



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EVALUACIÓN DE DIFERENTES CATALIZADORES  
HETEROGÉNEOS PARA LA PRODUCCIÓN DE  
BIODIESEL”.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**JOSÉ JONATHAN VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** ING. LUCILA CECILIA MÉNDEZ CHÁVEZ

**SECRETARIO:** DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

**VOCAL:** DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

**1<sup>ER</sup>. SUPLENTE:** DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ

**2<sup>DO</sup>. SUPLENTE:** M. EN C. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

**SITIO DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:**

CONJUNTO E, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, LABORATORIO 222,  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

**ASESORA**

\_\_\_\_\_  
DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

**SUPERVISOR TÉCNICO**

\_\_\_\_\_  
ING. PATRICIA HERNÁNDEZ HIPÓLITO

**SUSTENTANTE**

\_\_\_\_\_  
JOSÉ JONATHAN VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

## Gracias...

A la **Dra. Tatiana Klimova**, primeramente por confiar en mí y brindarme la oportunidad de trabajar con ella, por su tiempo, atención hacia mi persona y guía durante todo el desarrollo de este trabajo. No puedo dejar de agradecer los innumerables paquetes de galletas que comí a la hora del café. Mi gratitud por siempre.

A la **I. Q. Patricia Hernández** Hipólito por sus valiosas observaciones y correcciones realizadas al presente trabajo, gracias por su tiempo y comprensión.

A mis **compañeros del TK222**, por compartir su tiempo y experiencias conmigo. Gracias Yair, Lilia, Alejandro, Ricardo, Laura, Paola, Pedro y Diego.

A todos los **contribuyentes del fisco**, sin cuyos impuestos la posibilidad de que exista la educación superior pública en nuestro país sería nula.

A la **Q. I. María Cecilia Salcedo Luna** por la realización de las pruebas de DRX.

Al **I. Q. Iván Puente Lee** por su colaboración en la realización de los análisis de SEM-EDX.

A los **miembros del jurado** por sus valiosas correcciones y recomendaciones realizadas al presente trabajo. Además por su extraordinaria comprensión y apoyo en la pronta revisión del trabajo.

Al programa 127 “Formación básica en investigación”, del Departamento de Superación Académica de la Facultad de Química de la UNAM, por su apoyo económico para la realización de este trabajo.

Al proyecto DGAPA (UNAM) IN-110609 por el financiamiento.

Este logro es de todos.

Por siempre gracias a **Dios**, a mi **Familia** y a la **Patria** que me ha formado.

*“Por mi raza hablará el espíritu”*

**“Toda causa tiene su efecto; todo efecto tiene su causa; todo sucede de acuerdo a la ley; la suerte o azar no es más que el nombre que se le da a la ley no reconocida; hay muchos planos de causalidad, pero nada escapa a la Ley”.**

Hermes



<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>3.1</b>	Cambio de las emisiones de gases de combustión por utilización de biodiesel	6
<b>3.2</b>	Ciclo del carbono en la utilización de biodiesel como combustible alterno	7
<b>3.3</b>	Principales materias primas empleadas en la producción de biodiesel	8
<b>3.4</b>	Número relativo de publicaciones donde se usan diferentes tipos de aceite vegetal para la producción de biodiesel	8
<b>3.5</b>	Producción de aceite por hectárea y contenido de aceite (%) en semillas	9
<b>3.6</b>	Arreglo hexagonal tubular uniforme de los materiales MCM-41	20
<b>5.1</b>	Representación de la ley de Bragg	28
<b>5.2</b>	(a) Representación esquemática de una fase mesoporosa hexagonal y (b) espesor de pared $h_w$	29
<b>5.3</b>	Reactor por lotes marca Parr <sup>TM</sup> .	36
<b>5.4</b>	Viscosímetro capilar tipo Cannon-Fenske	39
<b>5.5</b>	Cromatograma	41
<b>6.1</b>	Difractograma DRX de ángulos bajos del catalizador NaMCM-41	44
<b>6.2</b>	Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> sobre el material MCM-41	47
<b>6.3</b>	Gráfico de la forma lineal de la isoterma de BET para el material NaMCM-41	48
<b>6.4</b>	Distribución del volumen de poro del catalizador NaMCM-41	49
<b>6.5</b>	Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> sobre el material SBA-15	49
<b>6.6</b>	Gráfico de la forma lineal de la isoterma de BET para el material SBA-15	50
<b>6.7</b>	Distribución del volumen de poro del soporte SBA-15	51
<b>6.8</b>	Espectro IR del aceite de soya	54
<b>6.9</b>	Espectro IR del biodiesel obtenido con KOH	54
<b>6.10</b>	Espectro IR del biodiesel obtenido con CaO <sub>ATT</sub>	55
<b>6.11</b>	Comparación de espectro IR del aceite de soya y del biodiesel obtenido con ambos catalizadores	55
<b>6.12</b>	CG del biodiesel obtenido con KOH	56
<b>6.13</b>	CG del biodiesel obtenido con CaO <sub>ATT</sub>	57
<b>6.14</b>	CG del biodiesel obtenido con Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57
<b>6.15</b>	Composición de la mezcla de ésteres del biodiesel obtenido con diferentes catalizadores (%masa)	58
<b>6.16</b>	Diagrama de Pareto	60
<b>6.17</b>	Gráfico de contornos para el rendimiento de biodiesel	63
<b>6.18</b>	Superficie de respuesta para el rendimiento de biodiesel	63

Esquema	Descripción	Página
3.1	Reacción de transesterificación	10
3.2	Mecanismos de la reacción de transesterificación	11
3.3	Mecanismos de la reacción de transesterificación alcalina	12
3.4	El esquema del proceso convencional de obtención de biodiesel	16

Tabla	Descripción	Página
3.1	Producción de ésteres (FAME) usando CaO como catalizador con un tiempo de reacción de 15 min	18
3.2	Comparación del desempeño mostrado por el Ca(OH) <sub>2</sub> y el Ba(OH) <sub>2</sub> como catalizadores básicos heterogéneos	19
3.3	Comportamiento de catalizadores de Na y K soportados	21
5.1	Evaluación de la actividad catalítica	27
5.2	Niveles del diseño factorial 2 <sup>3</sup>	43
5.3	Matriz de diseño factorial 2 <sup>3</sup>	43
6.1	Valores de la señal para DRX	44
6.2	Composición química del catalizador NaMCM-41	45
6.3	Propiedades texturales determinadas por fisorción de N <sub>2</sub>	46
6.4	Puntos utilizados para realizar la transformación lineal de la isoterma de BET	47
6.5	Datos utilizados para realizar el gráfico de distribución de volumen de poros por tamaño para el catalizador NAMCM-41	48
6.6	Puntos utilizados para realizar la transformación lineal de la isoterma de BET SBA-15	50
6.7	Datos utilizados para realizar el gráfico de distribución de volumen de poros por tamaño para el soporte SBA-15	51
6.8	Valores de viscosidad cinemática del biodiesel obtenido en las pruebas de actividad catalítica	52
6.9	Bandas características de diferentes grupos funcionales	53
6.11	Resultados obtenidos para el diseño factorial 2 <sup>3</sup>	59
6.12	Efectos estimados para el diseño factorial 2 <sup>3</sup>	60
6.13	Tabla ANOVA del diseño 2 <sup>3</sup>	61
6.14	Coefficientes de regresión para el diseño 2 <sup>3</sup>	62
6.15	Valores óptimos para el diseño 2 <sup>3</sup>	63

<b>Abreviatura</b>	<b>Descripción</b>
<b>ANOVA</b>	Análisis de varianza
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>ATT</b>	Activado por Tratamiento Térmico
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett, Teller
<b>BJH</b>	Barret, Joyler, Halenda
<b>C</b>	Catalizador en el diseño de experimentos
<b>Cat</b>	Catalizador
<b>DG</b>	Diglicérido
<b>D<sub>p</sub></b>	Diámetro de poros
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X de polvos
<b>FAME</b>	Fatty Acid Methyl Esthers
<b>FFA</b>	Free Fatty Acids
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>LUDOX</b>	Sílice coloidal
<b>MeOH</b>	Metanol y/o activado con Metanol
<b>MG</b>	Monoglicérido
<b>PEMEX</b>	Petroleos Mexicanos
<b>PM</b>	Particulas de materia emitidas
<b>RM</b>	Relación Molar
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área específica de BET
<b>SEM-EDX</b>	Miscroscopía electrónica de barrido con análisis químico
<b>STP</b>	Temperatura y presión estándar
<b>T</b>	Temperatura
<b>t</b>	Tiempo
<b>TBD</b>	1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dece-5-eno
<b>TEAOH</b>	Hidróxido de tetraetilamonio
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>THC</b>	Hidrocarburos totales sin quemar
<b>TG</b>	Triglicérido
<b>V<sub>p</sub></b>	Volumen total de poros



Índice	Página
<b>1. Resumen</b>	1
<b>2. Introducción</b>	
2.1 Generalidades	2
2.2 La situación del biodiesel en México	4
<b>3. Antecedentes</b>	
3.1 Biodiesel	5
3.1.1 Ventajas del biodiesel en comparación con el diesel del petróleo	5
3.1.2 Materias primas para la obtención del biodiesel	7
3.2 Transesterificación	9
3.3 Catálisis en la producción de biodiesel	14
3.3.1 Catálisis homogénea	14
3.3.2 Catálisis heterogénea	17
3.3.2.1 Catalizadores heterogéneos básicos	17
3.3.2.2 Catalizadores heterogéneos ácidos	21
<b>4. Hipótesis y Objetivos</b>	
4.1 Hipótesis	23
4.2 Objetivos	23
<b>5. Desarrollo experimental</b>	
5.1 Síntesis de los soportes	24
5.2 Catalizadores evaluados	26
5.3 Caracterización de los soportes sintetizados	27
5.3.1 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	27
5.3.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)	30
5.3.3 Fisisorción de N <sub>2</sub>	31

5.4 Evaluación de la actividad catalítica	36
5.5 Caracterización de biodiesel obtenido	38
5.5.1 Viscosidad	38
5.5.2 Espectroscopía de IR	40
5.5.3 Cromatografía de gases	40
5.6 Diseño factorial de experimentos $2^3$	42
<b>6. Resultados</b>	
6.1 Caracterización de los catalizadores evaluados	44
6.2 Caracterización del biodiesel obtenido	52
6.3 Análisis estadístico del diseño factorial de experimentos $2^3$	59
<b>7. Discusión de resultados</b>	64
<b>8. Conclusiones</b>	67
<b>9. Referencias</b>	70
<b>10. Apéndices</b>	
10.1 Cálculo de la impregnación de CaO 10% peso en soportes mesoporosos	73
10.2 Memoria de cálculo diseño factorial $2^3$	74
10.3 Cálculo de rendimiento de biodiesel	76

# CAPÍTULO 1

# R E S U M E N

## 1. Resumen

En el presente trabajo se evaluó la actividad catalítica de diferentes sólidos de carácter básico como materiales mesoporosos impregnados con CaO, hidróxidos, óxidos y alcóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, en la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol. Esta reacción fue seleccionada porque es la de mayor importancia en la producción de biodiesel como combustible alternativo.

Se encontró que el catalizador más activo dentro del grupo de sólidos evaluados fue el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ , el cual tuvo un desempeño comparable con el mostrado por el catalizador homogéneo de referencia (KOH), utilizado en la mayoría de los procesos comerciales de producción de biodiesel en la actualidad. Lo anterior concuerda plenamente con la teoría de las bases de Lewis, la cual indica que los metóxidos de los metales alcalino-térreos son más básicos que sus óxidos e hidróxidos. Este resultado indicó que el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  representa una alternativa viable como catalizador heterogéneo en la reacción de transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel a nivel comercial, dadas las ventajas y mejoras que ofrece al proceso de producción de biodiesel por su naturaleza heterogénea.

Finalmente se realizó un diseño factorial de experimentos  $2^3$ , en el cual se asignaron dos niveles, uno máximo y uno mínimo, a tres factores principales del sistema, que fueron la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), el tiempo de reacción (h) y la cantidad utilizada de catalizador (g). El análisis estadístico se realizó con la finalidad de conocer la magnitud y significancia estadística de los efectos de dichos factores así como de sus interacciones en el rendimiento de biodiesel del producto obtenido. Todos los factores estudiados (tiempo, cantidad de catalizador y temperatura) resultaron ser significativos estadísticamente, delegando en importancia a los efectos de las interacciones dobles de los mismos.

## CAPÍTULO 2

# I N T R O D U C C I Ó N

## 2. Introducción

### 2.1 Generalidades

Actualmente la sociedad afronta dos grandes problemas, el primero de ellos es un desabasto de combustibles debido a la disminución de reservas de hidrocarburos fósiles, y el segundo, el deterioro ambiental producido, en gran medida, por los gases de combustión de combustibles fósiles emitidos durante las últimas décadas.

Ante tal panorama los esfuerzos de muchos equipos de investigación alrededor del mundo se han encaminado hacia la búsqueda de combustibles alternativos, que por un lado logren satisfacer la demanda de combustibles, y por el otro sean más amigables con el medio ambiente. De esta búsqueda ha resultado un biocombustible alternativo al del diesel del petróleo que es ya una realidad para afrontar los retos descritos anteriormente, el biodiesel.

El biodiesel es un combustible que puede obtenerse a partir de aceites vegetales, grasas animales, o aceites y grasas recicladas de cocina. Dado que el aceite vegetal utilizado se obtiene de las semillas de plantas que aprovechan la energía solar y el aire, además de que su proceso de obtención se puede llevar a cabo de manera repetida, se considera que el biodiesel proviene de fuentes renovables.

Hablando técnicamente, el biodiesel es una mezcla de ésteres alquilados provenientes de ácidos grasos (triglicéridos) presentes en los aceites o grasas. Los triglicéridos en su forma original no pueden ser usados como combustible debido a su alta viscosidad, formación de incrustaciones, etc. Para producir el biodiesel a partir de esta materia prima es necesario obtener derivados compatibles con los motores existentes. La mejor opción es utilizar los ésteres de los alcoholes ligeros (principalmente metanol o etanol), producidos a partir de los aceites vegetales. Esto debido a que tiene un alto valor energético, no contiene azufre, es biodegradable, y no requiere realizar modificación alguna al motor.

Existen varios métodos para la obtención del biodiesel, el más común es mediante la reacción de transesterificación, en presencia de un catalizador. Esta reacción es reversible y está limitada por el equilibrio; por ello, para obtener los ésteres deseados hay que desplazar el equilibrio eliminando los productos por destilación y/o usando un exceso de alcohol ligero.

La reacción de transesterificación puede ser catalizada tanto por catalizadores ácidos como básicos, usando un proceso catalítico homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores más utilizados en las plantas actuales son los hidróxidos de sodio y potasio debido a su gran actividad, condiciones moderadas de reacción necesarias y precio. La reacción corresponde a una catálisis homogénea alcalina. Sin embargo, este tipo de proceso tiene varias debilidades susceptibles de mejora, como la formación de jabones debido a la neutralización de ácidos grasos libres en el aceite que dificultan la separación del biodiesel y los productos secundarios de la reacción (como la glicerina), la imposibilidad de recuperación del catalizador, utilización de ácidos para el neutralizado del agua alcalina de desecho, entre otras. Lo anterior incrementa el costo de producción del biodiesel además de llevar a otros problemas ambientales.

Con el objetivo de minimizar los problemas o debilidades del proceso homogéneo se están desarrollando nuevos procesos con catalizadores heterogéneos. Estos catalizadores pueden simplificar en gran medida el post-tratamiento de los productos (separación y purificación), pueden ser fácilmente separados del sistema y ser reutilizados posteriormente, además de no producir jabones en la neutralización de los ácidos grasos libres o la saponificación de los triglicéridos.

El desempeño de los catalizadores heterogéneos aún no es favorable si se les compara con los catalizadores alcalinos homogéneos utilizados de manera comercial. Sin embargo, la búsqueda de acortar la diferencia entre ambos desempeños es hoy sujeto de investigación y motivo del presente trabajo.

## 2.2 La situación del biodiesel en México.

Al día de hoy, PEMEX reporta tener reservas comprobadas para mantener la producción promedio diaria del año 2008 aproximadamente 11 años más.

En México el uso de energía y combustibles alternativos está muy por debajo de países con economías semejantes como Brasil. A pesar de ser un país fértil, el sector agrícola ha caído en los últimos años a un abismo de incompetencia, corrupción y emigración sin precedentes.

Por ello el biodiesel representa una gran alternativa para México, como un agente promotor del sector agrícola que ayude a su crecimiento, además de ser una opción de combustible alternativo para afrontar la escases de combustibles fósiles por venir. El presidente Felipe Calderón H. ha señalado la acción de su gobierno en la inversión de 875 millones de pesos en la producción de biodiesel como combustible alternativo.

La producción de biodiesel a escala comercial puede ser factible en México en el mediano plazo si se realizan acciones integrales que deben incluir aspectos técnicos, económicos y medioambientales, de concertación con el sector agrario y agroindustrial así como un esfuerzo importante en investigación y desarrollo tecnológico.

De hecho, un programa nacional de biodiesel debería basarse en un esquema diverso e integrado regionalmente tanto en aspectos de la demanda y procesamiento –utilizando plantas de distintas capacidades- como en la oferta de cultivos. En todos los casos el énfasis de un programa de biodiesel es la creación de valor agregado y empleo en México. Para esto se recomienda que la producción y procesamiento de este combustible se haga con tecnología diseñada y construida localmente. La transferencia de tecnología en áreas específicas es importante, pero debe evitarse la importación directa de las plantas.



## CAPÍTULO 3

# A N T E C E D E N T E S

### 3. Antecedentes

#### 3.1 Biodiesel

##### 3.1.1 Ventajas de biodiesel en comparación con el diesel del petróleo.

Un siglo atrás Rudolf Diesel probó aceites vegetales como combustibles para su motor. Con los precios bajos del petróleo en aquel entonces se prefirió refinar las fracciones adecuadas de crudo que sirvieran como combustible. Así combustibles diesel fósiles e ingenierías Diesel caminaron de la mano. En los años 1930`s y 1940`s aceites vegetales fueron utilizados como combustibles para ingeniería Diesel de vez en cuando, pero solo en casos de emergencia.

Recientemente, a causa del incremento del precio del petróleo crudo, los recursos limitados de hidrocarburos fósiles y los problemas ambientales resultado del uso de dichos combustibles, muchos equipos de investigación alrededor del mundo se han encaminado hacia la búsqueda de combustibles alternativos, que por un lado logren satisfacer la demanda de combustibles, y por el otro sean más amigables con el medio ambiente. De esta búsqueda ha resultado un biocombustible alternativo, el biodiesel, que es ya una realidad para afrontar los retos descritos anteriormente y se produce a partir de aceites vegetales y grasas animales.

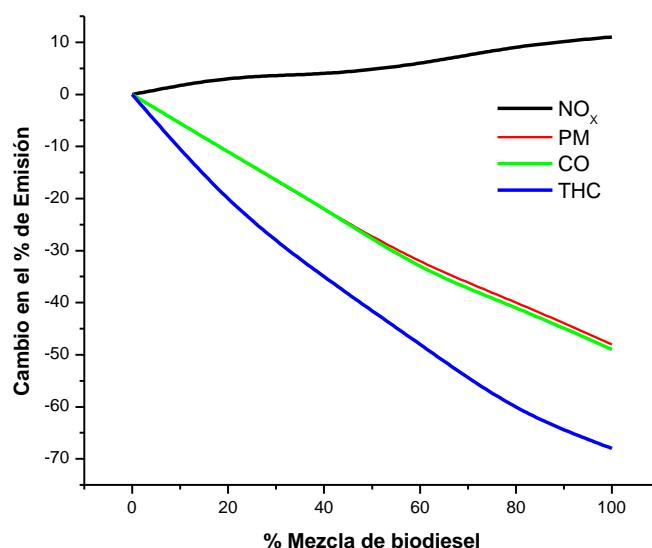
El biodiesel, con respecto al diesel fósil, tiene varias ventajas, entre las más importantes las siguientes [1,2]:

- Proviene de fuentes renovables.
- Incentiva al sector agrícola.
- Sus emisiones de combustión son más amigables con el medio ambiente.
- Presenta una gran lubricidad que extiende la vida útil del motor.
- No es tóxico y es biodegradable.

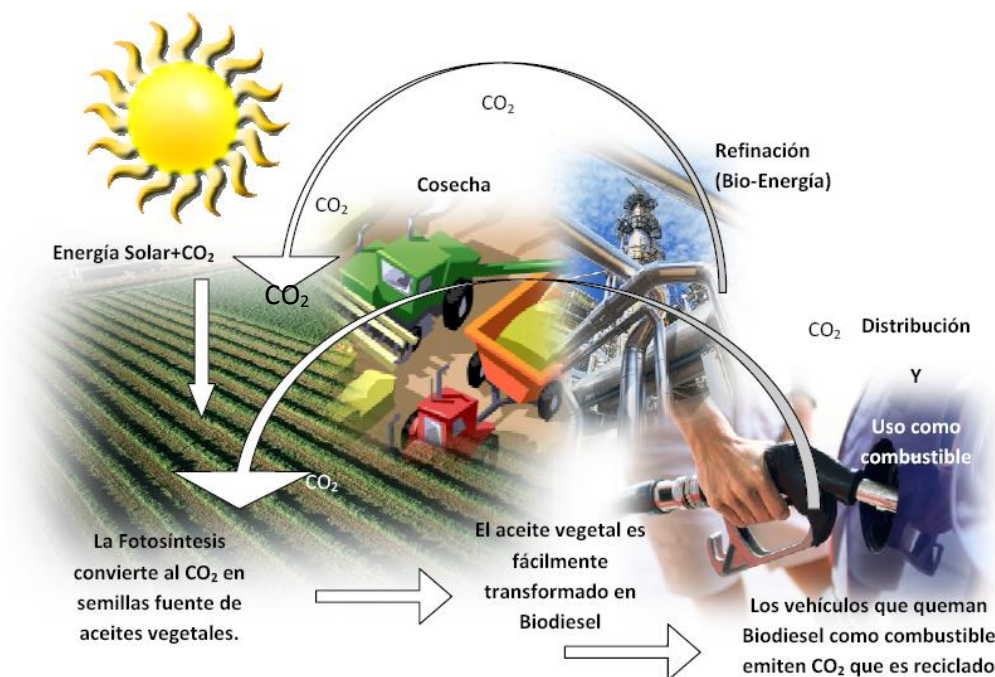
Las mejoras en las emisiones de gases de combustión de biodiesel son incuestionables, dado que:

- No contiene compuestos azufrados o aromáticos en sus emisiones (ya que no están presentes en la composición del aceite vegetal o grasas animales de los cuales proviene el biodiesel).
- Reduce las emisiones de CO (monóxido de carbono).
- Reduce las partículas de materia emitidas (PM).
- Reduce los hidrocarburos totales sin quemar (THC).

Los niveles de emisión de CO<sub>2</sub> pueden ser prácticamente las mismas que aquellas obtenidas con el diesel fósil, figura 3.1. Sin embargo, dado su carácter renovable por cultivo de fuentes vegetales que provocan una reducción en el CO<sub>2</sub> ambiental se le puede considerar al biodiesel como un combustible mucho más amigable con el ambiente que el diesel fósil [2], figura 3.2. El dióxido de carbono que se emite al utilizar el biodiesel participa en el ciclo de carbono y es reutilizable.



**Figura 3.1.** Cambio de las emisiones en gases de combustión de NO<sub>x</sub>, PM, CO y THC por utilización de biodiesel, [3].



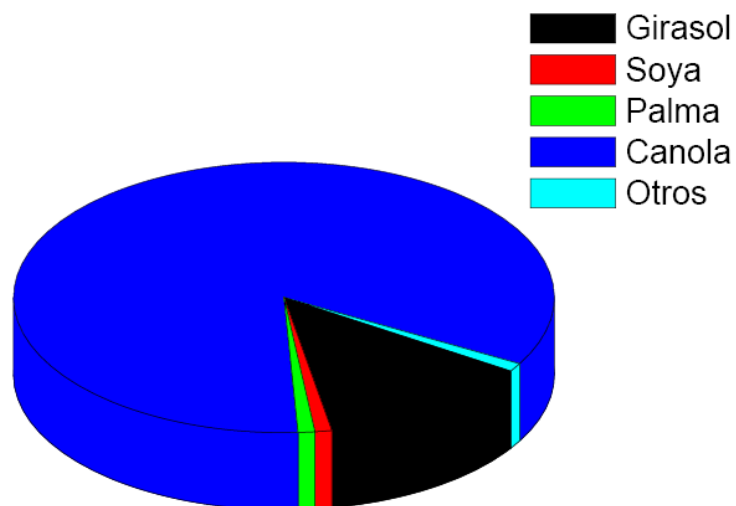
**Figura 3.2.** *Ciclo del Carbono en la utilización de biodiesel como combustible alternativo [3].*

### 3.1.2 Materias primas para la obtención de biodiesel.

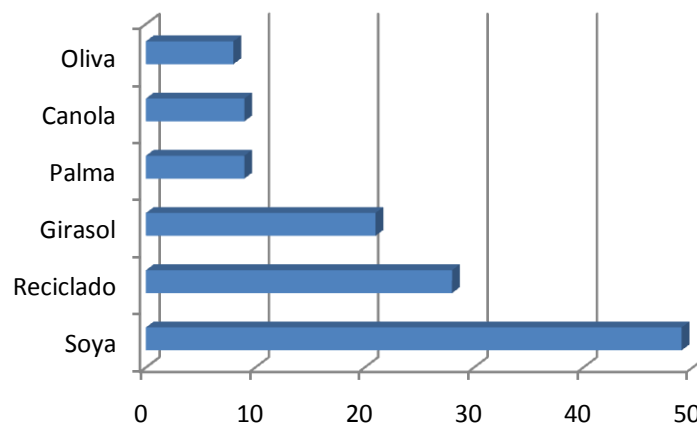
Hay muchas fuentes posibles de aceites vegetales. Las más comunes son las semillas de soya y girasol, el coco, la palma, entre muchas otras. En realidad la decisión de qué materia prima utilizar está relacionada primordialmente con la viabilidad de cultivo en la región (país), el costo de producción y la posibilidad de producción a gran escala. En la figura 3.3 se pueden observar las principales materias primas utilizadas en la actualidad para la producción del biodiesel.

Por otra parte, en la figura 3.4 se muestran las materias primas utilizadas en un número relativo de publicaciones realizadas sobre la producción de biodiesel, donde se puede observar que las más comunes son el aceite de soya y el aceite reciclado.

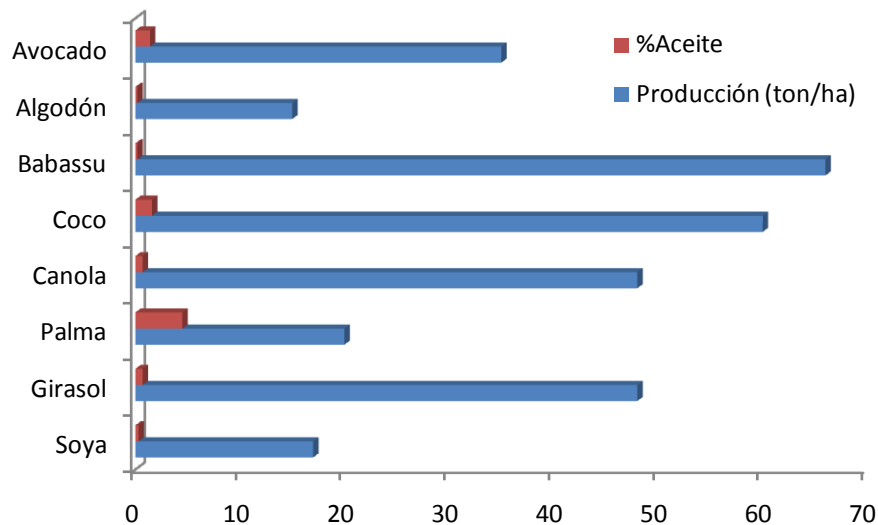
También es necesario considerar el porcentaje de aceite en la planta y la producción de aceite por hectárea. En la figura 3.5 podemos observar dichos porcentajes de aceite en cada tipo de planta así como su producción por hectárea, [2].



**Figura 3.3.** Principales materias primas empleadas en la producción de biodiesel en la actualidad [3].



**Figura 3.4.** Número relativo de publicaciones donde se usan diferentes tipos de aceite vegetal para la producción de biodiesel [2].

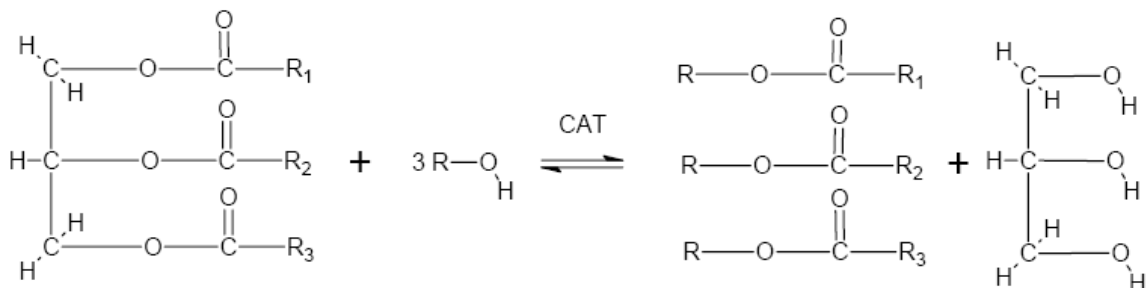


**Figura 3.5.** Producción de aceite por hectárea y contenido de aceite (%) en semillas [2].

México es un país con vasto territorio agrícola que puede ser utilizado para producir semillas de las cuales se extraiga el aceite fuente de biodiesel. Esta sería una gran medida para incentivar al sector agrícola del país que durante los últimos años ha estado sumergido en graves problemas de corrupción y emigración que han detenido su desarrollo.

### 3.2 Transesterificación

Actualmente existen varios métodos para la obtención del biodiesel, el más común es mediante la reacción de transesterificación en presencia de un catalizador. Esta reacción es reversible y está limitada por el equilibrio. Para obtener los ésteres deseados hay que desplazar el equilibrio eliminando los productos por destilación y/o usando un exceso de alcohol ligero. Se puede observar a continuación el esquema de la reacción de transesterificación.



**Esquema 3.1.** *Reacción de transesterificación [1].*

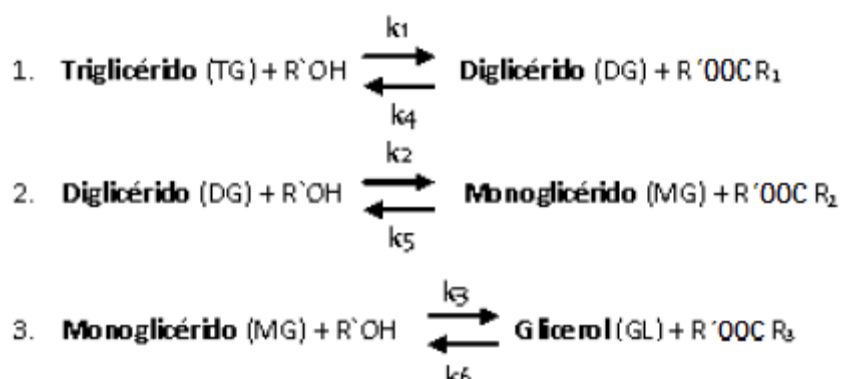
Para la transesterificación por catálisis alcalina es necesario que en los triglicéridos y el alcohol no se encuentre presencia de agua [1], dado que el agua provoca que la reacción tienda parcialmente hacia una saponificación, lo que produce jabón. El jabón disminuye la producción de ésteres deseados y dificulta la separación de la mezcla de ésteres (biodiesel) y el glicerol (glicerina), así como el agua de lavado.

Niveles bajos en ácidos grasos libres en los triglicéridos son también requeridos para la transesterificación alcalina, de otra manera se prefiere el uso de catálisis ácida. Los triglicéridos pueden ser purificados con una esterificación previa, en presencia de un catalizador ácido, y entonces ser utilizados en la reacción de transesterificación por catálisis alcalina.

Después de la transesterificación de los triglicéridos, los productos son una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, catalizador, bi y monoglicéridos resultantes de la reacción parcial de transesterificación. Obtener una mezcla de ésteres puros no es fácil, dado que podemos encontrar impurezas en dicha mezcla, algunos de ellos como los monoglicéridos provocan turbidez en la mezcla de ésteres.

El producto secundario que se obtiene, el glicerol, necesita ser recuperado dado su valor como químico industrial. Este se puede recuperar por decantación o centrifugación, dada su inmiscibilidad en la fase orgánica correspondiente al biodiesel [1].

El mecanismo de la reacción de transesterificación de un triglicérido consiste en una serie de reacciones reversibles consecutivas, como se muestra en el esquema 3.2.



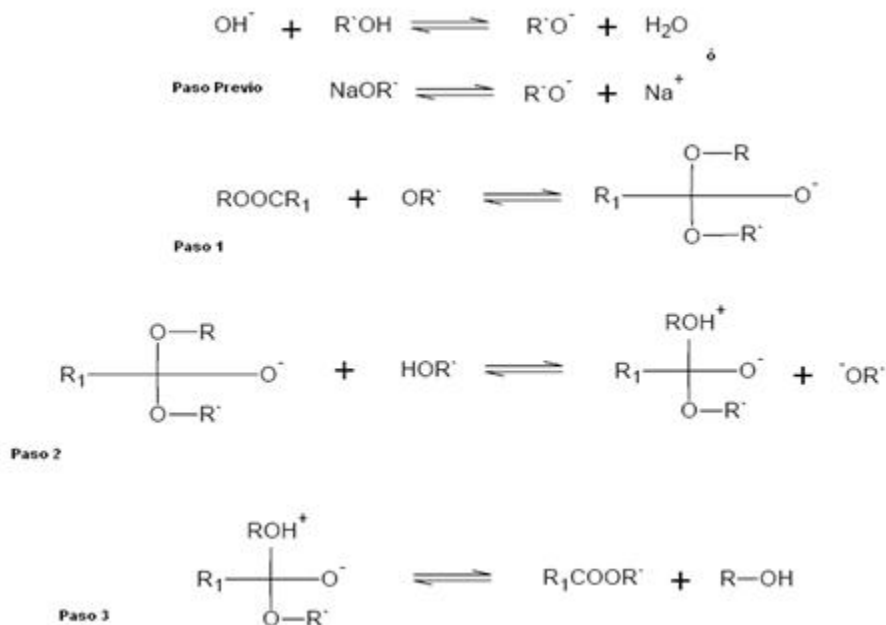
**Esquema 3.2.** *Mecanismo de la reacción de transesterificación [1].*

El triglicérido es convertido paso a paso en diglicérido, monoglicérido y finalmente en glicerol.

El mecanismo de reacción para la reacción de transesterificación catalizada por álcali fue formulado por Eckey en 1956 [1] y contiene en tres pasos.

El primer paso es el ataque del anión del alcohol (ión metoxi) hacia el átomo de carbón del carbonilo de la molécula del triglicérido para formar un intermediario tetraédrico. En el segundo paso éste intermediario reacciona con el alcohol (metanol) para regenerar el ión alcoxi del alcohol (ión metoxi). En el último paso, un rearrreglo en el intermediario tetraédrico resulta en la formación de un éster y el diglicérido, (ROH) (esquema 3.3).





**Esquema 3.3.** Mecanismo de la reacción de transesterificación alcalina.

Algunas de las variables más importantes a considerar dentro de las condiciones de la reacción de transesterificación son las siguientes [1, 4, 5]:

- **Relación molar [Alcohol : Aceite]**

Una de las variables más importantes que afecta la producción de ésteres mediante la reacción de transesterificación es la relación molar alcohol: triglicéridos. La relación estequiométrica requiere 3 moles de alcohol y un mol de triglicérido para producir 3 moles de éster del ácido graso y un mol de glicerol. Sin embargo, la relación molar utilizada está asociada en gran medida con el tipo de catálisis. Por ejemplo, una transesterificación ácida requiere una relación de 30:1 de butanol:aceite de soya, mientras que una catálisis alcalina requiere solo una relación de 6:1 para alcanzar la misma producción de ésteres en el tiempo de reacción dado. Altas relaciones molares resultan en mayores conversiones de ésteres en menor tiempo [1].

- **Tiempo de reacción**

El índice de conversión se incrementa con el tiempo de reacción. De manera general la reacción transcurre lentamente durante los segundos iniciales a causa de la dispersión del alcohol ligero utilizado en la mezcla reaccionante. Después de lograr dicha dispersión la reacción se lleva a cabo de manera muy rápida alcanzando conversiones mayores al 80% en el primer tercio del tiempo de reacción, en el caso de usar KOH como catalizador homogéneo [1].

- **Temperatura de reacción**

La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas, dependiendo de la naturaleza del aceite utilizado y del catalizador empleado. En algunos casos la transesterificación puede proceder a temperaturas entre 20° y 35°C y en otros de 45° a 60°C o temperaturas mayores de hasta 140°C.

- **Catalizador**

Los catalizadores empleados en la reacción de transesterificación para obtención de biodiesel pueden ser clasificados de la siguiente manera:

1. Básicos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de sodio, etc.).
2. Ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, entre otros).
3. Enzimas

De manera general, la reacción de transesterificación por catálisis básica es mucho más rápida que la catálisis ácida. En el caso de que los triglicéridos (aceite) tengan altos contenidos de ácidos grasos libres y agua se prefiere utilizar catálisis ácida para evitar la saponificación de los ácidos grasos libres [1].

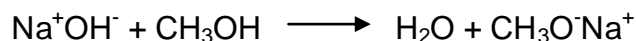
### 3.3 Catálisis en la producción de biodiesel

Como ya se ha mencionado, la reacción de transesterificación puede llevarse a cabo por catálisis ácida o básica, en procesos homogéneos o heterogéneos. En el presente capítulo se realiza una breve descripción de los últimos trabajos realizados sobre el tema para entender más a fondo los tipos de catálisis, sus características, así como también sus debilidades y ventajas frente a la otra.

#### 3.3.1 Catálisis Homogénea

Se puede encontrar variedad de artículos en la literatura donde se empleen catalizadores homogéneos convencionales (hidróxidos de Na o K) en la reacción de transesterificación de triglicéridos para la obtención de biodiesel.

Cuando un catalizador básico homogéneo, como NaOH, KOH, etc., se mezclan con el alcohol, el verdadero catalizador formado es el grupo alcóxido:



El cual ataca al átomo del carbón carbonilo de la molécula del triglicérido, un mecanismo similar opera en el caso de catalizadores básicos heterogéneos.

La reacción de transesterificación de triglicéridos por catálisis homogénea alcalina de manera general es rápida y se pueden alcanzar altas conversiones a temperaturas entre los 40° y 65°C. Además los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los catalizadores ácidos. Los procesos alcalinos son catalizados generalmente por alcóxidos de sodio, hidróxidos de sodio y potasio, así como carbonatos de sodio y potasio, aunque el alcóxido es más caro que los hidróxidos metálicos.

La formación de jabones puede ser evitada utilizando catalizadores ácidos, tales como el ácido sulfúrico, clorhídrico, entre otros, que son preferidos en la mayoría de los casos. Los ácidos sirven como catalizadores en la esterificación de los ácidos grasos libres que producen ésteres, incrementando así la producción de biodiesel. Sin embargo, la transesterificación con catálisis ácida es mucho más

lenta que la catalizada empleando álcalis y también necesita condiciones de reacción como de presión y temperatura más extremas.

Hay pocos trabajos acerca del desarrollo de nuevos catalizadores para procesos homogéneos. Sin embargo, dentro de los últimos trabajos se encuentra un estudio de 1995, donde se reporta la actividad y eficiencia de la guanidina y ocho guanidinas cíclicas y acíclicas sustituidas, en la transesterificación de aceite de canola. Los mejores resultados mostraron que con tan solo 1% mol de TBD se alcanza una conversión de más del 90% en la producción de metilésteres después de 1 h de reacción [2].

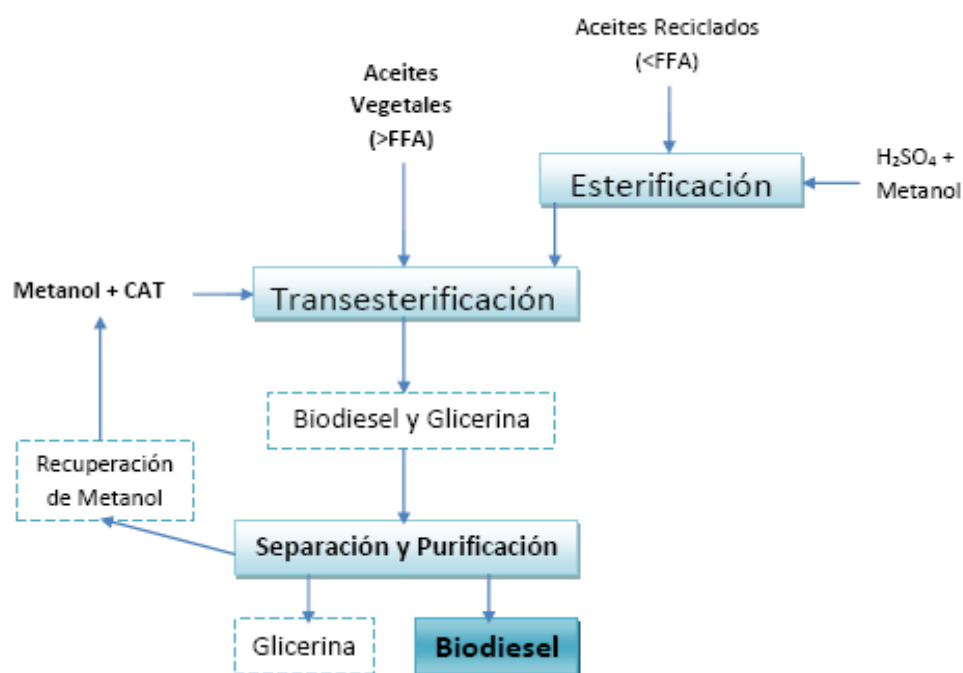
En 2003 complejos metálicos del tipo  $M(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , donde  $M=\text{Sn, Zn, Pb y Hg}$ , fueron empleados en la metanólisis de aceite de soya en un sistema homogéneo. Los complejos de Sn y Zn mostraron muy buena actividad para esta reacción con producciones arriba del 90 y 40%, respectivamente, con un tiempo de reacción de 3 h, utilizando una relación molar de 400:100:1 (metanol:aceite:catalizador), sin que se observara la formación de emulsiones [2].

Aunque con la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales utilizando catalizadores alcalinos convencionales se obtienen altos niveles de conversión de los triglicéridos produciendo sus correspondientes metilésteres en tiempos cortos, este tipo de reacción tiene varios inconvenientes:

1. Su desempeño es negativamente afectado por la humedad ó presencia de agua en los triglicéridos (aceite) o en el alcohol.
2. La presencia de ácidos grasos libres en el aceite lleva a la formación de jabones. En este caso la separación y purificación de los productos se dificulta en gran medida, lo cual incrementa considerablemente los costos de producción del biodiesel volviéndolo un combustible no viable o competitivo económicamente comparándolo con el diesel fósil.
3. Imposibilidad de recuperación del catalizador.

4. Necesidad de ácidos para la neutralización de los desechos que también incrementa los costos de producción y puede generar otros problemas ambientales.

El proceso convencional de producción de biodiesel por catálisis alcalina homogénea se representa en el esquema 3.4.



**Esquema 3.4.** El esquema del *proceso convencional de obtención de biodiesel por catálisis homogénea alcalina*.

Con el objetivo de minimizar los problemas de los procesos homogéneos, se han realizado investigaciones donde se emplean catalizadores heterogéneos en la alcoholólisis de triglicéridos con la finalidad de sustituir a los catalizadores convencionales.

### 3.3.2 Catálisis heterogénea

Con el objetivo de minimizar los problemas presentes en los procesos homogéneos se han realizado intentos de desarrollar y utilizar sistemas de transesterificación con catalizadores heterogéneos.

Entre los catalizadores heterogéneos reportados en la literatura para la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel se encuentran diferentes sólidos que de manera general muestran las siguientes ventajas:

1. Facilitan en gran medida el post tratamiento de los productos, separación y purificación.
2. Al final de la reacción pueden ser reutilizados.
3. No producen jabones por la neutralización de los ácidos grasos libres o la saponificación de los triglicéridos.

Los catalizadores heterogéneos utilizados en la reacción de transesterificación de triglicéridos se pueden separar en catalizadores básicos y ácidos.

#### 3.3.2.1 Catalizadores heterogéneos básicos

Uno de los más recientes trabajos sobre catalizadores heterogéneos básicos fue realizado por Gryglewicz [6] quien investigó la posibilidad de utilizar hidróxidos, óxidos y alcóxidos de metales alcalinotérreos en la reacción de transesterificación de aceite de canola a la temperatura de reflujo del metanol. Se encontró que el hidróxido de sodio fue el más activo, el hidróxido de bario fue poco menos activo y el metóxido de calcio mostró una actividad media. La velocidad de reacción fue menor cuando se utilizó CaO en polvo como catalizador, mientras que el MgO y el Ca(OH)<sub>2</sub> no mostraron actividad catalítica.

La tabla 3.1 reporta algunos de los datos obtenidos por Gryglewicz para el desempeño mostrado por el CaO como catalizador.

**Tabla 3.1.** Producción de ésteres (FAME) usando CaO como catalizador con un tiempo de reacción de 15 min, [16].

Aceite	T (°C)	RM metanol:aceite	Concentración de Cat. (%w/w)	Conversión (%)
Canola	≈68	4.5:1	0.8	10
Girasol	192	41.1:1	3.0	50

La conversión a biodiesel obtenido en presencia de CaO como catalizador aumenta con incremento en la temperatura y la relación molar (metanol:aceite). También se reportan mejoras en el desempeño del CaO como catalizador usando nanocristales del mismo (área superficial específica de 90 m<sup>2</sup>/g), alcanzando el 100% de conversión con aceite de soya a temperatura ambiental (≈25°C) con un tiempo de reacción de 12 h, mientras que la conversión obtenida con CaO comercial (área superficial específica de 1 m<sup>2</sup>/g) es de solo 2%.

Por otro lado López Granados y col. [8] estudiaron la actividad del CaO activado como catalizador en la transesterificación de triglicéridos con metanol y encontraron que los sitios activos de la superficie del CaO se contaminaron por el contacto con el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O presentes en la atmósfera. Dado lo anterior, una forma para incrementar la actividad catalítica del CaO como catalizador en la reacción es calcinarlo a 700°C inmediatamente antes de usarlo, para eliminar las especies contaminantes de la superficie

La tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos por Mazzochia y col. [9], utilizando Ba(OH)<sub>2</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub> como catalizadores heterogéneos para la reacción de transesterificación de aceite de canola y soya. En este trabajo fue observado que el Ba(OH)<sub>2</sub> no es un catalizador completamente heterogéneo, de hecho, cuando los productos obtenidos después de la reacción aún no son lavados varias veces con agua destilada, el biodiesel y la glicerina contienen un 0.06% y 0.25% de bario disuelto, respectivamente.

**Tabla 3.2.** Comparación del desempeño mostrado por el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  en la reacción de transesterificación de aceites vegetales. *Mazochia* [9].

Aceite	Catalizador	T (°C)	RM metanol:aceite	t (min)	Concentración del Cat. (%w/w)	Conversión (%)
Canola	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	≈68	9:1	15	0.5	97-98
Soya	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	100	6:1	20	2.0	81

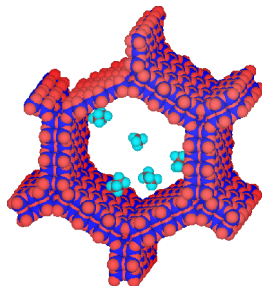
También se ha estudiado al  $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{g-Al}_2\text{O}_3$  como catalizadores en la transesterificación de aceite de soya con metanol utilizando al hexano como co-solvente. Los mejores resultados obtenidos (conversión >90%) fueron después de 2 h con una relación molar de 9:1 a 60°C.

Monteiro y Cruz [10], estudiaron la transesterificación del aceite de soya empleando óxidos mixtos como catalizadores. Las reacciones se llevaron a cabo a 70°C y 8 h, los catalizadores estudiados fueron los siguientes,  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{KOH}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3(10\%)\text{-MCM-41}$ ,  $\text{MgO}(10\%)\text{-MCM-41}$ ,  $\text{BaO}(10\%)\text{-MCM-41}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ . Los mejores resultados se obtuvieron con  $\text{La}_2\text{O}_3(10\%)\text{-MCM-41}$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ , alcanzando conversiones de 81%, 76% y 67%, respectivamente.

Monteiro y Cruz [10] obtuvieron resultados interesantes al utilizar catalizadores con el soporte meso-estructurado del tipo MCM-41, por ejemplo  $\text{La}_2\text{O}_3(10\%)\text{-MCM-41}$ , en la transesterificación de aceites vegetales.

Estos materiales surgieron a principios de los 90's, su estructura porosa hexagonal, como se observa en la figura 3.6, está definida por la formación de micelas de las moléculas de un surfactante [16] las cuales sirven como plantillas para su formación.





**Figura 3.6.** *Arreglo hexagonal tubular uniforme de los materiales MCM-41.*

Las ventajas de utilizar estos materiales radica principalmente es sus propiedades texturales enlistadas a continuación:

- Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro.
- Los valores de área específica van desde los 700 hasta los 1200 m<sup>2</sup>/g, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de la síntesis.
- El material MCM-41 se ha probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicable en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Entre otro soportes mesoporosos ordenados del interés potencial para la producción de biodiesel se puede mencionar materiales SBA-15, los cuales tienen mayor estabilidad térmica e hidrotérmica en comparación con MCM-41.

Otros catalizadores básicos soportados han sido reportados en diferentes trabajos, sodio o potasio, impregnados en un soporte (normalmente alúmina) utilizando diferentes precursores y siendo tratados a altas temperaturas de calcinación (entre los 500 y 600°C). Los catalizadores probados mostraron buena actividad catalítica a bajas temperaturas de reacción (tabla 3.3), pero no hay datos reportados acerca de su posible disolución (catálisis homogénea) en la mezcla reaccionante y de su estabilidad química y mecánica.

**Tabla 3.3.** Comportamiento de catalizadores de Na y K soportados en alumina.

Aceite	Catalizador	RM metanol:aceite	T (h)	Cat. Cons. (%w/w)	Conversión (%)
Soya	Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9:1	1	2.0	75
Trioleina	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25:1	1	6.0	94
Soya	KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15:1	4	6.5	64
Soya	KF/ZnO	15:1	4	3.0	80

### 3.3.2.2. Catalizadores heterogéneos ácidos

Los catalizadores heterogéneos ácidos pueden ayudar en el procesamiento de materias primas de baja calidad, con altos contenidos de ácidos grasos libres (FFA), y por tanto de bajo costo. El uso de estas materias primas podría disminuir el costo total de producción de biodiesel, dada su capacidad para participar simultáneamente en la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) y la transesterificación de los triglicéridos.

A la fecha se ha investigado poco sobre catalizadores sólidos ácidos para la reacción de transesterificación. La mayoría de trabajos se han enfocado a la investigación de la aplicación de catalizadores sólidos ácidos para la reacción de esterificación, estos últimos revisados últimamente por Lotero y col. [17, 18].

Lopez y col. [19] probaron la actividad de varios catalizadores ácidos en la transesterificación de triacetin con metanol a 60°C obteniendo la siguiente cadena de actividad: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > Amberlyst-15 > zirconia sulfatada (ZS) > Nafion NR50 > zirconia con tungsteno (ZW) > ácido fosfórico soportado (SPA) > zeolita β > ETS-10 (H), [16].

La baja actividad presentada por la zeolita β es debida a sus limitaciones en la difusión, dados los tamaños de sus poros y los de la molécula de triacetin. En el caso de la zeolita ETS-10, la actividad es menor dada la baja fuerza de sus sitios ácidos.

El Amberlyst-15 y las zirconias (ZS, ZW), exhibieron decrecimientos en los grados de conversión, del 40%, 67% y 44%, respectivamente, después de 5 ciclos de reutilización en la reacción, con un tiempo de reacción de 2 h. Esta desactivación del catalizador se debió principalmente a la obstrucción de los sitios por los productos intermediarios adsorbidos. La actividad catalítica del Nafion NR50 se incrementó después del primer ciclo de reacción, debido a una posible expansión de la cadena polimérica, y posteriormente se mantuvo estable [19].

Hoy en día la tecnología utilizada en la producción industrial de biodiesel se basa en la transesterificación de aceites vegetales refinados con metanol en presencia de catalizadores homogéneos básicos. Sin embargo, los problemas relacionados con la utilización de esta tecnología (principalmente la purificación de los productos) han estimulado a la búsqueda de nuevos catalizadores sólidos para la producción de biodiesel. Uno de los retos más grandes es encontrar un catalizador heterogéneo cuya actividad sea comparable a la de los catalizadores homogéneos (KOH, NaOH). Muchos de los catalizadores estudiados en la actualidad y referidos en este capítulo muestran ser buenos candidatos para el desarrollo de un proceso industrial heterogéneo para la producción de biodiesel. Sin embargo, el mejor catalizador debe poseer muchas cualidades: resistir la desactivación o envenenamiento por el agua, tener la estabilidad química y mecánica, no disolverse en la mezcla reaccionante, mostrar una buena actividad aún a temperaturas bajas y tener alta selectividad.

## CAPÍTULO 4

**H  
I  
P  
Ó  
T  
E  
S  
I  
S  
Y**

**O  
B  
J  
E  
T  
I  
V  
O  
S**

## 4. Hipótesis y Objetivos

### 4.1 Hipótesis

Materiales sólidos de carácter básico como hidróxidos, óxidos, etóxidos y metóxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos como Na, K, Ca, Ba, Mg así como materiales mesoporosos impregnados con este compuesto pueden funcionar como catalizadores de la reacción de transesterificación y por lo tanto pueden ser aplicados en la producción de biodiesel. Adicionalmente al realizar un diseño de experimentos factorial  $2^3$  se lograrán encontrar las mejores condiciones para el sistema.

### 4.2 Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es:

- Evaluar una serie de materiales sólidos con características acido-básicas adecuadas para ser utilizados como catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir biodiesel y encontrar las mejores condiciones para la reacción mediante un diseño factorial  $2^3$ .

Para cumplir con este objetivo principal se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar materiales sólidos que contienen en su composición cationes de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc.
- Evaluar los materiales sintetizados como catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite vegetal (de soya) con metanol.
- Determinar las condiciones óptimas de reacción (temperatura, tiempo, cantidad empleada) para el catalizador más promisorio.
- Realizar la comparación de los catalizadores heterogéneos sintetizados con su análogo homogéneo convencional, KOH.

## CAPÍTULO 5

**D  
E  
S  
A  
R  
R  
O  
L  
L  
O  
  
E  
X  
P  
E  
R  
I  
M  
E  
N  
T  
A  
L**

## 5. Desarrollo Experimental

### 5.1 Síntesis de soportes

- **Síntesis del soporte tipo MCM-41**

Se sintetizó el material tipo MCM-41 utilizado como soporte para catalizador, con una relación  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  aproximada de 13:1. Para ello se preparó solución del surfactante, en un vaso de precipitados de 100 mL, se disolvieron 8.25 g de bromuro de cetiltrimetilamonio en 25 ml de agua desionizada. El surfactante se adicionó lentamente con agitación magnética constante hasta obtener una solución blanca (en un tiempo alrededor de 1 h), (vaso 1).

Se preparó una solución de NaOH, para ello en un vaso de precipitados de 10 mL se disolvieron 0.988 g de NaOH en 3mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , con agitación magnética constante (200 rpm) (vaso 2). Ya que se obtuvo la solución de NaOH se pesaron 1.26 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en un vaso de precipitados de 10 mL y se adicionaron lentamente a la solución preparada con NaOH, con agitación constante y ligero calentamiento hasta disolver todo y obtener una solución clara y homogénea, (vaso 3).

La solución obtenida en el paso anterior se depositó en un vaso de precipitados de 60 mL, se adicionaron 27.8 g de TEAOH, con agitación constante y ligero calentamiento hasta lograr su homogeneidad, se dejó enfriar unos minutos (vaso 4).

Posteriormente, en un vaso de teflón de 1 L se colocaron 27.8 g de LUDOX, se agitó a aproximadamente 600 rpm (vaso 5). La solución del vaso 4 se adicionó al vaso de teflón con LUDOX, se incremento la agitación a 1000 rpm durante 5 minutos para homogenizar. Se utilizó una parrilla marca Corning™ modelo PC-320™, (vaso 6).

A esta mezcla se adicionó la solución del surfactante del vaso 1 al vaso 6, se agitó a 500 rpm, durante 5 minutos.

Posteriormente la solución contenida en la vaso de Teflón se colocó en la autoclave marca Parr™ y se dejó reaccionar por 24 h, con agitación moderada y temperatura de 104 ° C. El sólido formado se filtró en un matraz Kitasato y se lavó con agua desionizada y etanol.

El sólido húmedo se dejó secar a 100 ° C durante 24 h en un horno marca Felisa™ para eliminar la humedad.

Por último el sólido se calcinó para eliminar la parte orgánica (tensoactivo), para ello se colocó el sólido en cápsulas de porcelana, la calcinación se realizó en una mufla marca Vulcan™ modelo 3-550™ a 600 ° C, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min por 22 h. Terminado el tiempo de calcinación el sólido se pesó.

La síntesis del SBA-15 se realizó conforme a la metodología descrita por Zhao y col. [20], utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice y Pluronic P-123 como agente director de la estructura.

- **Síntesis del soporte tipo SBA-15**

Se disolvieron 4 g de Pluronic P-123 en 30 mL de agua destilada, y 120 mL de HCl 2 M manteniendo la solución con una agitación vigorosa. Cuando el Pluronic P-123 se disolvió completamente la solución se colocó en la autoclave se ajustó la temperatura a 35°C con agitación vigorosa y se adicionaron 8.5g de TEOS (98% de pureza, Aldrich). La solución se dejó a 35°C por 20 h en la autoclave cerrada con agitación moderada. Posteriormente se aumentó la temperatura a 80°C durante 48 h sin agitación.

El sólido obtenido se filtró al vacío, se lavó con 250 mL de agua destilada y se dejó secar al vacío. Finalmente se calcinó a 550°C por 6 h.



## 5.2 Catalizadores evaluados

Primeramente se prepararon los catalizadores soportados en materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15. Ambos materiales fueron modificados por la impregnación de CaO al 10% en peso por el método de impregnación incipiente de  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Los cálculos correspondientes se muestran en el apéndice 10.1. Finalmente el catalizador se secó por 24 h a  $100^\circ\text{C}$  y después se calcinó por 4 h a  $600^\circ\text{C}$  en una mufla marca Vulcan™ modelo 3-550™.

Ambos catalizadores (CaO 10% MCM-41 y CaO 10% SBA-15) fueron activados por tratamiento térmico (ATT) por 2 h a  $500^\circ\text{C}$  y también fueron tratados 1 h con metanol anhidro antes de ser utilizados en la reacción. Así finalmente se evaluaron 3 diferentes catalizadores sólidos utilizando soportes mesoporosos, NaMCM-41, CaO 10% MCM-41 y CaO 10% SBA-15.

Se evaluó también hidróxido de bario ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  98% A.C.S reagent Sigma-Aldrich No. Cat. 217573-100G), utilizado de manera directa, es decir, sin activación previa.

Se evaluaron 3 óxidos de metales alcalino-térreos, MgO 98%, A.C.S. reagent Sigma-Aldrich No. Cat. 243388-25G, con activación por tratamiento térmico (ATT), calcinado por 2 h a  $500^\circ\text{C}$ , BaO 99.99% metals basis, Sigma-Aldrich No. Cat. 554847-25G, con activación por tratamiento térmico (ATT), calcinado por 2h a  $500^\circ\text{C}$  y CaO 99.9% metals basis, reagent plus, Sigma-Aldrich No. Cat. 208159-100G, con activación por tratamiento térmico (ATT), también calcinado por 2 h a  $700^\circ\text{C}$ .

Por otra parte se evaluaron dos alcóxidos, el etóxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ) 98%, Sigma-Aldrich No. Cat. 29184-6 y el métoxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ) 97%, Sigma-Aldrich No. Cat. 445568-10G.

Las condiciones de temperatura y tiempo de reacción de cada reacción se muestran en la tabla 5.1. En general las reacciones se llevaron a temperaturas menores de los 100°C. El tiempo de reacción fue inferior a las 10 h.

También en la tabla 5.1 se encuentran agrupados los grupos de catalizadores evaluados (homogéneo, materiales mesoporosos, hidróxidos, óxidos y alcóxidos) para una mejor identificación de los mismos y de las correspondientes condiciones de reacción a las que fueron evaluados.

**Tabla 5.1.** *Evaluación de la actividad catalítica.*

Catalizador		Activación ATT	ATT	MeOH	Condiciones de Reacción		
Tipo	Cantidad (g)	T <sub>calc</sub> (°C)	t <sub>calc</sub> (h)	t <sub>MeOH</sub> (h)	T (°C)	t (h)	RM metanol:aceite
KOH	<b>0.9</b>				<b>60</b>	<b>1</b>	<b>06:1</b>
Na MCM-41	<b>10.0</b>				<b>140</b>	<b>24</b>	<b>14.5:1</b>
CaO 10% MCM-41	<b>0.9</b>	<b>500</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>60</b>	<b>6</b>	<b>13:1</b>
CaO 10% SBA-15	<b>0.9</b>	<b>500</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>60</b>	<b>6</b>	<b>13:1</b>
Ba(OH) <sub>2</sub>	<b>1.0</b>				<b>60</b>	<b>6</b>	<b>13:1</b>
MgO <sub>ATT</sub>	<b>1.1</b>	<b>500</b>	<b>2</b>		<b>60</b>	<b>6</b>	<b>13:1</b>
BaO <sub>ATT</sub>	<b>1.5</b>	<b>500</b>	<b>2</b>		<b>60</b>	<b>6</b>	<b>13:1</b>
CaO <sub>ATT</sub>	<b>1.0</b>	<b>700</b>	<b>2</b>		<b>60</b>	<b>2</b>	<b>13:1</b>
Mg(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<b>1.0</b>				<b>60</b>	<b>2</b>	<b>13:1</b>
Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>1.0</b>				<b>60</b>	<b>2</b>	<b>13:1</b>
Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>1.0</b>				<b>60</b>	<b>1</b>	<b>13:1</b>
Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>1.0</b>				<b>20</b>	<b>6</b>	<b>13:1</b>

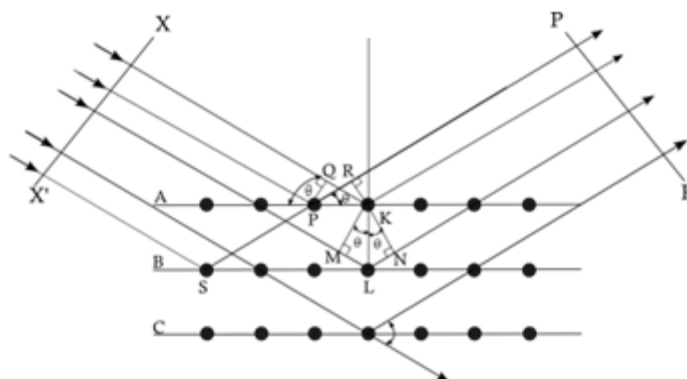
### 5.3 Caracterización de los soportes sintetizados

#### 5.3.1 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En el presente trabajo el método de DRX se utilizó para confirmar el arreglo ordenado hexagonal de mesoporos regulares en los soportes mesoporosos MCM-41 y SBA-15 [22, 23, 24]. Algunos aspectos teóricos del fenómeno de DRX se describen a continuación.

La figura 5.2 esquematiza un corte transversal en un cristal, y muestra un haz de rayos X, de longitud de onda  $\lambda$ , que incide con un ángulo  $\theta$  sobre el cristal. La

mayoría de los fotones del haz de rayos X atraviesa este plano sin sufrir ningún cambio de dirección, pero una pequeña fracción de los mismos choca con los electrones de los átomos que constituyen este plano, por lo que son dispersados.



**Figura 5.1.** Representación de la ley de Bragg.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\theta$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg, con la cual se pueden calcular las distancias interplanares de los cristales haciendo medidas de difracción:

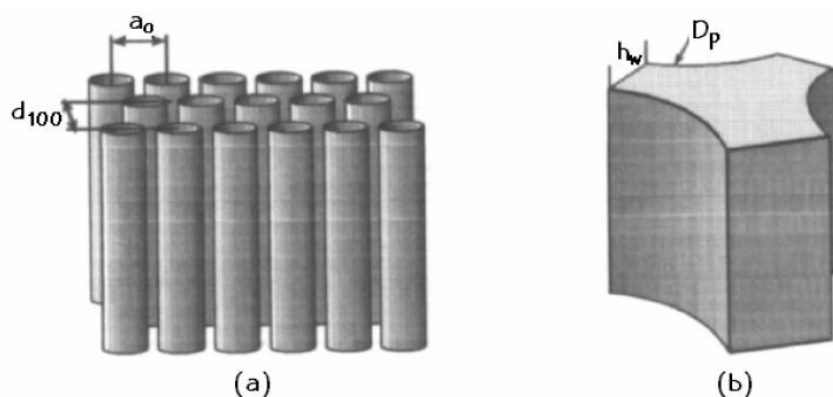
$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \dots (1)$$

Donde:

- $n$  es un número entero
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Cuando consideramos la difracción de los rayos X monocromáticos y paralelos en estructuras ordenadas, existen diferencias de camino óptico. Esto sucede por dispersión y no por alguna interacción entre los rayos X y los átomos de las estructuras.

Fenelov y col. [20] desarrollaron un método para definir las características geométricas de los sistemas mesoporosos a partir de la información obtenida por DRX de ángulos bajos y fisisorción de  $N_2$ . Este tratamiento matemático, que se utilizó para obtener los valores de espesor de pared de los soportes y catalizadores desarrollados en este trabajo, se describe a continuación. La estructura de un sistema mesoporoso con arreglo hexagonal se muestra en la figura 5.3.



**Figura 5.2.** (a) Representación esquemática de una fase mesoporosa hexagonal y (b) del espesor de pared ( $h_w$ ).

La mesofase está constituida por partículas irregulares conocidas como “bloques mesoporosos”. La estructura interna de los bloques se construye a partir de un arreglo ordenado de poros cilíndricos y es caracterizada por DRX de ángulos bajos mediante los valores de  $d_{100}$  y  $a_0$ , donde  $a_0 = 2 d_{100}/\sqrt{3}$  es el parámetro de celda. Como el parámetro de celda es igual a la distancia entre los centros de dos mesoporos contiguos con un diámetro  $D_p$ , se puede establecer la siguiente relación:

$$a_0 = D_p + h_w \dots (2)$$

y reorganizando:

$$h_w = a_0 - D_p \dots (3)$$

donde  $h_w$  es el espesor de pared.

Los análisis de DRX de ángulos bajos fueron realizados en un equipo Bruker D8 Advance a 40 kV y 30 mA con una rejilla del detector de divergencia de 0.002 mm y un barrido de 1.0° a 10° en la escala 2θ. Se empleó una radiación de CuKα ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) con una rejilla de divergencia y de convergencia de 1mm.

### 5.3.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

La técnica de microscopía electrónica de barrido esencialmente consiste en hacer incidir un haz de electrones en la muestra. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que pueden ser altamente localizadas directamente en el área bajo el haz y se usan para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla, la cual es altamente amplificada y usada como un vistazo a la imagen del microscopio tradicional pero con mayor profundidad de campo. Esa técnica proporciona información acerca de la naturaleza de la muestra; la morfología del material y un análisis químico, el cual se puede obtener en forma global como mapa de distribución o composición de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal. En el presente trabajo se caracterizó el catalizador NaMCM-41 sintetizado para conocer su composición química [22, 23, 24, 25].

El microscopio de barrido utilizado fue modelo JEOL 5900 LV con análisis químico realizado con el equipo OXFORD ISIS.

### 5.3.3 Fisorción de N<sub>2</sub>

La fisorción de nitrógeno es la técnica de caracterización que se empleó para obtener información acerca de las propiedades texturales de los soportes catalíticos y de los catalizadores. Las principales propiedades texturales de los soportes y catalizadores son el área específica, el diámetro de poro y el volumen total de poros. Para determinar estas propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics [22, 23, 24, 25].

La técnica utilizada para la obtención de estas características comprende dos etapas:

1. La desgasificación de las muestras.
2. La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N<sub>2</sub>.

- **Determinación del área específica**

El área es una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico y está dada por m<sup>2</sup> por unidad de masa de catalizador.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física (fisorción) de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido al equilibrio en el punto de ebullición normal (-195.8°C) de N<sub>2</sub> líquido en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido. La interpretación de los resultados experimentales se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores.

Brunauer, Emmett y Teller enfocaron su atención en el proceso equilibrio de moléculas entre la fase gas y la película adsorbida, de acuerdo con el modelo propuesto por Langmuir en 1916. Langmuir veía la superficie del sólido como una arreglo de sitios de adsorción, cada sitio capaz de adsorber una molécula. Él postuló que cuando una molécula de la fase gas golpea un sitio de adsorción vacío, se adsorbe así, se mantiene un periodo de tiempo (tiempo medio de permanencia) y después se re-evapora. Langmuir enfocó su atención a los casos donde la adsorción fue restringida a una monocapa. Brunauer, Emmett y Teller se refirieron a la posibilidad de que el mecanismo evaporación-condensación pudiera aplicarse a la segunda, tercera y demás capas.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller extendieron el mecanismo de Langmuir para las capas moleculares adicionales.

La ecuación para la isoterma BET es la siguiente:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{C V_m P_0} \dots (4)$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (adsorbato).

P<sub>0</sub> = Presión de saturación del gas adsorbido.

V<sub>a</sub> = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

V<sub>m</sub> = Volumen del gas adsorbido que corresponde a la formación de una monocapa completa.

C = Constante de la ecuación BET que es igual a K<sub>1</sub>/K.

Siendo:

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas ↔ nitrógeno líquido).

$K_1$  = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa ( $V_m$ ), ésta se determina trazando la ecuación (1);  $(P/P_0)/V_a (1 - P/P_0)$  en función de  $P/P_0$ . Para la región lineal de la ecuación de BET, generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo de 0.05 a 0.3.

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen (intercepción)  $I$ , junto con la pendiente de la línea recta,  $m$ , obteniéndose dos ecuaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} \dots (5)$$

$$m = \frac{C - 1}{V_m C} \dots (6)$$

De donde se puede calcular el valor de  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{I + m} \dots (7)$$

El valor de  $V_m$  se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la siguiente ecuación:

$$S(m^2/g) = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \dots (8)$$

Donde:

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/molécula).

$N_a$  = Número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

$V_m$  = Volumen de una monocapa completa de  $N_2$  (STP) (mL/g).

$V$  = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol).



Sustituyendo el valor de  $\sigma$  para el nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$ , calculado por la ecuación (7), la ecuación anterior se reduce a:

$$S(m^2/g) = \frac{4.35}{1 + m} \dots (9)$$

- **Volumen total de poros**

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de  $N_2$  líquido adsorbido sobre la muestra a presión cercana de saturación, cuando  $P/P_0=0.998$ . Esta determinación es importante ya que los procesos catalíticos dependen en gran medida de las propiedades porosas de los soportes.

- **Distribución de volumen de poros**

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) y es muy importante en la catálisis heterogénea debido a que las reacciones catalíticas ocurren en el interior de los poros del catalizador.

Este modelo supone que los poros son cilíndricos y que el adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

En el método BJH los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud pero de diámetros diferentes. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio  $r_c$  de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio  $r_c$  no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor ( $\delta$ ), y el

espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre ( $r$ ), el cual es igual a:

$$r[\text{Å}] = r_c - \delta \dots (10)$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta[\text{Å}] = - \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\rho\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \dots (11)$$

$\tau$  = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg cm<sup>2</sup>).

$\omega$  = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm<sup>3</sup>/mol).

$\alpha$  = Ángulo de contacto.

$T$  = Temperatura (77.2 K).

$R$  = Constante universal de los gases (8.314x10<sup>7</sup> erg/(mol K)).

El radio de cilindro verdadero  $r_c$  es igual a:

$$r_c = \delta[\text{Å}] + \frac{2\tau\omega\cos\alpha}{RT\rho\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \dots (12)$$

Halsey encontró una relación empírica para determinar el espesor  $\delta$ .

$$\delta[\text{Å}] = 3.54 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \dots (13)$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula con la ecuación:

$$D_p = 2r_c \dots (14)$$

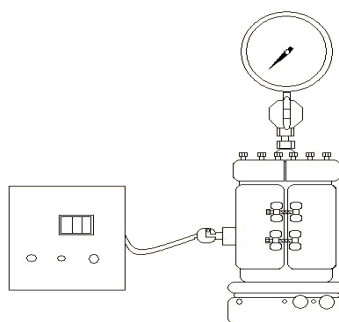
La gráfica de  $dV/d\log D_p$  en función del diámetro de poro ( $D_p$ ), proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

#### 5.4 Evaluación de la actividad catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes marca Parr™ de 1L, figura 5.1. Con el objeto de asegurar que ninguna variable afectara a la respuesta de salida se mantuvieron constantes las siguientes variables a lo largo de la experimentación:

1. Todos los experimentos se realizaron en el mismo reactor utilizando un vaso interior de teflón.
2. Misma velocidad de agitación, fijada en 200 rpm para todas las corridas.
3. Se utilizó el mismo agitador magnético para todas las corridas para evitar efectos de mezclado al interior del reactor.
4. En todas las pruebas se utilizó la misma cantidad de aceite de soya (80 mL).

Primero se realizó una prueba con el catalizador homogéneo KOH y posteriormente se llevaron a cabo las reacciones de evaluación de los diferentes grupos de catalizadores heterogéneos. El procedimiento experimental general para todas ellas y particularidades se describen a continuación.



**Figura 5.3.** Reactor autoclave marca Parr™.

Los reactivos utilizados en todas las reacciones de evaluación de los diferentes catalizadores heterogéneos fueron:

1. Aceite de Soya, marca Nutrioli, grado comercial.
2. Metanol anhidro, 99.8% Aldrich No. Cat. 322415-1L.

El procedimiento se describe detalladamente a continuación:

1. Iniciar el calentamiento del reactor si la temperatura de trabajo es mayor a la ambiental, sin cerrarlo.
2. Medir en probeta de 100 mL marca pyrex 80 mL de aceite de soya y agregarla al reactor en calentamiento para que el aceite alcance la temperatura deseada en la reacción e iniciar agitación a la velocidad fijada de 200 rpm.
3. Cuando la temperatura deseada se haya alcanzado dentro del reactor, medir en probeta de 50 mL marca pyrex la cantidad de metanol necesaria de acuerdo a la relación molar [metanol:aceite] requerida y adicionar el catalizador, agitar para dispersar el catalizador y agregar rápidamente dicha mezcla [alcohol-catalizador] al reactor.
4. Inmediatamente cerrar el reactor para evitar pérdidas de metanol y comenzar la toma del tiempo de reacción.
5. Transcurrido el tiempo correspondiente a cada prueba enfriar el reactor rápidamente en una cubeta de hielo si se trabajo a temperatura superior a la ambiental.
6. Ya frio el reactor, abrirlo y sacar el vaso de teflón de la base del reactor y filtrar para recuperar el catalizador y agitador de la mezcla reaccionante. Posteriormente la fase líquida filtrada se deposita en un embudo de separación.
7. Después de un tiempo corto se han formado dos fases en el embudo. Una de ellas es la fase acuosa en la cual se encuentra principalmente la

glicerina formada, la mayor parte del alcohol que restó y parte de lo que queda de catalizador. La otra fase es la fase orgánica que contiene principalmente la mezcla de ésteres que conforman el biodiesel y aceite remanente.

8. Se separa la fase acuosa y se mide su volumen.
9. Se lava la fase orgánica con agua destilada, con el propósito de eliminar los restos del catalizador y metanol que no ha reaccionado; se agita suavemente y se dejan separar las fases. El lavado se realiza varias veces hasta alcanzar pH de la fase acuosa de 7.
10. Como resultado del lavado del biodiesel este contiene pequeñas gotas de agua en suspensión (por ello es muy probable que muestre turbiedad) que deben ser eliminadas, dado que por normas internacionales el biodiesel puede contener hasta 1500 ppm de agua en suspensión [26]. Para eliminar el agua se agrega malla molecular 4A la cual adsorbe el agua contenida en el biodiesel.
11. Se guarda el biodiesel obtenido finalmente en un frasco cerrado para su caracterización posterior.

## 5.5 Caracterización del biodiesel obtenido

### 5.5.1 Viscosidad

La viscosidad es característica de todos los fluidos que muestra la resistencia que tienen al flujo, puede medirse a través de viscosímetros y sus unidades en el SI son  $[\text{Pa}\cdot\text{s}] = [\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ .

La viscosidad cinemática designada como  $\nu$ , resulta ser igual al cociente del coeficiente de viscosidad dinámica entre la densidad  $\nu = \mu/\rho$ . Las unidades de la viscosidad cinemática son, en el SI:  $[\nu] = [\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$  y en el sistema cegesimal es el Stoke (St).

De acuerdo a la norma ASTM D6752-02, la viscosidad es uno de los criterios más importantes del biodiesel, dado que para su uso en motores diesel actuales, sin realizar cambios significativos a los mismos, es necesario que posea la viscosidad entre 3.5 – 5.0 cSt a 40°C.

Por ello al biodiesel obtenido se le determinó su viscosidad cinemática, de acuerdo a los procedimientos de la norma ASTM D 445-01, [28].

El dispositivo empleado para la determinación de la viscosidad se muestra en la figura 5.5. De manera general la determinación consta en medir el tiempo que tarda la muestra en recorrer una distancia calibrada dentro de un viscosímetro tipo Cannon-Fenske, a una temperatura constante dada, (40°C) establecida en la norma ASTM correspondiente. El tiempo obtenido es multiplicado por la constante del viscosímetro, proporcionada por el fabricante, que arroja el valor de la viscosidad cinemática (cSt) de la muestra de biodiesel.



**Figura 5.4.** *Viscosímetro capilar tipo Cannon-Fenske usado para la determinación de viscosidad del biodiesel.*

### 5.5.2 Espectroscopia de IR

Para conocer la composición de las muestras de biodiesel obtenidas de la evaluación de la actividad catalítica se empleó el método de espectroscopia IR [29].

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transmisiones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible y de rayos X. La absorción de radiación en infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existan pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento bipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación.

Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

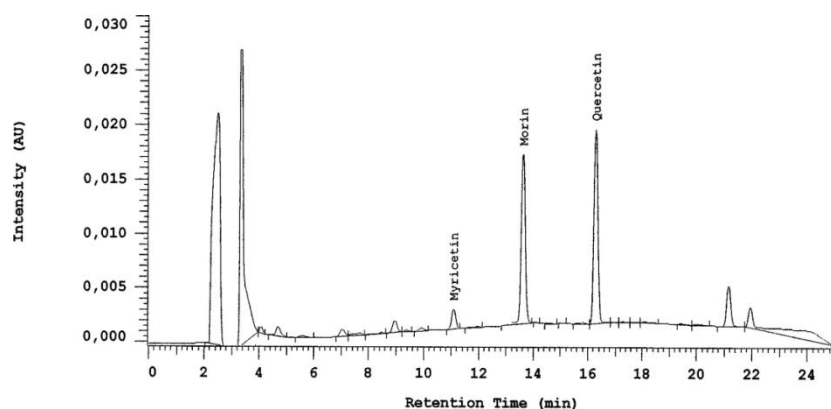
Las pruebas de espectroscopia de IR se realizaron en un espectrómetro de FT-IR marca Varian<sup>TM</sup>. Modelo 640 IR.

### 5.5.3 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases (GC) fue utilizada para determinar la composición del biodiesel obtenido [29].

La cromatografía de gases permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que muchas veces resulta imposible por otros métodos. Utiliza una fase móvil (gas) que desplaza a la muestra, esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre toda la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativamente y/o cuantitativamente.

Si un detector que responde a la concentración del soluto se coloca al final de la columna, y se registra su señal en función del tiempo (o del volumen de fase móvil añadido), se obtienen una serie de picos como se muestra en la figura 5.5.



**Figura 5.5.** *Cromatograma.*

La posición de los picos en el eje del tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra comparando con los estándares correspondientes.



Las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente.

Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC, con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud operando a las siguientes condiciones:

- Temperatura inicial de horno = 90 °C.
- Temperatura final del horno = 220 °C.
- Velocidad de calentamiento del horno = 20 °C/min.
- Temperatura del inyector = 180 °C.
- Temperatura del detector = 225 °C.
- Flujo de aire = 400 mL/min.
- Flujo de N<sub>2</sub> = 14 mL/min.
- Flujo de H<sub>2</sub> = 40 mL/min.
- Flujo de He = 1.0 mL/min.
- Presión de la columna = 150 kPa.

## 5.6 Diseño factorial de experimentos 2<sup>3</sup>

El diseño factorial de experimentos 2<sup>3</sup> se realizó con el propósito de evaluar el efecto que tienen las condiciones de reacción en el rendimiento del biodiesel obtenido, así como para encontrar los valores óptimos de las condiciones de transesterificación de aceite de soya, se llevó a cabo un diseño factorial 2<sup>3</sup>, con 2 niveles de prueba en cada una de las tres variables de entrada con una sola réplica [32]. Los factores evaluados fueron la temperatura (°C), el tiempo de reacción (h) y la cantidad de catalizador sólido empleado (g).

Los niveles de prueba para cada variable de entrada (máximo y mínimo) se enlistan en la tabla 5.2. Dichos niveles de prueba fueron seleccionados con base en la evaluación previa de actividad catalítica realizada anteriormente.

**Tabla 5.2.** Niveles de las variables de entrada (factores) para diseño factorial  $2^3$ .

Nivel	T(°C)	t(h)	Cat(g)
<b>Bajo</b>	40	1	0.5
<b>Alto</b>	60	6	1.0

De esta manera se obtienen 8 posibles combinaciones entre cada uno de los niveles prueba de cada una de las variables de entrada del diseño, con ellos se construyó la matriz del diseño factorial (tabla 5.3).

Una vez completado el diseño se corrieron aleatoriamente todas las posibles combinaciones que pueden formarse, utilizando el catalizador  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  que demostró tener mayor actividad catalítica dentro de la etapa de evaluación.

**Tabla 5.3.** Matriz de diseño factorial  $2^3$ .

	T(°C)	t(h)	C(g)	T(°C)	t(h)	C(g)	No. Exp.
<b>1</b>	40	1	0.5	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	40	1	1.0	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	40	6	1.0	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	60	1	0.5	<b>+1</b>	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	40	6	0.5	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>-1</b>	<b>23</b>
<b>6</b>	60	1	1.0	<b>+1</b>	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>31</b>
<b>7</b>	60	6	0.5	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>-1</b>	<b>26</b>
<b>8</b>	60	6	1.0	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>27</b>

## CAPÍTULO 6

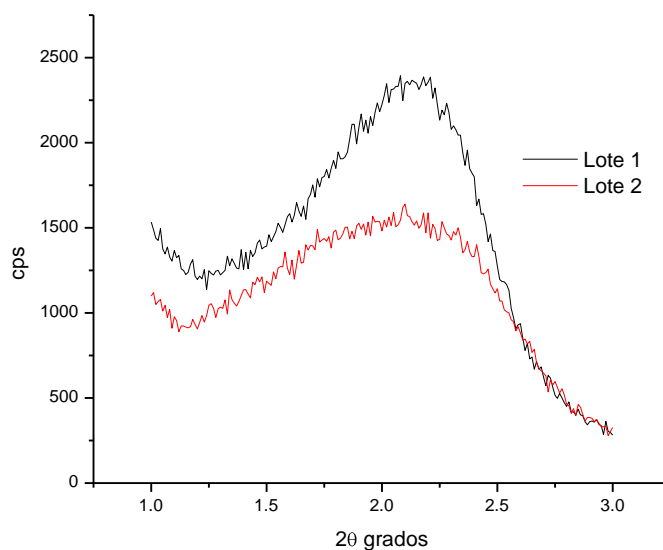
# R E S U L T A D O S

## 6. Resultados

### 6.1 Caracterización de los catalizadores evaluados

- **Difracción de rayos X**

Los dos lotes de la muestra sintetizada de NaMCM-41, fueron caracterizados por difracción de rayos X de ángulos bajos, con la finalidad de confirmar la formación del arreglo hexagonal de los mesoporos [11,13]. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la figura 6.1.



**Figura 6.1.** Difractograma de DRX de ángulos bajos del catalizador NaMCM-41,

**Tabla 6.1.** Valores de la señal para DRX.

Material	$2\theta$	$d_{100}$	$A_0$
MCM-41 <sub>L1 y L2</sub>	2.4	0.01	1.5406

Este resultado indica que la estructura del sistema de poros en el catalizador es del tipo MCM-41. En el difractograma aparece el pico de difracción característico de un arreglo hexagonal de mesoporos, ubicado alrededor de los  $2.4^\circ 2\theta$ .

- **Microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)**

Los resultados obtenidos de la caracterización del catalizador NaMCM-41 por la técnica de microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX), se muestra en la tabla 6.2.

**Tabla 6.2.** Composición química del catalizador sintetizado, NaMCM-41.

Elemento	% Peso prom		% mol prom	
	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2
Na	0.98	1.25	0.86	1.09
Al	3.29	3.15	2.44	2.34
Si	43.22	43.18	30.87	30.84
O	52.51	52.43	65.83	65.73
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00	100.00

Este método se utilizó para determinar la composición del catalizador sintetizado y de esta manera conocer si se cumple la relación molar Si/Al teórica de 13:1, así como conocer el contenido de Na en el catalizador. Se observa que la cantidad de Na presente en el catalizador sintetizado es relativamente baja, alrededor de 1% en peso en promedio. Además se confirma la relación molar Si/Al de 13:1 de la síntesis del soporte.

- **Fisorción de N<sub>2</sub>**

Las características texturales de los soportes mesoporosos y de los catalizadores preparados con ellos determinadas por la técnica de fisorción de N<sub>2</sub> se presentan en la tabla 6.3. Así mismo, se presentan los resultados obtenidos para una muestra de CaO sin soportar.

**Tabla 6.3.** *Propiedades texturales determinadas por fisorción de N<sub>2</sub>.*

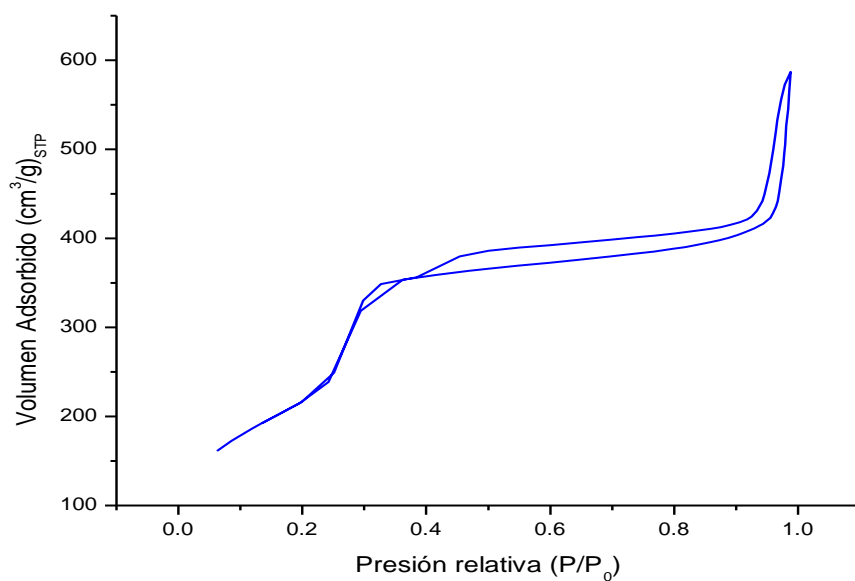
Muestra	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [Å]
NaMCM-41 (prom)	758	0.82	26
CaO/MCM-41	563	0.58	21
SBA-15 L <sub>1</sub>	544	1.03	84
CaO/SBA-15	345	0.68	63
CaO	4	0.04	837

De manera general, ambos tipos de soporte sintetizado (MCM-41 y SBA-15) presentan buenos valores de área específica (>500 m<sup>2</sup>/g), que son valores cercanos a los característicos de estos materiales. Los catalizadores preparados con los soportes mesoporosos (CaO/MCM-41 y CaO/SBA-15) presentan áreas específicas mucho mayores que la del CaO sólo (>125 veces).

La isoterma de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> en el material NaMCM-41 se muestra en la figura 6.2.

La ausencia de histéresis entre las isotermas de adsorción y desorción en el intervalo de presiones relativas 0.2 - 0.3 es una característica de los materiales tipo MCM-41 los cuales tienen poros cilíndricos de tamaño muy regular. De esta manera se confirma nuevamente una síntesis exitosa del material.

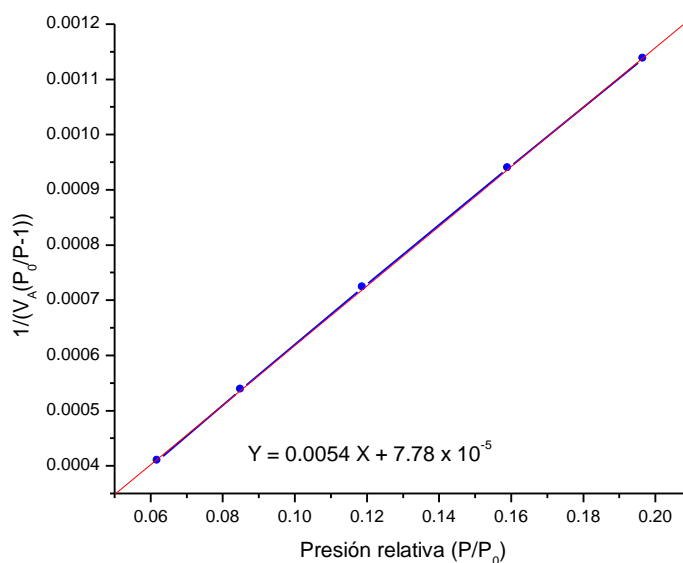
En la tabla 6.4 se observan los puntos utilizados para realizar la transformación lineal de la isoterma de BET (figura 6.3), de donde se obtiene el valor de área específica (S<sub>BET</sub>), reportado en la tabla 6.3.



**Figura 6.2.** *Isoterma de adsorción – desorción de  $N_2$  sobre el material MCM-41.*

**Tabla 6.4.** *Puntos utilizados para realizar la transformación lineal de la isoterma BET.*

Presión Relativa	$V_A$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sub>STP</sub>	Trans. BET $1/[V_A(P_0/P - 1)]$
0.0619	161.4057	0.000409
0.0851	172.7295	0.000538
0.1189	186.6205	0.000723
0.1592	201.5739	0.000939
0.1967	215.3722	0.001137



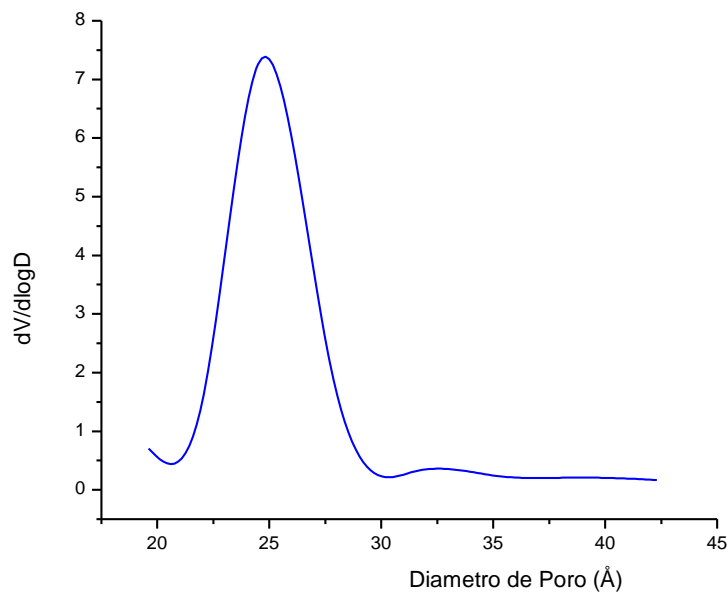
**Figura 6.3.** Gráfico de la forma lineal de la isoterma BET para el material NaMCM-41.

En la tabla 6.5 se muestran los datos utilizados para realizar el gráfico de distribución de volumen de poros para el catalizador tipo NaMCM-41 sintetizado. En la figura 6.5 se muestra el gráfico donde es posible observar que el máximo corresponde al diámetro de poro de 26 Å, valor que se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura [11].

**Tabla 6.5.** Datos utilizados para realizar el gráfico de distribución de volumen de poros por tamaño para el catalizador tipo NaMCM-41 sintetizado.

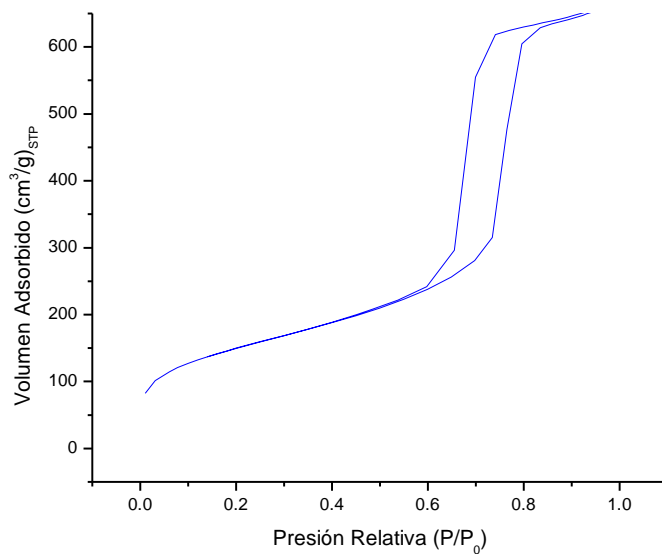
Diametro de poro (Å)	Promedio (Å)	Incremento Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	dV/dlogD
21.2 - 18.5	19.6	0.042	0.705
23.4 - 21.2	22.1	0.072	1.679
26.0 - 23.4	24.5	0.332	7.263
30 - 26	27.7	0.135	2.168
33.6 - 30	31.5	0.015	0.311
37.6 - 33.6	35.3	0.011	0.23
40.1 - 37.6	38.7	0.006	0.208
45.2 - 40.1	42.3	0.009	0.166





**Figura 6.4.** Distribución del volumen de poro del catalizador NaMCM-41.

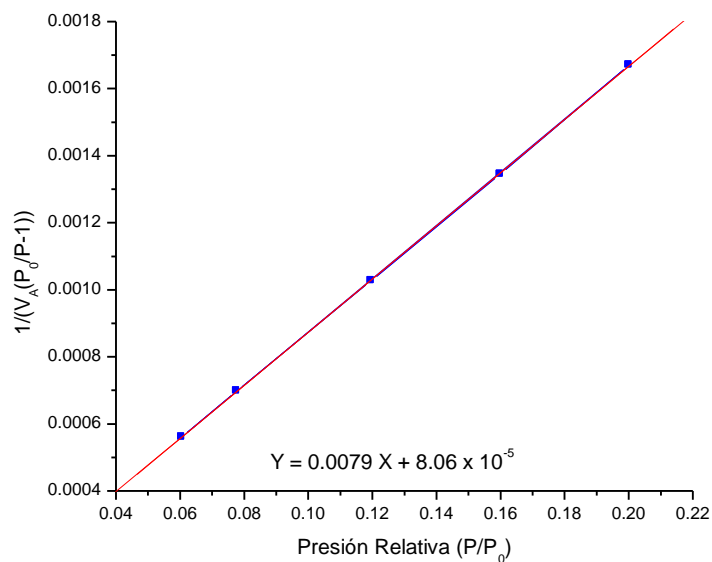
De la misma forma se muestran los datos del soporte SBA-15 sintetizado.



**Figura 6.5.** Isotherma de adsorción – desorción de  $N_2$  sobre el material SBA-15.

**Tabla 6.6.** Puntos utilizados para realizar la transformación lineal de la isoterma BET.

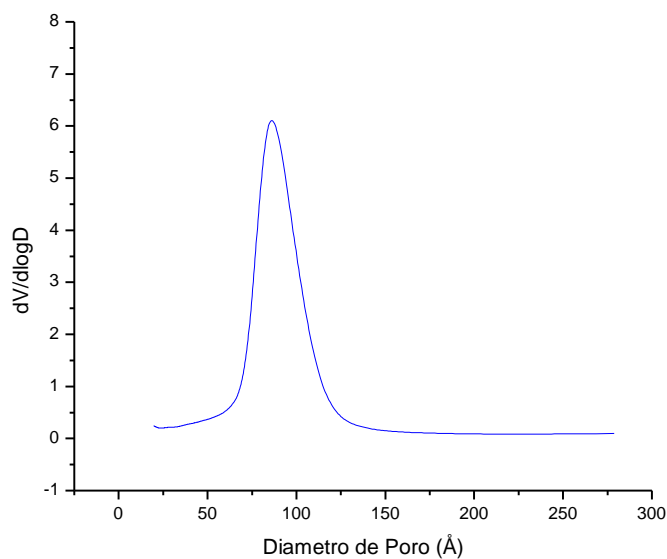
Presión Relativa	VA (cm <sup>3</sup> /g) <sub>STP</sub>	Trans. BET 1/[V <sub>A</sub> (P <sub>0</sub> /P - 1)]
0.0605	114.7729	0.000561
0.0777	120.7052	0.000698
0.1196	132.3329	0.001027
0.1599	141.4788	0.001345
0.2001	149.8226	0.00167
0.0605	114.7729	0.000561
0.0777	120.7052	0.000698
0.1196	132.3329	0.001027
0.1599	141.4788	0.001345
0.2001	149.8226	0.00167



**Figura 6.6.** Gráfico de la forma lineal de la isoterma BET para el material SBA-15.

**Tabla 6.7.** Datos utilizados para realizar el gráfico de distribución de volumen de poros por tamaño para soporte tipo SBA-15 sintetizado.

Diametro de poro (Å)	Promedio (Å)	Incremento Volumen Poro (cm <sup>3</sup> /g)	dV/dlogD
21.4 - 18.6	19.7	0.015	0.245
23.8 - 21.4	22.4	0.009	0.196
26.6 - 23.8	25.0	0.010	0.200
29.5 - 26.6	27.8	0.010	0.214
32.5 - 29.5	30.8	0.009	0.218
36.1 - 32.5	34.1	0.010	0.232
40.3 - 36.1	37.9	0.013	0.269
45.4 - 40.3	42.5	0.015	0.297
51.5 - 45.4	48.0	0.019	0.349
59.3 - 51.5	54.8	0.026	0.417
69.2 - 59.3	63.4	0.038	0.572
78.9 - 69.2	73.3	0.067	1.176
89.1 - 78.9	83.3	0.387	7.336
102.7 - 89.1	94.8	0.300	4.851
125.8 - 102.7	111.7	0.053	0.598
146.9 - 125.8	134.6	0.012	0.182
193 - 146.9	163.3	0.013	0.106
266.6 - 193	217.5	0.011	0.078
293.7 - 266.6	278.8	0.004	0.098



**Figura 6.7.** Distribución del volumen de poro del soporte SBA-15.

## 6.2. Caracterización del biodiesel obtenido

### Viscosidad

Los valores de viscosidad obtenidos para el biodiesel de las pruebas de evaluación de actividad catalítica, descritas en la tabla 5.1, se muestran a continuación.

**Tabla 6.8.** Valores de viscosidad cinemática del biodiesel obtenido en las pruebas de actividad catalítica. La viscosidad inicial del aceite de soya fue 29.68 cSt.

Tipo	Viscosidad (cSt)
KOH <sub>ref</sub>	<b>3.13</b>
Na MCM-41	12.77
CaO/MCM-41	19.00
CaO/SBA-15	18.14
Ba(OH) <sub>2</sub>	4.52
MgO <sub>ATT</sub>	26.92
BaO <sub>ATT</sub>	21.46
CaO <sub>ATT</sub>	4.31
Mg(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	22.73
Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>3.24</b>
Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.89
Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	14.85

La referencia (el catalizador homogéneo KOH) mostró un buen desempeño llevando a la reducción de viscosidad de 28.25 cSt a un valor final de 1.43 cSt. Se puede ver que del grupo de catalizadores soportados en materiales mesoporosos el Na MCM-41 logró una disminución de viscosidad del 55%, el Ba(OH)<sub>2</sub> del 89%, el grupo de óxidos tuvo comportamientos muy diferentes entre cada catalizador, tanto el MgO<sub>ATT</sub> como el BaO<sub>ATT</sub> por un lado mostraron una reducción del 5 y 24% respectivamente, relativamente bajo respecto al desempeño mostrado por el KOH. Sin embargo, el CaO<sub>ATT</sub> mostró una reducción de viscosidad del 90%, una

actividad catalítica similar a la del catalizador homogéneo, sin olvidar que este catalizador debe ser activado previo a la reacción.

Por último el grupo de alcóxidos presentó al igual que los óxidos comportamientos diferentes entre ellos. A las mismas condiciones de reacción (ver tabla 5.1) el  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  tuvo una reducción de viscosidad del 25% mientras que el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  presentó una reducción del 94%, un desempeño más cercano aún al KOH que el presentado por el  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$ .

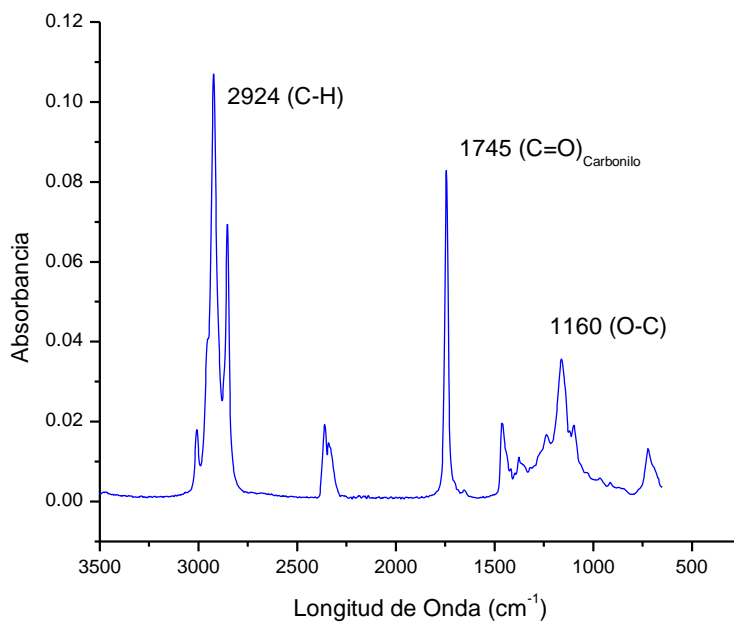
Dado que el catalizador con mayor actividad catalítica observada fue el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ , el cual presentó un desempeño catalítico similar al mostrado por el KOH, éste se eligió para llevar a cabo las pruebas aleatorias del diseño factorial de experimentos  $2^3$ .

- **Espectroscopía de IR**

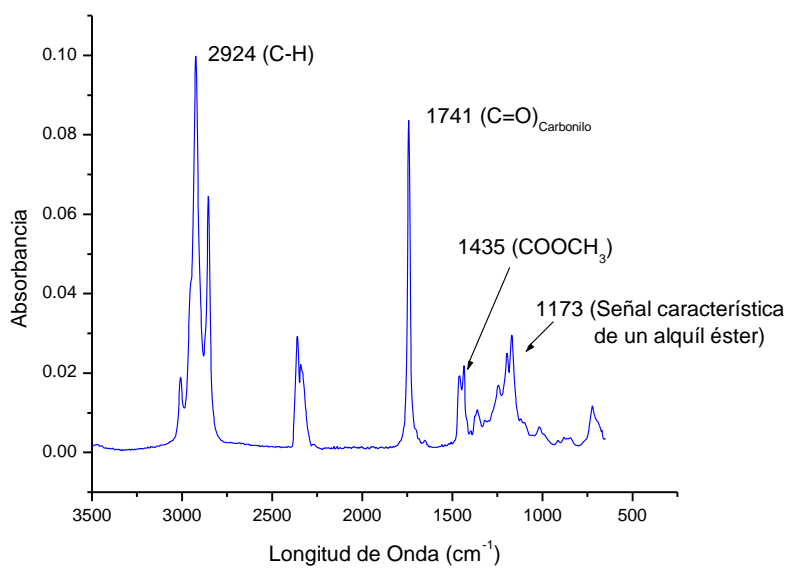
La espectroscopía de infrarrojo fue utilizada para caracterizar el aceite de soya inicial y las muestras de biodiesel obtenidas con diferentes catalizadores. En la figura 6.8 se muestra el espectro obtenido para la materia prima (aceite de soya). En las figuras 6.9 y 6.10 se muestran las bandas correspondientes a los espectros del biodiesel, tanto para el obtenido utilizando KOH como catalizador homogéneo de referencia como para el heterogéneo  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  evaluado. Posteriormente en la figura 6.11 se presenta la comparación de dichos espectros, con lo cual podrán observarse las diferencias en los picos característicos presentados, correspondientes a la presencia de triglicéridos (aceite) o de ésteres (biodiesel). En la misma figura es posible observar las semejanzas en la composición del biodiesel obtenido por ambos catalizadores.

**Tabla 6.9.** *Bandas características de diferentes grupos funcionales.*

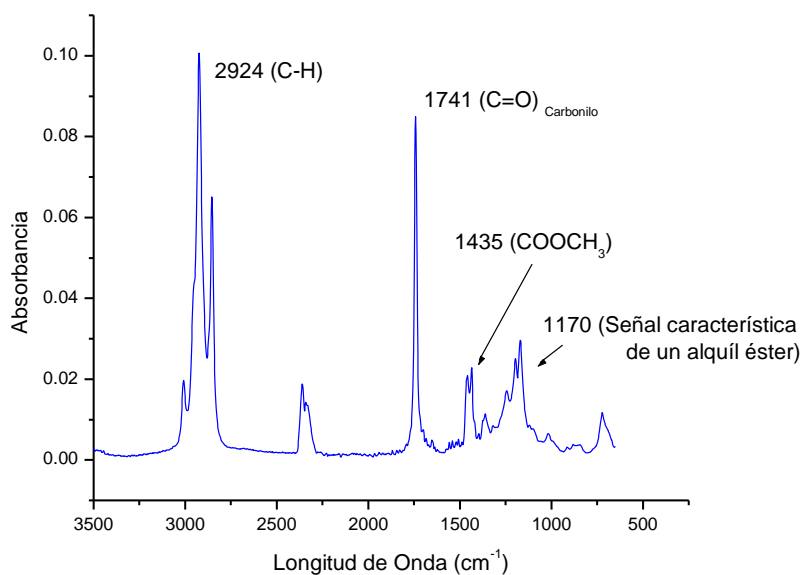
Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )
C – H	Alcanos	2850 – 2960
C – O	Alcoholes, éteres, ésteres	1080 – 1300
C = O	Ácidos carboxílicos, ésteres	1690 – 1760
O - H	Alcoholes monómeros	3610 - 3640



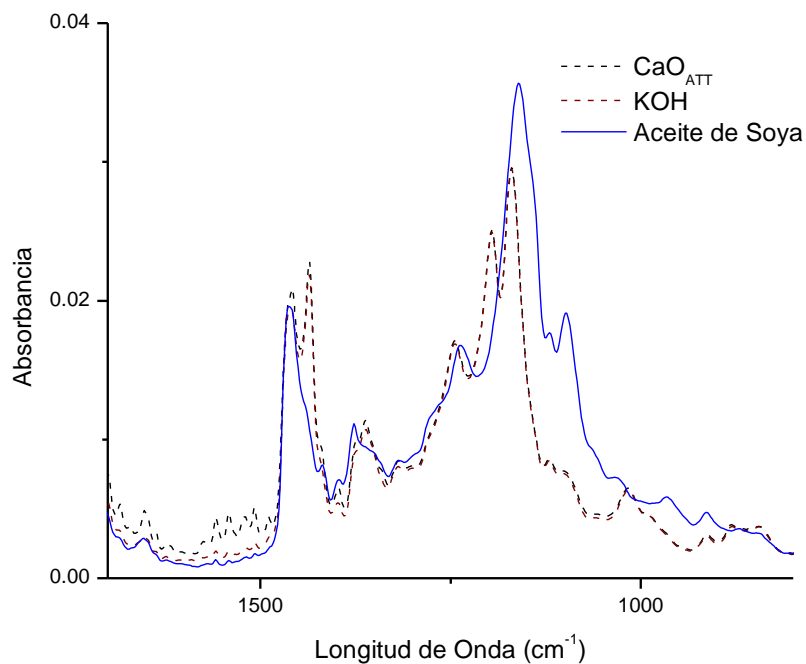
**Figura 6.8.** Espectro IR del aceite de soya.



**Figura 6.9.** Espectro IR del biodiesel obtenido con catalizador homogéneo de referencia, (KOH).



**Figura 6.10.** Espectro IR del biodiesel obtenido con  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  como catalizador.



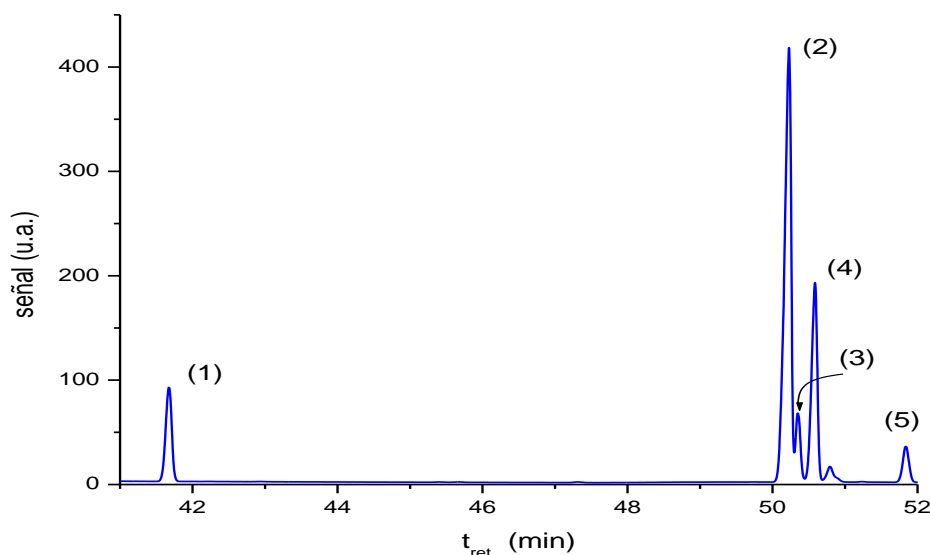
**Figura 6.11.** Comparación de espectros IR del aceite de soya y el biodiesel obtenido con  $\text{KOH}$  y  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  como catalizadores.

En los espectros individuales se observa que todos comparten los mismos picos en el rango de longitudes  $1690$  a  $1760\text{ cm}^{-1}$ , (corresponden al grupo carbonilo, presente tanto en los glicéridos como en los ésteres), pero difieren en el intervalo de  $1080$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , picos característicos correspondientes a la mezcla de ésteres presentes en el biodiesel.

En la figura 6.11 se observa que la composición de la fase orgánica obtenida con la reacción de transesterificación, utilizando tanto KOH (homogéneo) como  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  (heterogéneo), corresponde a una mezcla de ésteres y no a los triglicéridos presentes en el aceite. Además en la figura 6.11 se nota la semejanza de composición obtenida con ambos catalizadores.

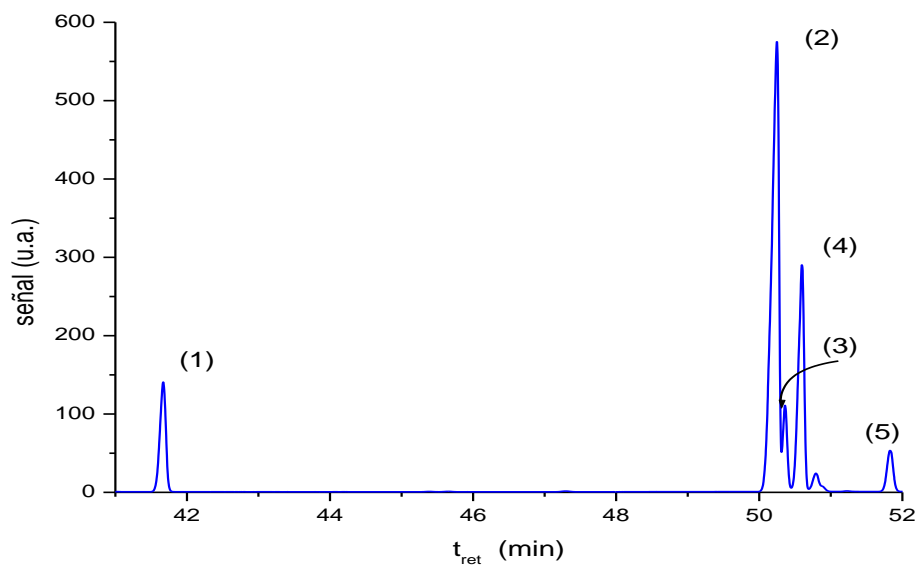
- **Cromatografía de gases**

La cromatografía de gases fue utilizada para determinar la composición de biodiesel obtenido. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 6.12 a 6.14.

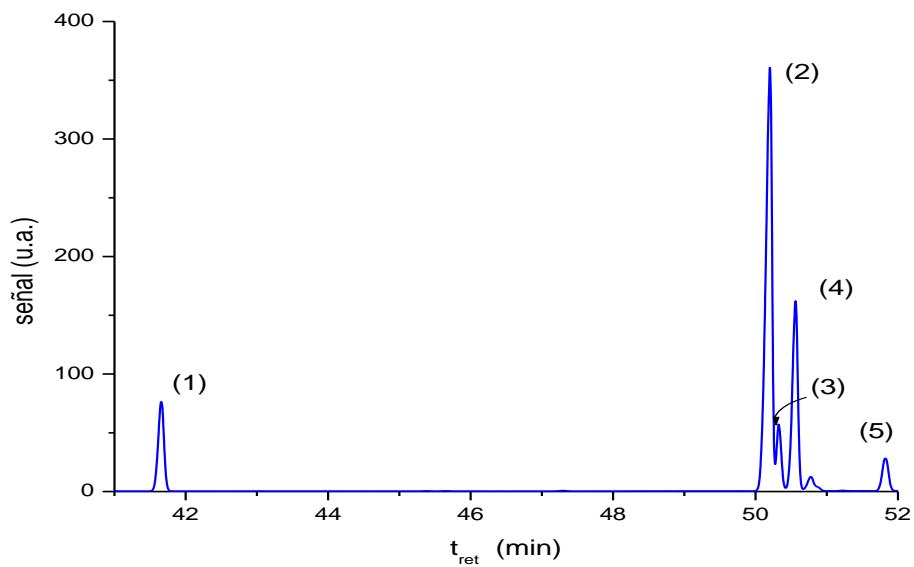


**Figura 6.12.** *Cromatograma de gases del biodiesel obtenido con KOH.*





**Figura 6.13.** Cromatograma de gases del biodiesel obtenido con  $CaO_{ATT}$ .

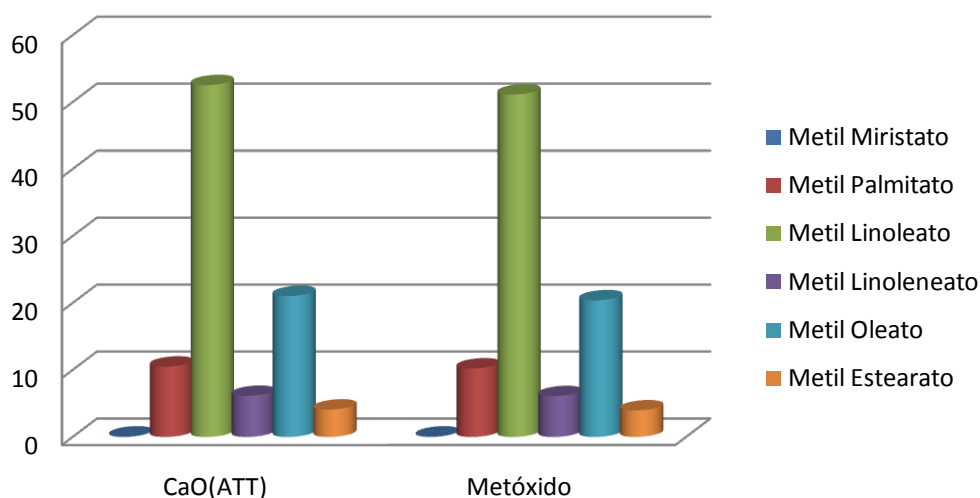


**Figura 6.14.** Cromatograma de gases del biodiesel obtenido con  $Ca(OCH_3)_2$ .

Donde cada señal identificada corresponde a los siguientes ésteres:

1. Metil Palmitato ( $\approx 41.65$  min)
2. Metil Linoleato ( $\approx 50.20$  min)
3. Metil Linoleneato ( $\approx 50.33$  min)
4. Metil Oleato ( $\approx 50.56$  min)
5. Metil Estearato ( $\approx 51.83$  min)

En los cromatogramas se observan los picos característicos de cada éster presente en el biodiesel obtenido con cada uno de los catalizadores. Con la información de la composición obtenida de los mismos cromatogramas se construye la gráfica 6.15.



**Figura 6.15.** Composición de la mezcla de ésteres del biodiesel obtenido con diferentes catalizadores, %masa.

En la gráfica de composición obtenida (figura 6.15), se observa que de manera común el éster que predomina es el metil linoleato (cercano al 50%masa), lo cual es totalmente congruente, dado que este éster proviene del ácido linoléico presente en un 54% promedio en el aceite de soya de origen, ocurriendo lo mismo para los demás ésteres.

### 6.3. Análisis estadístico del diseño factorial de experimentos 2<sup>3</sup>

Con el propósito de estudiar el efecto de las condiciones de reacción sobre una variable respuesta, que en este caso fue el rendimiento de biodiesel, así como encontrar el valor óptimo de las mismas se llevó a cabo un diseño factorial 2<sup>3</sup>, realizando las reacciones aleatorias con las condiciones descritas en la matriz de diseño (tabla 5.3). Los resultados obtenidos para la variable de respuesta se pueden observar en la tabla 6.10. El “rendimiento de biodiesel” fue determinado en base a la viscosidad, de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice 10.3.

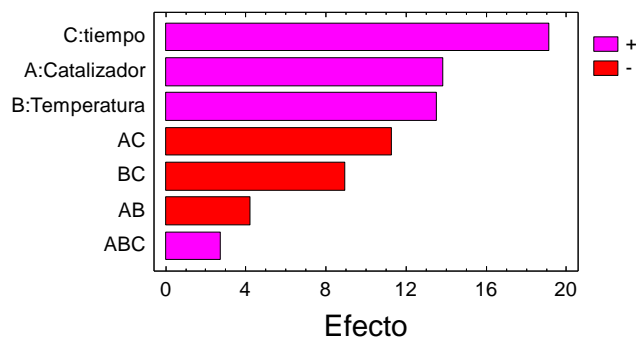
**Tabla 6.8.** Resultados obtenidos para el diseño factorial 2<sup>3</sup>.

Prueba	Cat(g)	T(°C)	t(h)	C(g)	T(°C)	t(h)	Viscosidad	Rendimiento de biodiesel
1	1	60	6	1	1	1	3.76	100.00
2	0.5	60	6	-1	1	1	4.05	98.88
3	1	40	6	1	-1	1	4.56	96.91
4	0.5	40	6	-1	-1	1	5.61	92.86
5	1	60	1	1	1	-1	7.05	98.34
6	0.5	60	1	-1	1	-1	6.55	80.20
7	1	40	1	1	-1	-1	8.21	82.83
8	0.5	40	1	-1	-1	-1	16.53	50.73

Procesando los datos de la variable respuesta con el software Statgraphics Centurion XV, los resultados obtenidos para el diseño factorial son:

- **Diagrama de Pareto**

Con este diagrama se puede apreciar de manera sencilla la relevancia de los efectos principales e interacciones de las variables de entrada o factores sobre el rendimiento de biodiesel.



**Figura 6.16.** Diagrama de Pareto, biodiesel con  $Ca(OCH_3)_2$ .

En la figura 6.16 se observa que los efectos individuales de factor tienen mayor importancia estadística que los de las interacciones dobles y triples entre ellos. El tiempo de reacción muestra tener la mayor influencia sobre el rendimiento del biodiesel que los demás factores.

- **Efecto de las variables y sus interacciones**

Conociendo los factores que afectan al rendimiento de biodiesel resulta importante conocer con mayor detalle su influencia. Los efectos de diferentes variables y sus interacciones se muestran en la tabla 6.11.

**Tabla 6.11.** Efectos estimados para el diseño  $2^3$ .

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	87.5938	1.37875	
A:Catalizador	13.8525	2.7575	1.0
B:Temperatura	13.5225	2.7575	1.0
C:tiempo	19.1375	2.7575	1.0
AB	-4.2225	2.7575	1.0
AC	-11.2675	2.7575	1.0
BC	-8.9675	2.7575	1.0
ABC	2.7575	2.7575	1.0

Errores estándar basados en el error total con 1 g.l.

En la tabla 6.9 se observa que los efectos más importantes en orden decreciente son: tiempo, la cantidad de catalizador y temperatura, delegando en importancia a los efectos de las interacciones dobles o triples de los mismos, confirmando las observaciones realizadas con el diagrama de Pareto.

- **Análisis de varianza (ANOVA)**

Para corroborar que efectos son estadísticamente significativos se obtuvieron los resultados del análisis de varianza (ANOVA).

**Tabla 6.12.** *Tabla del análisis de varianza (ANOVA) del diseño 2<sup>3</sup>.*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Catalizador	383.784	1	383.784	<b>25.24</b>	0.1251
B:Temperatura	365.716	1	365.716	<b>24.05</b>	0.1281
C:tiempo	732.488	1	732.488	<b>48.17</b>	0.0911
AB	35.659	1	35.659	<b>2.34</b>	0.3683
AC	253.913	1	253.913	<b>16.70</b>	0.1528
BC	160.832	1	160.832	<b>10.58</b>	0.1899
ABC	15.2076	1	15.2076		
Error total	15.2076	1	15.2076		
Total (corr.)	1947.6	7			

R-cuadrada = 99.2192 por ciento  
 R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94.5341 por ciento  
**R<sub>corr</sub> = 0.9722**

La prueba de ANOVA estima la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 0 efectos tienen una valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

- **Modelo estadístico**

En la tabla 6.13 se muestran los coeficientes de regresión obtenidos.

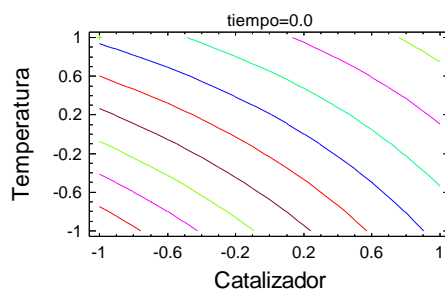
**Tabla 6.13.** Coeficientes de regresión para el diseño  $2^3$ .

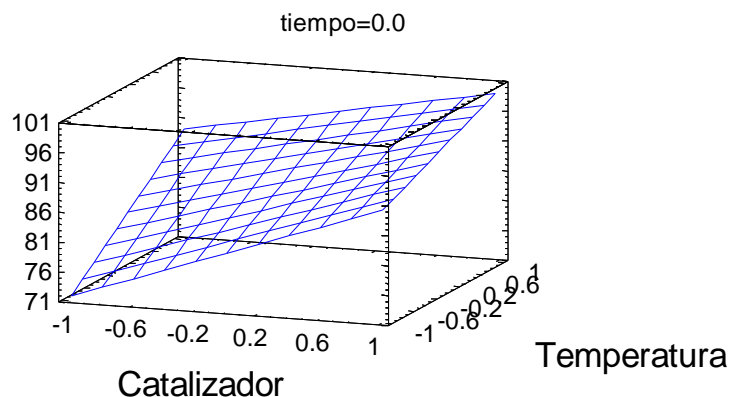
Coeficiente	Estimado
Constante	87.5938
A:Catalizador	6.92625
B:Temperatura	6.76125
C:tiempo	9.56875
AB	-2.11125
AC	-5.63375
BC	-4.48375
ABC	1.37875

$$\text{Rendimiento de biodiesel} = 87.5938 + 6.92625 \cdot \text{Catalizador} + 6.76125 \cdot \text{Temperatura} + 9.56875 \cdot \text{tiempo} - 2.11125 \cdot \text{Catalizador} \cdot \text{Temperatura} - 5.63375 \cdot \text{Catalizador} \cdot \text{tiempo} - 4.48375 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{tiempo} + 1.37875 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{tiempo} \cdot \text{Catalizador} \dots (1)$$

Para verificar la validez del modelo estadístico que se ha obtenido, se planteó analizar el punto intermedio de los factores, para ver si la variable de salida se encuentra dentro del intervalo predicho por el modelo. El valor del rendimiento de biodiesel para la prueba de condiciones intermedias ( $T=50^\circ\text{C}$ ,  $t=3\text{h}$ ,  $C=0.75\text{g}$ ), fue de 86.30%, teniendo una diferencia del 1.48% respecto a lo predicho por el modelo (87.59%). Dado que este valor se encuentra dentro del error permitido por el modelo, el modelo estadístico se valida.

- **Gráficos de superficie de respuesta**

**Figura 6.17.** Gráfico de contornos para el rendimiento de biodiesel.



**Figura 6.18.** Superficie de respuesta para el rendimiento de biodiesel.

Las figuras 6.17 y 6.18, muestran la curva y superficie de nivel, respectivamente, las cuales permiten conocer la respuesta estimada por el modelo ajustado para cuando se requieren ciertas condiciones que no fueron probadas dentro del diseño de experimentos.

Por último, el modelo da a conocer cuales con las condiciones óptimas de trabajo que permiten obtener los valores más altos de rendimiento de biodiesel y bajos de viscosidad (por lo tanto más altos en el rendimiento de biodiesel). Dichas condiciones se presentan en la tabla 6.14.

**Tabla 6.14.** Valores óptimos para aumentar el rendimiento de biodiesel.

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Catalizador	-1.0	1.0	-1.0
Temperatura	-1.0	1.0	1.0
tiempo	-1.0	1.0	1.0

## CAPÍTULO 7

# **D I S C U S I Ó N D E R E S U L T A D O S**



## 7. Discusión de Resultados

En cuanto a los catalizadores con soporte de material mesoporoso tipo MCM-41 y SBA-15; primeramente se logró la síntesis del soporte de ambos tipos de material, lo que se confirma con los resultados obtenidos de las pruebas de fisisorción de  $N_2$  y DRX de ángulos bajos que muestran la formación de mesoporos regulares de forma cilíndrica en arreglo hexagonal. Sin embargo, los catalizadores con 10% en peso de CaO con ambos soportes MCM-41 y SBA-15 muestran una baja actividad catalítica a pesar de tener una gran área específica ( $>300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), logrando tan solo una disminución aproximada del 46% en la viscosidad, lo cual se relaciona a una reacción de transesterificación con bajo nivel de conversión.

La baja actividad mostrada por los catalizadores que emplean soportes de ambos tipos puede deberse al bajo contenido de la fase activa en su composición, ya sea sodio (Na) con contenidos del 1% en peso en el catalizador confirmado por el estudio SEM-EDX realizado, o de CaO con el 10%. Aumentar el contenido de los óxidos de metales alcalino-térreos en el catalizador puede ser una forma de aumentar su actividad en estudios posteriores.

Respecto al  $Ba(OH)_2$ , éste mostró una buena actividad catalítica, con una disminución aproximada del 89% de viscosidad. Sin embargo, su recuperación como sólido no fue posible, debido a una alta solubilidad de éste en metanol. Por lo tanto, resultó que es imposible su uso como catalizador heterogéneo.

Los óxidos puros de metales alcalino-térreos evaluados mostraron comportamientos diferentes. Los tres óxidos evaluados MgO, BaO y CaO, fueron activados por tratamiento térmico previo a la reacción, pero la actividad catalítica mostrada difiere en gran medida. Así, el  $MgO_{ATT}$  y el  $BaO_{ATT}$  mostraron una pobre actividad, teniendo reducciones promedio de viscosidad del 14%, actividad muy baja comparándola con la mostrada por el catalizador KOH homogéneo. Se ha encontrado en la literatura que el MgO activado por tratamiento térmico (a  $T_{cal} = 500^\circ\text{C}$ ) logra conversiones del orden del 92%, pero a condiciones de reacción más

severas, es decir, temperaturas del orden de 180°C y altas relaciones molares Metanol:Aceite; lo cual deja abierta la posibilidad de experimentar con estos sólidos a condiciones más severas de reacción, sin olvidar que esto disminuiría su viabilidad como catalizadores en procesos industriales (gran escala) de producción de biodiesel, dado que incrementarían en gran medida los costos de producción por concepto de gasto en servicios de calentamiento y de materia prima.

El caso del  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  es diferente. Éste mostró una buena actividad catalítica, logrando disminuciones de viscosidad del 90%, respecto al desempeño mostrado por el KOH. Sin embargo, se encontró pérdida parcial del sólido. En la literatura se reporta que el  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  se disuelve ligeramente en el metanol. Futuras investigaciones deberán cuantificar este fenómeno para conocer la viabilidad del uso del  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  como catalizador heterogéneo en la obtención de biodiesel vía transesterificación.

Entre los alcóxidos evaluados, el  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mostró una baja actividad catalítica. Por otro lado el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  presenta un desempeño similar al obtenido con el KOH. El  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  resultó ser el catalizador que muestra un mejor desempeño en la transesterificación de aceite de soya con metanol. Lo anterior concuerda perfectamente con la teoría de Lewis, que dice que los metóxidos de los metales alcalino-térreos son más básicos que los óxidos e hidróxidos. Por tanto se puede esperar que sean más activos como catalizadores en esta reacción, en comparación con los óxidos respectivos. De esta manera el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  representa una opción interesante en su utilización como catalizador sólido para la obtención de biodiesel como combustible alternativo, por su alta actividad catalítica y por no requerir tratamiento previo de activación. Además, el sólido con el desempeño más cercano al mostrado por el metóxido de calcio fue el  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$ , pero en su caso, éste requiere de un tratamiento térmico de activación, lo que hace su uso menos factible que del metóxido de calcio.

Identificado el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  como el catalizador con mayor actividad catalítica, se realizó un diseño factorial  $2^3$  para evaluar estadísticamente la magnitud y significancia de los efectos de los factores de entrada, o mejor dicho, de las

variables de reacción manejadas durante la evaluación de los sólidos como catalizadores básicos (tiempo, temperatura y cantidad del catalizador) sobre el rendimiento de biodiesel. Lo anterior con el propósito de encontrar las condiciones que optimicen el último.

Los resultados obtenidos muestran que los principales factores seleccionados: tiempo de reacción, la cantidad de catalizador empleada y la temperatura, todos tienen significancia estadística. Por su lado los efectos de interacciones dobles de los mismos son menos relevantes aunque también deben considerarse.

De esta manera se obtuvo un modelo estadístico, contornos y superficies de respuesta, que predicen el valor de rendimiento de biodiesel que se podrá obtener trabajando con distintas condiciones a las trabajadas en la evaluación. Esto representa una gran herramienta para la incorporación del  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  como catalizador en la producción del biodiesel, ya que se puede predecir los resultados a obtener utilizando diferentes condiciones de la reacción.

Por último, el diseño arrojó las condiciones óptimas para el sistema de reacción empleando  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  como catalizador. Estas son con los niveles superiores en temperatura y tiempo pero con el inferior en la cantidad de catalizador, es decir, los mejores resultados se obtienen trabajando a temperaturas de  $60^\circ\text{C}$  y tiempo de reacción de 6h utilizando la cantidad de catalizador de 0.5g (0.46% en peso, comparado con el 1% en peso empleado con el KOH). Esto representa la viabilidad económica del uso de este catalizador en procesos industriales, ya que de manera general, no se necesitan grandes cantidades de catalizador para obtener biodiesel.

Todo lo anterior representa un gran avance en la mejora del proceso de obtención de biodiesel vía transesterificación heterogénea básica, confirmando de esta manera la hipótesis propuesta en el presente trabajo.

## CAPÍTULO 8

# C O N C L U S I O N E S

## 8. Conclusiones

Después de realizar la evaluación de una serie de materiales sólidos como catalizadores en la reacción de transesterificación de aceite vegetal (aceite de soya) con metanol para producir biodiesel y encontrar las mejores condiciones para el sistema de reacción mediante un diseño factorial  $2^3$ , se llega a las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores sólidos con base en metales alcalinos y alcalino-térreos soportados en materiales mesoporosos de tipo MCM-41 y SBA-15 con bajo contenido de la fase activa muestran una actividad pobre. No se pudo aprovechar las propiedades texturales de dichos soportes como la elevada área específica que poseen. Probablemente catalizadores similares con mayor contenido de fase activa pueden representar una buena alternativa en la mejora de su desempeño en la reacción de transesterificación o hay que aumentar la temperatura lo que disminuye la viabilidad del proceso.
- La viabilidad del uso de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  como catalizador heterogéneo en la reacción de transesterificación es poca, dada su solubilidad en metanol la cual provoca una disolución parcial del mismo, llevándose a cabo la catálisis de la reacción por dos medios, heterogéneo y homogéneo. Lo que representa la pérdida de las ventajas del  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  como catalizador heterogéneo.
- Los óxidos  $\text{MgO}_{\text{ATT}}$  y  $\text{BaO}_{\text{ATT}}$  activados por tratamiento térmico muestran baja actividad catalítica a las condiciones “suaves” de reacción a las cuales fueron evaluados. Estudiar su comportamiento a condiciones más “severas”

puede arrojar mejores resultados en su actividad. Sin embargo, el empleo de dichas condiciones limita su viabilidad de uso como catalizador en la producción de biodiesel a mayor escala (industrial), dado el aumento lógico del costo de producción del biodiesel por concepto de gasto en servicios de calentamiento, etc.

- El  $\text{CaO}_{\text{ATT}}$  muestra una buena actividad catalítica en la reacción de transesterificación. Sin embargo, su uso como catalizador heterogéneo se ve cuestionado dado que este catalizador es muy sensible a la exposición a las condiciones del medio ambiente y humedad. Por lo anterior, se requiere de una activación térmica inmediata a su uso en la reacción catalítica.
- El metóxido de calcio resultó ser el catalizador que muestra mayor actividad, comparable con el desempeño mostrado por el catalizador homogéneo de referencia KOH, y que adicionalmente requiere de pocos cuidados previos a su utilización en la reacción, así como de condiciones “suaves” en el sistema. De esta manera, el  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  representa una excelente opción como catalizador heterogéneo básico para la obtención de biodiesel vía transesterificación de triglicéridos con metanol.
- Los factores que afectan más el desempeño del  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$  como catalizador, según los resultados obtenidos del diseño factorial  $2^3$  fueron:
  1. Tiempo (h).
  2. Cantidad de catalizador (g).
  3. Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

4. El efecto de otras interacciones dobles de los factores fue menos importante.
- Se obtuvo el modelo estadístico, que permite predecir el valor del rendimiento de biodiesel que se obtendrá a diferentes condiciones de reacción a las utilizadas dentro de la evaluación de la actividad catalítica. También fueron determinadas las condiciones de reacción óptimas que corresponden a:  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 6\text{h}$  y Cantidad de catalizador = 0.5g.

## CAPÍTULO 9

# R E F E R E N C I A S



## 9. Referencias

1. Ma F. ; Hanna M. A. ; Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1-15.
2. Pinto A.C.; Guarieiro L. L. N.; Rezende M. J. C.; Ribeiro N. M.; Torres E. A.; Lopes W. A.; Pereira P. A. de P.; de Andrade J. B.; Biodiesel: An overview. *J.Braz.Chem.Soc.* 16 (2005) 1313-1330.
3. Kemp W. H.; "Biodiesel. Basics and Beyond". Aztext Press, 2006, Canada.
4. Dubé M.A.; Tremblay A.Y.; Liu J.; Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 639-647.
5. Calderón de Anda M.; Desarrollo de Catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41. Tesis de maestría UNAM, Facultad de Química, 2001.
6. Gryglewicz S.; *Bioresour. Technol.*; 70 (1999) 279-253.
7. Demirbas A.; *Energy Convers. Manage.*; 48 (2007) 937-941.
8. Lopez Granados M.; Zafra Poves M. D.; Martín Alonso D.; Mariscal R.; Cabello Galisteo F.; Moreno Tost R.; Santamaría J.; Fierro J. L. G.; *Appl. Catal. B* 73 (2007) 317-326.
9. Mazzocchia C.; Modica G.; Nannicini R.; Kaddouri A.; *C. R. Chim.*; 7 (2004) 601-605.
10. Monteriro R. S.; Cruz R. S.; Abstracts of the 27<sup>a</sup> Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química.
11. Li E.; Rudolph V.; Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalyst. *Energy.&Fuels* 22 (2008) 145-149.
12. Albuquerque M.; Jimenez-Urbizondo I.; Santamaría J.; Mérida J.; Moreno R.; Rodríguez E.; Jimenez A.; Azevedo D.; Cavalcante Jr. C.; Maireles P.; Cao supported on mesoporous silicas as basic catalyst for transesterification reactions. *Appl. Catal. A: General*, 334 (2008) 35-43.
13. Kouzu M.; Kasuno T.; Tajika M.; Yamanaka S.; Hidaka J.; Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl. Catal. A: General* 334 (2008) 357-365.

14. Vicente G.; Martinez M.; Aracil J.; Optimization of integrated biodiesel production. Part I. A study of the Biodiesel purity and yield. *Bioresource Techn.* 98 (2007) 1724-1733.
15. Vicente G.; Martinez M.; Aracil J.; Optimization of integrated biodiesel production. Part II. A study of the material balance. *Bioresource Techn.* 98 (2007) 1754-1761.
16. Franke O.; Rathousky J.; *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 91 (1995) 3009-318.
17. Lotero E.; Liu Y.; Lopez D. E.; Suwannakaram K.; Bruce D. A.; Goodwin J. G.; Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353-5363.
18. Lotero E.; Goodwin J. G.; Bruce D. A.; Suwannakaram K.; Liu Y.; Lopez D. E.; *Catalysis*; 295 (2006) 41-84.
19. Lopez D. E.; Goodwin J. G. Jr.; Bruce D. A.; Lotero E.; *Appl. Catal. A: General*; 295 (2005) 97-105.
20. Lizama Hoth L.; Síntesis y caracterización de nuevos materiales Al-SBA para catalizadores de hidrotratamiento. Tesis de licenciatura UNAM, Facultad de Química, 2003.
21. Sreepresanth P.S.; Srinastava R.; Srinivas D.; Ratsanamy P.; Hydrophobic, solid acid catalyst for production of biofuels and lubricants. *Appl. Catal. A: General* 314 (2006) 148-159.
22. López D. E.; Suwannakarn K.; Bruce D. A.; Goodwin J. G.; Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcinations temperature; *J. Catal.* 247 (2007) 43-50.
23. Di Serio M.; Cozzolino M.; Tesser R.; Patrono P.; Pinzari F.; Bonelli B.; Santacesaria E.; Vanadyl phosphate catalyst in biodiesel production; *Appl. Catal. A: General* 320 (2007) 1-7.
24. Snare M.; Kubickova I.; Maki-Arvela P.; Eranen K.; Warna J.; Yu D.; Production of biodiesel fuel from renewable feeds: kinetics of ethyl stearate decarboxylation. *Chem. Eng. J.*, 2007.
25. Narasimharao K.; Brown D. R.; Lee A. F.; Newman A.D.; Siril P.F.; Tavener S.J.; Wilson K.; Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalyst for biodiesel production; *J. Catal.* 248 (2007) 226-234.

26. US Department of energy. Biodiesel handling and use guidelines. 2004
27. ASTM D6752-02 Standard specification for biodiesel fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels.
28. ASTM D 445-01 Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the calculation of dynamic viscosity).
29. Skoog D.A.; "Principios Análisis Instrumental", McGraw-Hill, 2001, España.
30. Morrison R.; Boyd R.; "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, 1976, EUA.
31. Hernández Hipólito P.; Mendoza Nieto J.; Esterificación de ácido oleico en condiciones de catálisis homogénea y heterogénea. Diseño experimental y análisis estadístico. Tesis de licenciatura UNAM, Facultad de Química, 2008.
32. Levine I.; "Fisicoquímica", McGraw-Hill, 1991, España.
33. Pahl G.; "Biodiesel. Growing a new energy economy", Chelsea Green Publishing Company, 2005, EU.

CAPÍTULO

10

**A**

**P**

**É**

**N**

**D**

**I**

**C**

**E**

**S**

## 10. Apéndices

### 10.1 Cálculo para la impregnación de soportes mesoporosos con 10% peso de CaO

Para preparar 2g del soporte con 10% peso de CaO, se requieren 1.8g de soporte tipo MCM-41 ó SBA-15 y 0.2g CaO:

$$\left( \frac{0.2gCaO}{\frac{56g}{mol}} \right) = 0.00357molCaO$$

Tomando la relación de molar CaO : Ac.Ca de 1:1 se tiene que:

$$0.00357molCaO \left( \frac{1molAc. Ca}{1molCaO} \right) \left( \frac{176.88gAc. Ca}{1molAc. Ca} \right) = 0.63g Ac. Ca$$

Por lo tanto a 1.8g de soporte se deben agregar 0.63g de acetato de calcio, la sal precursora del CaO, tomando el volumen de impregnación ( $V_{imp}$ ) para cada tipo de soporte. Se prepara un exceso de solución acuosa (10 mL) para llevar a cabo la impregnación:

**MCM-41:  $V_{imp} = 3.6$  mL**

$$\left( \frac{10 mL}{3.6 mL} \right) (0.63g Ac. Ca) = 1.75g de Ac. Ca.$$

**SBA-15:  $V_{imp} = 4.8$  mL**

$$\left( \frac{10 mL}{4.8 mL} \right) (0.63g Ac. Ca) = 1.31g de Ac. Ca$$

## 10.2 Memoria de cálculo del diseño factorial 2<sup>3</sup>

En la siguiente matriz se tienen los niveles de cada factor en los diferentes experimentos realizados, así como la combinación de sus niveles en sus interacciones, por ejemplo, para la interacción CT, en el experimento 3, la combinación de los niveles de dichos factores sería: (+) (-) = (-); de esta manera obtenemos la combinación de niveles en cada interacción.

# Exp	Cat. (C) (g)	Temp. (T) (°C)	Tiempo (t) (h)	Visc. (y) (cSt)	Ren. Bio.	CT	Tt	Ct	CTt
1	+	+	+	3.76	100.00	+	+	+	+
2	-	+	+	4.05	98.88	-	+	-	-
3	+	-	+	4.56	96.91	-	-	+	+
4	-	-	+	5.61	92.86	+	-	-	+
5	+	+	-	4.19	98.34	+	-	-	-
6	-	+	-	8.89	80.20	-	-	+	+
7	+	-	-	8.21	82.83	-	+	-	+
8	-	-	-	16.53	50.73	+	+	+	-

Los cálculos para obtener el valor de los efectos de los factores y sus interacciones, se muestran a continuación:

$$\begin{aligned}
 C &= \left( \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4} \right) - \left( \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} \right) \\
 &= \left( \frac{(100 + 96.91 + 98.34 + 82.83) - (98.88 + 92.86 + 80.20 + 50.73)}{4} \right) \\
 &= 13.85
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T &= \left( \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6}{4} \right) - \left( \frac{y_3 + y_4 + y_7 + y_8}{4} \right) \\
 &= \left( \frac{(100 + 98.88 + 98.34 + 80.20) - (96.91 + 92.86 + 82.83 + 50.73)}{4} \right) \\
 &= 13.52
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t &= \left( \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} \right) - \left( \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{4} \right) \\
 &= \left( \frac{(100 + 98.88 + 96.91 + 92.86) - (98.34 + 80.20 + 82.83 + 50.73)}{4} \right) \\
 &= 19.14
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}CT &= \left( \frac{y_1 + y_4 + y_5 + y_8}{4} \right) - \left( \frac{y_2 + y_3 + y_6 + y_7}{4} \right) \\ &= \left( \frac{(100 + 92.86 + 98.34 + 50.73) - (98.88 + 96.91 + 80.20 + 82.83)}{4} \right) \\ &= -4.22\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Tt &= \left( \frac{y_1 + y_2 + y_7 + y_8}{4} \right) - \left( \frac{y_3 + y_4 + y_5 + y_6}{4} \right) \\ &= \left( \frac{(100 + 98.88 + 82.83 + 50.73) - (96.91 + 92.86 + 98.34 + 80.20)}{4} \right) \\ &= -8.97\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Ct &= \left( \frac{y_1 + y_3 + y_6 + y_8}{4} \right) - \left( \frac{y_2 + y_4 + y_5 + y_7}{4} \right) \\ &= \left( \frac{(100 + 96.91 + 80.20 + 50.73) - (98.88 + 92.86 + 98.34 + 82.83)}{4} \right) \\ &= -11.27\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}CTt &= \left( \frac{y_1 + y_4 + y_6 + y_7}{4} \right) - \left( \frac{y_2 + y_3 + y_5 + y_8}{4} \right) \\ &= \left( \frac{(100 + 92.86 + 80.20 + 82.83) - (98.88 + 96.91 + 98.34 + 50.73)}{4} \right) \\ &= 2.75\end{aligned}$$

### 10.3 Cálculo de rendimiento de biodiesel

Dado que el software Statgraphics Centurion XV en la sección de análisis de diseño de experimentos requiere de valores de salida cuyo mejor valor sea el más grande positivo (ejemplo, mejor conversión: 100%), y los valores de salida de viscosidad son mejores cuando menor es la misma (ejemplo, mejor viscosidad: 3.76 cSt), se requiere de una relación que hable del desempeño del catalizador pero que cuyo mejor valor sea el más grande positivo. El rendimiento de biodiesel cumple con este propósito y fue calculado con base en la viscosidad inicial del aceite de soya (29.68 cSt) y del biodiesel con la viscosidad de 3.76 cSt considerando que el último corresponde a 100% de rendimiento de biodiesel.

$$\text{Rendimiento} = \left( \frac{v_{\text{aceite}} - v_{\text{biodiesel}}}{v_{\text{aceite}} - 3.76} \right) * 100\% = \left( \frac{29.68 - v_{\text{biodiesel}}}{25.92} \right) * 100\%$$