoine, G. and R.W. Thompson, *A preliminary study of acid catalyzed transesterification of a Jatropha-like bio-oil*. Biomass and Bioenergy, 2014. **69**(0): p. 169-174.
36. Benjapornkulaphong, S., C. Ngamcharussrivichai, and K. Bunyakiat, *Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil*. Chemical Engineering Journal, 2009. **145**(3): p. 468-474.
37. Čapek, L., et al., *Aspects of potassium leaching in the heterogeneously catalyzed transesterification of rapeseed oil*. Fuel, 2014. **115**(0): p. 443-451.
38. Deshmane, V.G. and Y.G. Adewuyi, *Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound*. Fuel, 2013. **107**(0): p. 474-482.
39. Peña, R., et al., *Characterization of KNO₃/NaX catalyst for sunflower oil transesterification*. Fuel, 2013. **110**(0): p. 63-69.
40. Babajide, O., et al., *Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production*. Catalysis Today, 2012. **190**(1): p. 54-60.

41. Moulijn, J.A., A.E. van Diepen, and F. Kapteijn, *Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?* Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1–2): p. 3-16.
42. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1–2): p. 17-60.
43. Ertl, G., et al., *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS*, W. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, Editor. 2008. p. 3865.
44. Macario, A., et al., *Biodiesel production process by homogeneous/heterogeneous catalytic system using an acid–base catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2010. **378**(2): p. 160-168.
45. Octave, L., *INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS*. 2da ed. 1993. 664.
46. Fogler, H.S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4 ed. ed. 2008, Mexico, D.F.
47. SECRETARIA DE AGRICULTURA, G., DESARROLLO RURAL, PESCA Y ALIMENTACION. SAGARPA. *Carthamus tinctorius*. 2014 [cited 2015].
48. *HOJA DE SEGURIDAD IX METANOL*. 2015: **México**. p. 4.
49. FORMOSA, *Metanol, Fichas Internacionales de Seguridad Química*, in *Alcohol Etilico*. p. 2.
50. María, G.M.J., *SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES CATALÍTICAS DE ZEOLITAS BÁSICAS*, in *Ingeniería Química*. 2001, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID: MADRID. p. 287.
51. PERAL YUST, Á., *SÍNTESIS DE ZEOLITA ZSM-5 CON POROSIDAD JERARQUIZADA COMO CATALIZADOR PARA EL CRAQUEO DE POLIOLEFINAS*, in *DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL*. 2009, UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS. p. 366.
52. Gomez Gualdrón, J.J., *Determinación de la fuerza básica y su distribución en zeolitas tipo Faujasiticas (X;Y) por medio de indicadores tipo Hammett*, in *Facultad de ciencias*. 2007, Universidad Industrial de Santander. p. 70.
53. Hattori, H., *Heterogeneous Basic Catalysis*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 537-558.
54. Xie, W. and H. Li, *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **255**(1): p. 1-9.
55. Xie, W., X. Huang, and H. Li, *Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst*. Bioresource Technology, 2007. **98**(4): p. 936-939.
56. Kosanović, C., et al., *Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling*. Zeolites, 1995. **15**(1): p. 51-57.
57. Zhang, X., et al., *Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals*. Powder Technology, 2013. **235**: p. 322-328.
58. Chen, G., et al., *Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts*. Energy Conversion and Management, 2015. **98**: p. 463-469.