

PREPARACIÓN DE ZIRCONIAS Y ALÚMINAS SULFATADAS MEDIANTE
IMPREGNACIÓN CON SOLUCIONES DE TITANIL SULFATO EXTRAÍDAS DE LA
ILMENITA PARA LA EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE
ÁCIDOS GRASOS

ANDERSON JULIÁN MARTÍNEZ REMOLINA

GUILLERMO ANTONIO COHEN PATERNINA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS – CICAT

BUCARAMANGA

2010

PREPARACIÓN DE ZIRCONIAS Y ALÚMINAS SULFATADAS MEDIANTE
IMPREGNACIÓN CON SOLUCIONES DE TITANIL SULFATO EXTRAÍDAS DE LA
ILMENITA PARA LA EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE
ÁCIDOS GRASOS

ANDERSON JULIÁN MARTÍNEZ REMOLINA

GUILLERMO ANTONIO COHEN PATERNINA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Químico

DIRECTORA:

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

Doctora en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS – CICAT

BUCARAMANGA

2010

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN..... | 15 |
| 1. MARCO TEÓRICO..... | 16 |
| 1.1. Ilmenita | 16 |
| 1.1.1. <i>Propiedades Fisicoquímicas y estructurales de la ilmenita</i> | 16 |
| 1.2. Titanil Sulfato | 18 |
| 1.2.1. <i>Propiedades Fisicoquímicas y usos</i> | 18 |
| 1.3. Soportes (Al_2O_3 , ZrO_2) | 19 |
| 1.3.1. <i>Zirconia</i> | 19 |
| 1.3.2. <i>Alúmina</i> | 20 |
| 1.4. Caracterización de sólidos..... | 21 |
| 1.4.1. <i>Caracterización estructural</i> | 21 |
| 1.4.1.1. <i>Espectrofotometría de Absorción Atómica</i> | 21 |
| 1.4.1.2. <i>Difracción de rayos x</i> | 21 |
| 1.4.1.3. <i>Fluorescencia de rayos-x</i> | 21 |
| 1.4.1.4. <i>Espectroscopia infrarroja</i> | 22 |
| 1.4.1.5. <i>Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i> | 23 |
| 1.4.2. <i>Caracterización ácida: indicadores de Hammett y titulación con n-butilamina</i> | 24 |
| 1.5. Reacción de Esterificación..... | 25 |

| | |
|--|----|
| 2. EXPERIMENTAL..... | 27 |
| 2.1. Preparación de soportes..... | 27 |
| 2.1.1. <i>Zirconia</i> | 27 |
| 2.1.2. <i>Alúmina</i> | 27 |
| 2.2. Extracción de titanil sulfato a partir de ilmenita..... | 27 |
| 2.3. Impregnación de los soportes con titanil sulfato | 28 |
| 2.4. Medición del área superficial | 28 |
| 2.5. Espectroscopia de infrarrojo FT-IR | 28 |
| 2.6. Espectroscopia de absorción atómica | 29 |
| 2.7. Difracción de rayos-X..... | 29 |
| 2.8. Fluorescencia de rayos-X | 29 |
| 2.9. Evaluación catalítica | 30 |
| 2.10. Caracterización ácida de los catalizadores..... | 30 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS | 32 |
| 3.1. Síntesis de los Catalizadores..... | 32 |
| 3.2. Infrarrojo | 32 |
| 3.3. Difracción de Rayos-X | 35 |
| 3.4. Espectroscopia de absorción atómica | 36 |
| 3.5. Fluorescencia de rayos X | 37 |
| 3.6. Área Superficial Específica BET | 39 |

| | |
|--|----|
| 3.7. Medida de la fuerza y número de sitios ácidos | 40 |
| 3.8. Evaluación Catalítica | 43 |
| 4. CONCLUSIONES..... | 48 |
| 5. BIBLIOGRAFÍA | 49 |
| ANEXOS..... | 54 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Sistema Cristalino de la ilmenita..... | 17 |
| Figura 2. Estructura Ilmenita..... | 17 |
| Figura 3. Mecanismo de la reacción de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador ácido..... | 26 |
| Figura 4. Comparación espectros de infrarrojo de $ZrO_2-SO_4-9,1$ y $ZrO_2-SO_4-5,8$.. | 33 |
| Figura 5. Comparación espectros de infrarrojo de $Al_2O_3-SO_4-9,4$, $Al_2O_3-SO_4-8,5$. | 33 |
| Figura 6. Difractogramas de alúminas y zirconias sulfatadas. | 35 |
| Figura 7. % TiO_2 presente en las alúminas y zirconias sulfatadas..... | 38 |
| Figura 8. % Fe_2O_3 presente en las alúminas y zirconias sulfatadas. | 38 |
| Figura 9. %Conversión ácido oleico al cabo de 7 horas para las alúminas sulfatadas. | 43 |
| Figura 10. %Conversión ácido oleico al cabo de 7 horas para las zirconias sulfatadas. | 44 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Componentes principales de Ilmenita. | 18 |
| Tabla 2 Materiales utilizados en la preparación de soportes | 19 |
| Tabla 3. Valores de pK_a de algunos indicadores tipo Hammett. | 30 |
| Tabla 4. mmoles de sulfatos impregnados. | 32 |
| Tabla 5. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración (ver anexo B) y la solución de titanil sulfato. | 36 |
| Tabla 6. FRX catalizadores: $Al_2O_3-SO_4-8,5$, $Al_2O_3-SO_4-9,4$, $ZrO_2-SO_4-5,8$, $ZrO_2-SO_4-9,1$ | 37 |
| Tabla 7 Área superficial específica y medidas del tamaño del poro | 40 |
| Tabla 8. Distribución de la fuerza ácida de los catalizadores utilizando indicadores de Hammett. | 41 |
| Tabla 9. Acidez superficial de los catalizadores [mmol de sitios ácidos/g]. | 42 |
| Tabla 10. Comparación de resultados obtenidos en la reacción de esterificación del ácido oleico, utilizando diferentes condiciones. | 45 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|---|----|
| Anexo A. Análisis de la Ilmenita molida durante 40 horas por FRX y DRX..... | 54 |
| Anexo B. Curva calibración para la medición de titanio | 55 |
| Anexo C. Parámetros utilizados en el cromatógrafo de gases para los análisis. ... | 56 |
| Anexo D. Espectros infrarrojos de alúminas y zirconias frescas y recuperadas. ... | 57 |
| Anexo E. Perfil DRX de alúminas y zirconias con baja actividad catalítica..... | 61 |
| Anexo F. FRX de alúminas y zirconias sulfatadas..... | 62 |
| Anexo G. Curva de calibración de ácido oleico..... | 63 |
| Anexo H. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ | 65 |
| Anexo I. % Conversión del ácido oleico de los catalizadores sintetizados. | 67 |

TÍTULO

PREPARACIÓN DE ZIRCONIAS Y ALÚMINAS SULFATADAS MEDIANTE IMPREGNACIÓN CON SOLUCIONES DE TITANIL SULFATO EXTRAÍDAS DE LA ILMENITA PARA LA EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS*.

AUTORES:

GUILLERMO ANTONIO COHEN PATERNINA .
ANDERSON JULIÁN MARTÍNEZ REMOLINA** .**

PALABRAS CLAVE:

Zirconia sulfatada, alúmina sulfatada, ilmenita, titanil sulfato, reacción de esterificación, ácido oleico, catálisis.

DESCRIPCIÓN:

La esterificación del ácido oleico con etanol, para la producción de ésteres etílicos como sustituto del combustible diesel, es un proceso netamente catalítico. Generalmente la producción de ésteres alquílicos se lleva a cabo por medio de la esterificación de ácidos grasos en fase homogénea, utilizando como catalizador ácido sulfúrico. En este trabajo presentamos una vía alternativa empleando catalizadores sólidos ácidos con el fin de evitar problemas tales como: corrosión del sistema de reacción, separación del catalizador de la corriente del producto y el impacto ambiental asociado con desechos peligrosos.

Zirconias y alúminas fueron sulfatadas mediante impregnación con soluciones de titanil sulfato, extraídas del mineral ilmenita con ácido sulfúrico concentrado. Las zirconias se calcinaron a 600 °C y las alúminas fueron calcinadas a 500 °C.

La solución de titanil sulfato fue analizada por espectroscopia de absorción atómica, cuyos resultados indicaron un porcentaje de extracción de titanio del 64,8%.

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y espectroscopia infrarroja. El área superficial específica de los sólidos fue determinada por medio de la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno, empleando el método BET. Las zirconias sulfatadas $ZrO_2-SO_4-3,1$, $ZrO_2-SO_4-5,8$ y $ZrO_2-SO_4-9,1$ presentaron estructura macroporosa, mientras que las alúminas fueron mesoporosas. Las propiedades ácidas de los sólidos fueron analizadas por medio de titulación con n-butilamina utilizando indicadores de Hammett. Las alúminas sintetizadas presentaron mayor fuerza ácida que las zirconias sulfatadas.

Los catalizadores fueron evaluados en la esterificación de ácido oleico al 75% con etanol a 80°C. La zirconia $ZrO_2-SO_4-9,1$, presentó la mayor actividad catalítica con un 91% de conversión transcurridas 7 horas de reacción

*Proyecto de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Martha Eugenia Niño Gómez.

TITLE

PREPARATION OF SULFATED ZIRCONIA AND SULFATED ALUMINA BY THE IMPREGNATION METHOD WITH TITANYL SULFATE SOLUTIONS EXTRACTED FROM MINERAL ILMENITE TO EVALUATE IN THE ESTERIFICATION REACTION OF FATTY ACIDS*

AUTHORS:

**GUILLERMO ANTONIO COHEN PATERNINA
ANDERSON JULIÁN MARTÍNEZ REMOLINA****

KEYWORDS

Sulfated zirconia, sulfated alumina, ilmenite, titanyl sulfate, esterification reaction, oleic acid, catalysis.

ABSTRACT

The oleic acid esterification with ethanol for ethylic esters production as a diesel fuel substitute is a catalytic process. The alkyl esters production of fatty acids is generally done by esterification in homogeneous phase using sulfuric acid as catalyst. In this work an alternative route using solid acid catalysts is proposed. This approach avoids problems such as corrosion of the reaction system, catalyst separation from the product stream and the environmental impact associated with hazardous waste.

Zirconia and alumina were sulfated by the impregnation method with titanyl sulfate solutions, extracted from mineral ilmenite with concentrated sulfuric acid. Zirconia were calcined at 600 ° C while alumina were calcined at 500 ° C

The titanyl sulfate solution was analyzed by atomic absorption spectroscopy; the results indicated a titanium extraction percentage of 64.8%.

The catalysts were characterized by X ray diffraction, X ray fluorescence and infrared spectroscopy. The specific surface area of the solids was determined by the adsorption and desorption isotherm of nitrogen, using the BET method. The sulfated zirconia $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-3,1}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ showed macroporous structure, while alumina showed a mesoporous structure. The acid properties of each solid were analyzed by titration with n-butylamine using Hammett indicators. The synthesized alumina showed higher acid strength than sulfated zirconia

The catalysts were evaluated in the esterification of oleic acid to 75% with ethanol at 80 °C and a molar relation oleic acid: ethanol 1:10. Zirconia $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$, showed the highest catalytic activity with 91% conversion after 7 hours of reaction.

*Graduation Project

**Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School. Director PhD. Martha Eugenia Niño Gómez.

INTRODUCCIÓN

La reacción de esterificación de ácidos carboxílicos es una reacción que puede ser catalizada por un ácido o una base. Los ésteres son compuestos versátiles en la química orgánica y se utilizan debido a que se convierten fácilmente en una variedad de otros grupos funcionales de mayor valor agregado. Estos son empleados en la síntesis de drogas, preservativos para comidas, solventes, perfumería, cosméticos y como biocombustibles. Estos últimos son producidos convencionalmente por la esterificación de ácidos grasos o mediante la transesterificación de aceites de origen vegetal. Generalmente los ésteres son producidos en presencia de un catalizador ácido de Brønsted, tales como el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o un catalizador ácido de Lewis tal como el trifloruro de boro. Normalmente estos catalizadores ácidos generan riesgos significativos en el manejo, almacenamiento y desecho debido a su naturaleza tóxica y corrosiva.

Recientes estudios científicos se han enfocado en el desarrollo de nuevas rutas catalíticas encaminadas a la elaboración de catalizadores sólidos ácidos con el fin de evitar los problemas al emplear los catalizadores líquidos ácidos, tales como: su separación de la corriente del producto, la corrosión del sistema de reacción y el impacto ambiental asociado con desechos peligrosos, son algunas de las ventajas que ofrece este tipo de catalizadores. Debido a esto, el presente trabajo de investigación se centró en la preparación, caracterización de alúminas y zirconias. El titanil sulfato fue extraído del mineral ilmenita mediante el proceso vía sulfato. El titanil sulfato se constituyó en el precursor de titanio y sulfatos para impregnar las alúminas y las zirconias.

Las alúminas y zirconias sulfatadas fueron evaluadas en la reacción de esterificación del ácido oleico.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Ilmenita

La ilmenita fue descubierta en 1827 en la cordillera Ilmen, que dio su nombre al mineral, en los Urales (Rusia). Es un mineral opaco, de color entre negro y rojo, el cual contiene óxido de hierro y titanio con fórmula FeTiO_3 . Algunas veces se encuentra en forma de cristales romboédricos tabulares envueltos por rocas cristalinas metamórficas, pero comúnmente se encuentra como mineral en rocas ígneas tales como gabbro, diorita y anortosita, en venas y sedimentos detríticos y además es un importante constituyente de las rocas lunares [1-3].

La ilmenita comercial es producida mediante extracción de arenas que se han formado por la erosión de yacimientos del mineral. Dichos yacimientos se forman mediante un proceso conocido como “segregación magmática”, donde la ilmenita cristaliza antes que la mayoría de los otros minerales de dicha segregación, como resultado los cristales más pesados de la ilmenita caen en la parte inferior de la magma y se acumulan en forma de capas. Estas capas constituyen a la ilmenita en un mineral rico en titanio.

En Colombia se ha reportado ilmenita proveniente principalmente de arenas negras en sectores de Guainía, Vaupés, Costa Pacífica y Costa Atlántica [3].

1.1.1. Propiedades Fisicoquímicas y estructurales de la ilmenita

Cristalografía de la Ilmenita

La estructura cristalina de la ilmenita según análisis de DRX es la siguiente:

- Dimensiones de la celda. $a = 5,093\text{\AA}$, $c = 14,06\text{\AA}$.
- Volumen calculado de una celda unitaria, $V = 315,84\text{\AA}^3$.
- $Z = 6$.
- Morfología: Comúnmente presenta un espesor tabular $\{0001\}$.
- Sistema cristalino: Trigonal. Ver Figura 1 y Figura 2 [4].

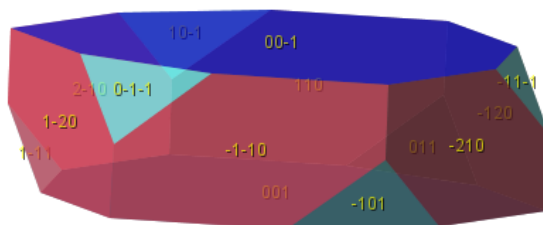


Figura 1. Sistema Cristalino de la ilmenita.

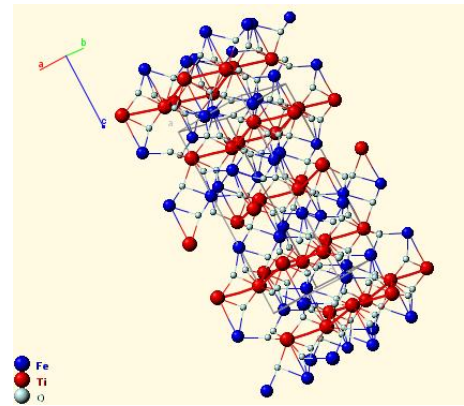


Figura 2. Estructura Ilmenita

Propiedades Físicas

- Color: Negro
- Raya: Marrón oscuro.
- Brillo: Metálico a submetálico.
- Dureza: 5 a 6.
- Tenacidad: Frágil.
- Transparencia: Los cristales son opacos.
- Fractura: Concoidal o irregular.
- Densidad (medida): $4,68 \text{ g/cm}^3$
- Densidad (calculada): $4,789 \text{ g/cm}^3$
- Minerales asociados: Nefelina, biotita, zircón, magnetita, rutilo, espinela, analcima, albita, apatito, monacita, calcita, microclina, olivina, pirrotita, y cuarzo.
- Magnetismo: Débil [2], [4].

Propiedades Químicas

La ilmenita tiene un peso molecular igual a 151,73 g/mol, y una composición distribuida de la siguiente forma (Ver Tabla 1):

Tabla 1. Componentes principales de Ilmenita.

| | % Elemental | % Óxidos |
|---|-------------|----------|
| Titanio – TiO ₂ | 31,56 | 52,65 |
| Hierro – Fe ₂ O ₃ | 36,81 | 47,35 |
| Oxígeno | 31,36 | |

La ilmenita también contiene pequeñas cantidades de impurezas entre las cuales están manganeso y magnesio, por esta razón es posible encontrar la presencia de sólidos como la geikielita (MgTiO₃) y la pirofanita (MnTiO₃) [2].

1.2. Titanil Sulfato

1.2.1. Propiedades Fisicoquímicas y usos

El titanil sulfato, TiOSO₄.2H₂O, es un sólido cuyo color varía entre blanco y amarillo suave, su peso molecular es 195,96 g/mol, su gravedad específica a 25°C varía entre 1,36 y 1,44. Además, absorbe fácilmente la humedad, es soluble en agua y presenta concentraciones de hierro en su estructura (20 – 60 ppm). El titanil sulfato es un producto intermedio en la producción comercial de TiO₂ vía sulfato, obtenido por la acidificación de la ilmenita con ácido sulfúrico.

Entre las principales aplicaciones del titanil sulfato se encuentran: síntesis de pigmentos de TiO₂, catálisis, fabricación de productos cosméticos, agente de curtido en la industria del cuero, purificación del cromo, entre otras [5].

1.3. Soportes (Al_2O_3 , ZrO_2)

Un soporte es una sustancia normalmente inerte sobre la que se dispersa una especie activa.

Las principales propiedades fisicoquímicas que debe tener un soporte son: dispersión de la fase activa, volumen de poro que permita el acceso a reactivos y productos, gran área superficial, composición química estable, resistencia a altas temperaturas, choques térmicos y a las vibraciones [6].

Los soportes más utilizados son (ver Tabla 2):

Tabla 2 Materiales utilizados en la preparación de soportes

| Materiales | Composición | Materiales | Composición |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| γ -alúmina | Al_2O_3 | Aluminato de magnesio | $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Sílice | SiO_2 | Titanato de aluminio | $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Dióxido de titanio | TiO_2 | Zeolita | $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ |
| Zirconia | ZrO_2 | Mullita | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| Carburo de silicio | SiC | Sepiolita | $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ |
| Nitruro de silicio | Si_3N_4 | Cordierita | $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}$ |
| Carbón activado | C | Metálicos | Fe-Cr-Al |

1.3.1. Zirconia

El óxido de zirconia (ZrO_2), es un material cerámico con un alto punto de fusión 2700°C , baja conductividad térmica, alta resistencia a la corrosión y estable bajo condiciones oxidantes o reductoras. Es un importante soporte catalítico porque posee propiedades ácidas y básicas [7].

El óxido de zirconia cristaliza en las fases monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica es estable hasta 1100°C , la transición de la fase monoclinica a

la tetragonal ocurre cerca a 1200 °C y la transición a la fase cúbica de la tetragonal se presenta alrededor de 2700 °C.

La zirconia comercial como soporte tiene un área superficial cercana a 50 m²/g, sin embargo es posible obtener zirconia con alta área superficial específica mayor a 100 m²/g mediante la variación de las condiciones del proceso de síntesis [8].

1.3.2. Alúmina

El óxido de aluminio (Al₂O₃) es un material cerámico que presenta un alto punto de fusión 2072 °C, elevada dureza y alta resistencia mecánica, siendo esta última afectada cuando es sometida a temperaturas superiores a 1000 °C. Es además un material con una elevada estabilidad química, resistente a la corrosión, insoluble en agua, soluble en soluciones alcalinas y en ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

La alúmina presenta muchas fases cristalinas, como el Corindón ó α -alúmina, una fase estable termodinámicamente en un amplio rango de temperaturas, y utilizado como material abrasivo debido a su alta dureza. Otra fase empleada ampliamente es la γ -alúmina, el soporte comercial más utilizado, debido a su estabilidad térmica y su amplio espectro de propiedades físicas, químicas y catalíticas. Por lo general tiene una superficie específica cerca a los 250 m²/g, estabilidad térmica hasta 900 °C, y buena capacidad para formar partículas estables mecánicamente [9], [10].

1.4. Caracterización de sólidos

1.4.1. Caracterización estructural

1.4.1.1. Espectroscopia de absorción atómica

Es una técnica utilizada para determinar la concentración de un elemento metálico en una muestra.

En esta técnica los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a estados excitados por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía. Esta cantidad de energía se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento [11].

1.4.1.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, DRX puede ser usada para obtener información sobre la estructura de materiales cristalinos. Los componentes presentes en una muestra sólida pueden ser identificados empleando bases de datos de referencia como el *Powder Diffraction File* (PDF).

La técnica de difracción consiste en hacer incidir sobre un material sólido, un haz de rayos X, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X [12].

1.4.1.3. Fluorescencia de rayos X

Es una técnica espectroscópica utilizada para realizar análisis elemental, utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X, la cual logra expulsar electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares

vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra, la radiación X emitida será característica para cada elemento [13].

1.4.1.4. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (FT-IR) permite identificar un compuesto o conocer la composición de una muestra. Esta técnica se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

Es importante tener en cuenta que cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo [14], [15].

1.4.1.5. Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El método más común para medir el área superficial, es el desarrollado por Brunauer, Emmett, y Teller. Este modelo supone que sobre la primera capa adsorbida se pueden adsorber otras moléculas de gas formando 'pilas' o complejos multimoléculas o multicapa, pudiéndose generar dos casos:

- La primera se adsorbe por quimisorción y las demás por fisisorción.
- Todas las capas son adsorbidas físicamente.

Este método supone que para la primera capa la tasa de evaporación es considerada igual a la tasa de condensación y el calor de adsorción es totalmente independiente al cubrimiento, es decir, que la primera capa de adsorbato presenta un calor fijo de adsorción. Para capas superiores a la primera, la tasa de adsorción se toma proporcional a la fracción de la capa más baja aun vacante. La tasa de desorción es proporcional a la cantidad presente en esa capa. El calor de adsorción para todas las capas excepto la primera es asumido igual al calor de licuefacción o evaporación del gas adsorbido. Considerando un equilibrio dinámico entra cada capa y la fase gaseosa, se obtienen la ecuación de BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido a una presión P.

V_m = Volumen de gas adsorbido en la primera capa.

P₀ = Presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura de operación.

C = Constante relacionada exponencialmente a los calores de adsorción y licuefacción del gas.

$$C = e^{(q_1 - q_l)/RT}$$

Donde:

q_1 = Calor de adsorción de la primera capa.

q_l = Calor de licuefacción del gas adsorbido sobre todas las capas

R = Constante de los gases [16], [17].

1.4.2. Caracterización ácida: indicadores de Hammett y titulación con *n*-butilamina

Otro detalle importante que hace referencia a la estructura de la superficie de estos sólidos ácidos, son las propiedades ácidas o básicas del sólido, importante en los productos de intercambio iónico y en catálisis heterogénea. Una completa descripción de la acidez superficial requiere la determinación de un factor intensivo (la fuerza ácida), y un factor extensivo, (el número de centros ácidos).

La fuerza ácida de una superficie sólida es definida como la habilidad de la superficie de convertir una base en su ácido conjugado. Si la reacción procede por medio de transferencia protónica desde la superficie al adsorbato, la fuerza ácida es cuantitativamente expresada por la función ácida de Hammett y Deyrup [18].

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Donde [B] y [BH⁺] son las concentraciones de la base y su ácido conjugado respectivamente, y pK_a es el Pk_{BH⁺}.

Si la reacción toma lugar por medio de transferencia de pares de electrones a partir del adsorbato a la superficie, H_o se expresa por:

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]}$$

Donde [AB] es la concentración de la base, la cual reacciona con el ácido Lewis o el par aceptor de electrones A. La cantidad de sitios ácidos en el sólido es usualmente expresada como mili moles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido.

Existen dos métodos principales para la determinación de fuerza y cantidad ácida de un sólido. El método de titulación con una amina (titulación con n-butilamina) usando indicadores de Hammett y un método de adsorción gaseosa (adsorción de amonio y piridina).

En el método de titulación con n-butilamina usando indicadores, el color de los indicadores adecuados que se adsorbe en la superficie dará una medida de su fuerza ácida. Si el color adsorbido es de la forma ácida del indicador, entonces el valor de la función HO del sólido es igual o menor del pKa del ácido conjugado del indicador.

La cantidad de sitios ácidos en la superficie de un sólido puede ser medida por titulación con n-butilamina. El método consiste en la titulación de un sólido ácido suspendido en benceno con n-butilamina, usando indicadores de pKa diferentes. Este método da la suma de la cantidad de ambos sitios ácidos, sitios Bronsted y sitios Lewis.

1.5. Reacción de Esterificación

Los ésteres alquílicos son producidos generalmente por esterificación de ácidos grasos con alcohol [19] o mediante la reacción directa con aceite vegetal, conocida como la reacción de transesterificación, que parte de un triglicérido y un alcohol para producir monoglicéridos diglicéridos y, finalmente, un éster diferente [20]. Mediante estas reacciones se modifican químicamente los aceites vegetales y

ácidos grasos libres a productos de mayor valor agregado, para la obtención de productos oleoquímicos básicos, entre estos, el técnicamente conocido como biodiesel, que es una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos [21]. La reacción de esterificación consiste en una reacción en equilibrio donde, generalmente, se utiliza el alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos [22]. En principio, la velocidad de reacción aumenta con la introducción de un catalizador, en donde el sitio ácido de este se une al oxígeno del grupo carbonilo, produciendo un carbocatión que posteriormente es atacado nucleofílicamente por el alcohol, liberando agua y produciendo un alquil éster de ácido graso [23].

En la Figura 3, se observa el mecanismo general de la esterificación de ácidos grasos

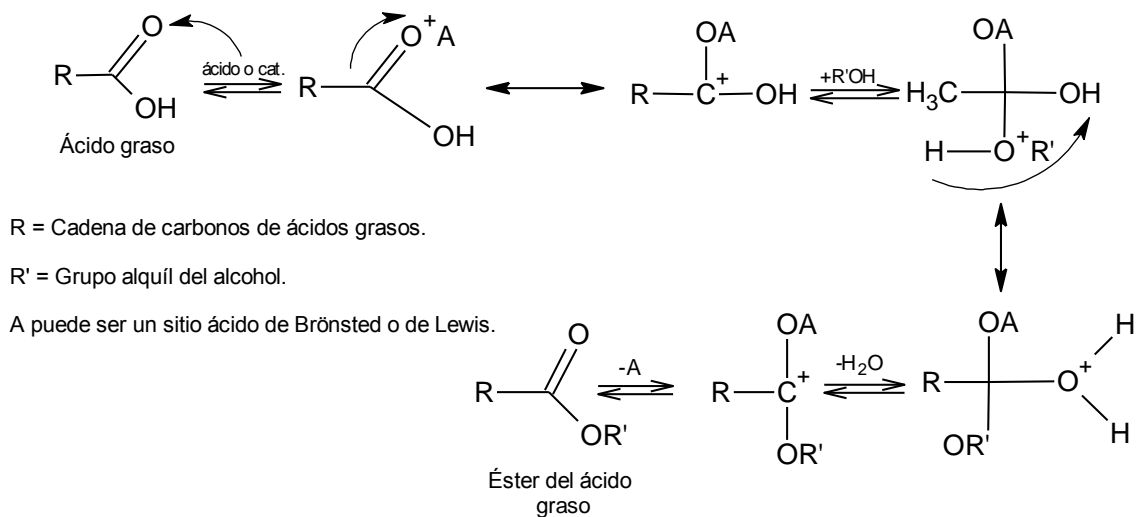


Figura 3. Mecanismo de la reacción de esterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador ácido.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de soportes

2.1.1. Zirconia

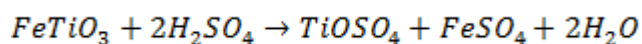
A una solución 1M de oxiclورو de zirconio se adicionó hidróxido de amonio al 25% hasta alcanzar un pH igual a 8. En un embudo de capa filtrante se procedió a la separación del precipitado de la solución acuosa. El sólido fue lavado con agua destilada, para así retirar los iones cloruro. Con el fin de eliminar la humedad la muestra fue secada a 120°C por un periodo aproximado de 24 horas.

2.1.2. Alúmina

A una mezcla de 18 mL de agua destilada con 100 mL de tert-butanol, se ajustó el pH a 9 con hidróxido de amonio al 25%. A esta mezcla se adicionó una solución que contenía 100 mL de tert-butanol y 32 mL de tri-sec-butóxido de aluminio. La muestra se secó a 120°C por un periodo aproximado de 24 h.

2.2. Extracción de titanil sulfato a partir de ilmenita.

Ilmenita molida durante 40 h se atacó con ácido sulfúrico al 95% p/p a 180 °C durante 4 horas, utilizando una relación masa:volúmen de 1 g:16 mL. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



El sólido fue separado y lavado con etanol con el propósito de disolver excesos de ácido, posteriormente fue lavado con agua con el fin de extraer la cantidad restante del titanil sulfato formado durante la reacción.

En el Anexo A se presentan los análisis por DRX y FRX de la ilmenita molida por 40 h.

2.3. Impregnación de los soportes con titanil sulfato

Zirconias y alúminas fueron sulfatadas empleando diferentes volúmenes de titanil sulfato de una solución 0,40 M de titanio durante 24 h, luego se secaron por un periodo de 24 horas a 120°C. Las alúminas fueron calcinadas a 500°C y las zirconias a 600°C [24-26].

2.4. Medición del área superficial

En un equipo NOVA 1200 marca Quantachrome se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las zirconias y alúminas sulfatadas. El área superficial fue calculada utilizando la ecuación de BET, mientras que el tamaño de diámetro de poro fue calculado utilizando el método de BJH.

2.5. Espectroscopia de infrarrojo FT-IR

La muestra se mezcló con KBr puro y seco en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que se empleó para preparar las pastillas, las cuales fueron analizadas en un equipo marca Bruker modelo Tensor 27.

2.6. Espectroscopia de absorción atómica

La cantidad de titanio presente en el lixiviado fue cuantificado por absorción atómica en un espectrofotómetro marca PERKIN-ELMER modelo 372, bajo las siguientes condiciones: lámpara de cátodo hueco para la medición de Ti, mezcla de gases conformada por acetileno y óxido nitroso, ancho de rendija de 0,2 nm y longitud de onda de 365,3 nm. La curva de calibración se elaboró a partir de 6 soluciones patrón empleando un estándar J.T BAKER de 1000 ppm, ver Anexo B.

2.7. Difracción de rayos-X

Las muestras fueron pulverizadas y llevadas a un tamaño de 38 μm (400 mesh). La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro marca RIGAKU, modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 kV, corriente 20 mA, rendijas DS 1.0°, RS 0.3 mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° de 2θ , rango de medición 2-70° de 2θ , radiación $\text{CuK}\alpha 1$, monocromador de grafito, detector de centelleo, tipo de barrido a pasos y tiempo de muestreo 1 segundo.

2.8. Fluorescencia de rayos-X

El análisis elemental se realizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersa. La muestra fue depositada en un porta muestra de polipropileno, provisto con una película polimérica de C_3H_6 . El análisis de los sólidos se realizó en un espectrómetro marca Shimadzu EDX 800 HS, detector de Si en estado sólido, tubo de Rodio como fuente de Rayos-X y Colimador de 5 mm. La cuantificación de los elementos se realizó empleando el método de los parámetros fundamentales (FP) mediante el software DXP-700E.

2.9. Evaluación catalítica

La reacción de esterificación se realizó en un microrreactor Parr, adicionando 9,14 mL de ácido oleico al 75 % marca Merck conservando una relación molar ácido oleico:etanol de 1:10 y cerca del 2% en peso de catalizador respecto al peso de ácido oleico. Esta mezcla se mantuvo a 80°C, 120 Psi de N₂ y agitación constante. Con el fin de corroborar la transformación del ácido oleico en oleato de etilo, se realizó el seguimiento de la reacción de esterificación en un cromatógrafo de gases Agilent 6890, dispuesto con una columna HP-InnoWax de polietilenglicol, de dimensiones 30m X 0,320 mm X 0,25 µm (Anexo C), tomando una muestra de la mezcla cada 60 minutos durante las 7 horas de reacción. La cuantificación de los productos se realizó empleando un patrón de ácido oleico del 99,9 % de pureza con el cual se realizó una curva de calibración (Ver Anexo G)

2.10. Caracterización ácida de los catalizadores

La fuerza ácida y el número de sitios ácidos se midieron por titulación con indicadores de Hammet. Los indicadores empleados para dicha titulación fueron rojo de metilo, azul de timol y antraquinona. Ver Tabla 3.

Tabla 3. Valores de pK_a de algunos indicadores tipo Hammett.

| Indicador | Color de la forma básica | Color de la forma ácida | pK _a |
|---------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| Rojo metilo | Amarillo | Rojo | +4,8 |
| Azul de timol | Amarillo | Rojo | +1,65 |
| Antraquinona | Incoloro | Amarillo | -8,2 |

La medida de la fuerza ácida se realizó empleando 0,05 g de catalizador, al cual se adicionó una solución 0,1 % P/V del indicador en benceno. De esta manera se determinó si los sólidos bajo estudio son ácidos a los indicadores.

La cantidad de sitios ácidos se midió por medio de una titulación con n-butilamina. A 0,05 g de muestra seca se adicionaron 2,3 mL de benceno y 0,7 mL de la solución del indicador y luego se agregó gota a gota una solución de n-butilamina 0,01 N hasta alcanzar el cambio de color. [18].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Síntesis de los Catalizadores

La Tabla 4 muestra la cantidad de sulfatos impregnados obtenidos por FRX de los catalizadores. El contenido de sulfatos incrementó a medida que el volumen de la solución de titanil sulfato adicionado aumentaba.

Tabla 4. mmoles de sulfatos impregnados.

| Catalizador | mmoles SO ₄ impregnadas |
|--|------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -0,8 | 0,75 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -1,0 | 0,96 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -5,5 | 5,46 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -7,2 | 7,20 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -8,5 | 8,51 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -9,4 | 9,39 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,2 | 0,19 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,3 | 0,22 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -1,7 | 1,72 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -3,1 | 3,13 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -5,8 | 5,80 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -9,1 | 9,14 |

3.2. Infrarrojo

Las Figuras 4 y 5 muestran los espectros FT-IR de zirconias y alúminas sulfatadas.

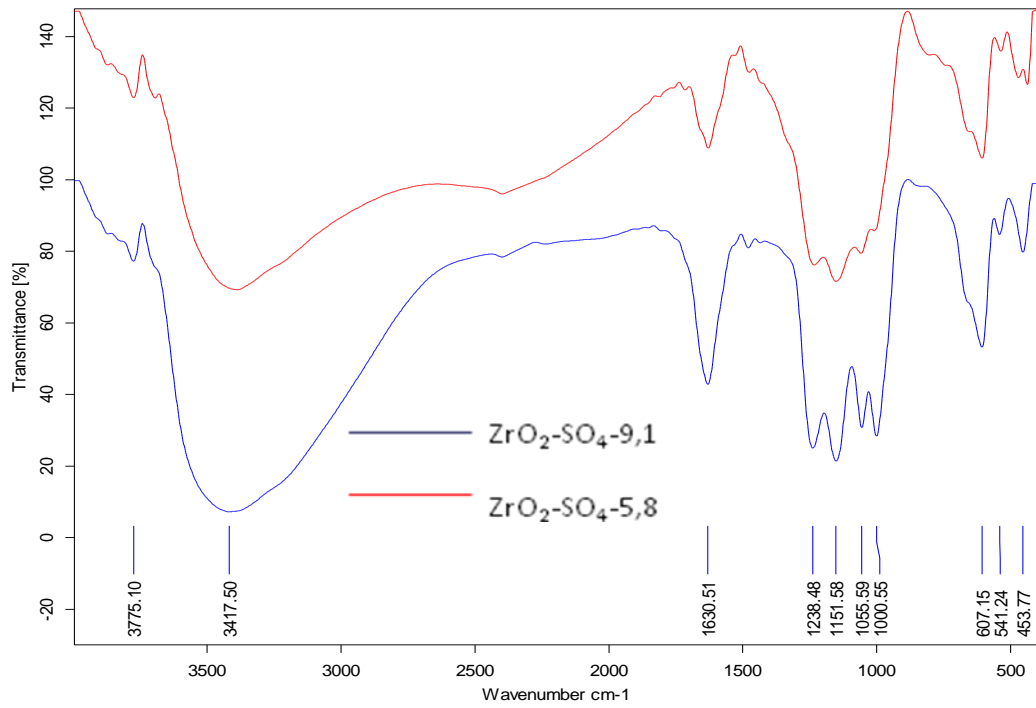


Figura 4. Comparación espectros de infrarrojo de ZrO₂-SO₄-9,1 y ZrO₂-SO₄-5,8.

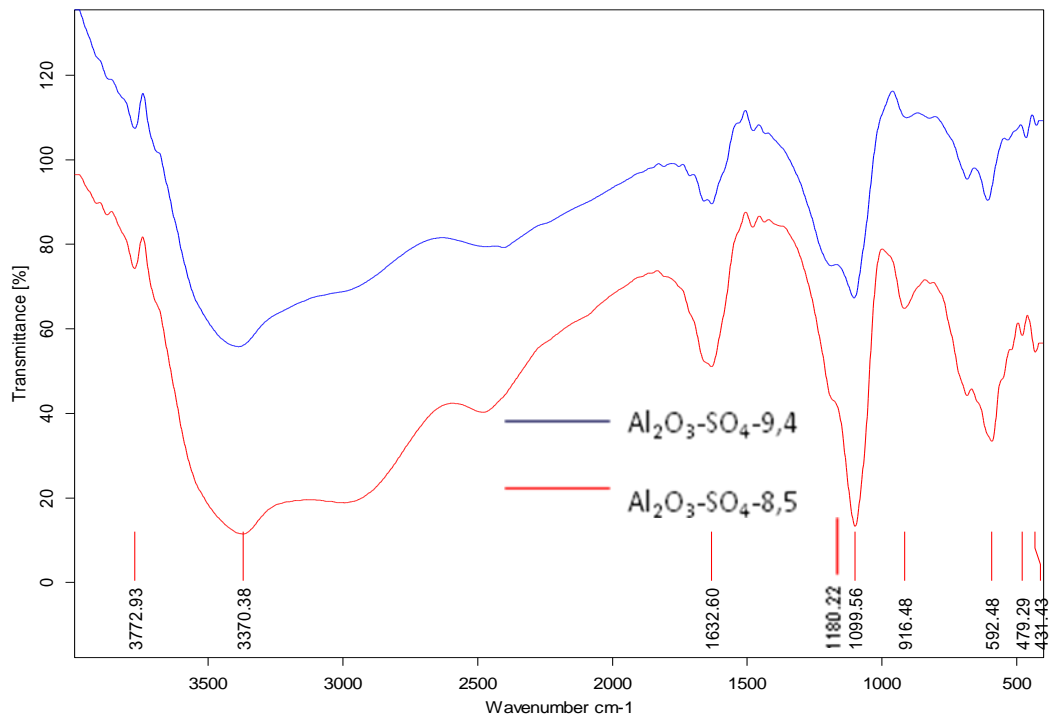


Figura 5. Comparación espectros de infrarrojo de Al₂O₃-SO₄-9,4 y Al₂O₃-SO₄-8,5.

En las anteriores figuras se observan las bandas ubicadas alrededor de 1600 y 3400 cm^{-1} en todos los catalizadores, las cuales corresponden a la deformación y tensión simétrica del grupo OH de las moléculas de agua sobre la superficie del sólido, respectivamente. Mientras que la banda alrededor de 3770 cm^{-1} , es asignada a la tensión antisimétrica de los grupos OH de las moléculas de agua también [27].

Para las zirconias sulfatadas $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$, se observan las bandas características del complejo sulfato bidentado en 1238 cm^{-1} , 1152 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 1001 cm^{-1} y 454 cm^{-1} [27], [28]. Para estos últimos catalizadores se puede observar una banda en 607 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración de los enlaces Zr-O; para los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$ en 592 cm^{-1} se presenta la vibración de los enlaces Al-O [29].

En cuanto a las alúminas sulfatadas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$ se observa una banda en 1099 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico del enlace S = O con una disminución en la simetría de esta debido a la aparición de una banda alrededor de 1180 cm^{-1} , además de una banda en 916 cm^{-1} , perteneciente al enlace asimétrico S – O [28] y un pico ubicado en 431 cm^{-1} que muestra la deformación de los enlaces O – S – O [27], indicando una coordinación monodentada.

Los espectros infrarrojos de los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ frescos y usados se muestran en el Anexo D, donde se puede observar la estabilidad de estos debido a la baja lixiviación de los sulfatos. Los IR de los catalizadores que presentaron menor actividad catalítica se encuentran en el Anexo D.

3.3. Difracción de Rayos-X

La Figura 6 muestra los patrones de difracción de rayos-x, de los catalizadores: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$.

Las zirconias y alúminas sulfatadas se caracterizaron por exhibir un perfil de difracción amorfo debido a su baja cristalinidad, por lo que no se pudieron identificar las fases presentes en estos catalizadores por la base de datos PDF-2. La fase sulfato no se observó en ninguno de los catalizadores, lo cual indica que estos grupos están altamente dispersos sobre la superficie del sólido.

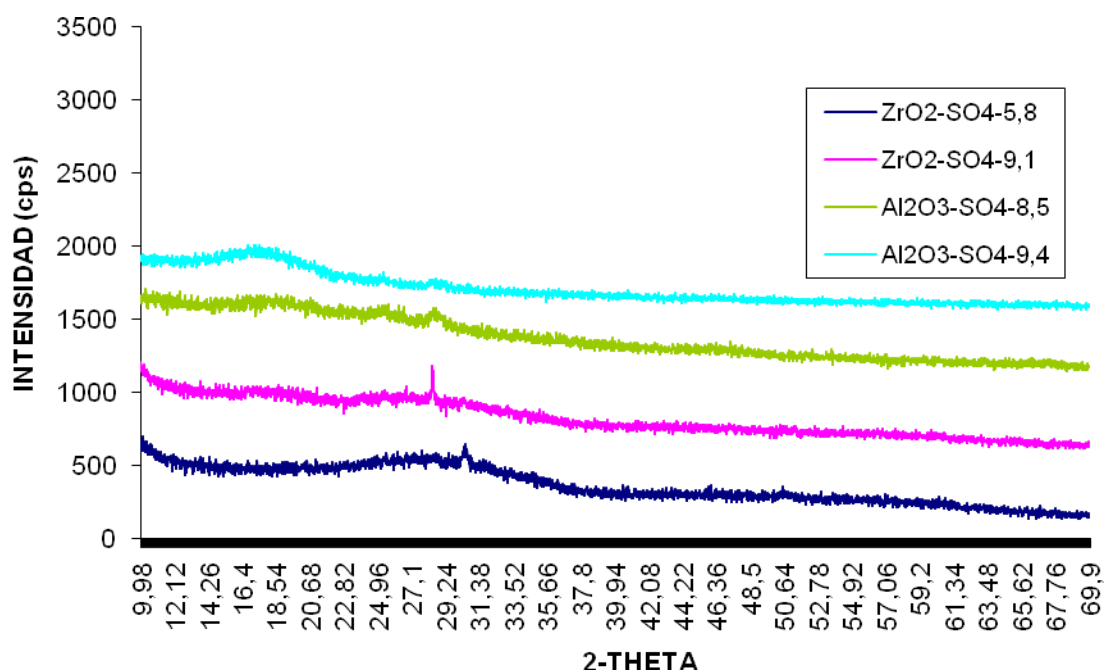


Figura 6. Difractogramas de alúminas y zirconias sulfatadas.

Los difractogramas de las zirconias y alúminas sulfatadas que tuvieron menor actividad catalítica presentados en el Anexo E, muestran que al incrementar la cantidad de sulfatos sobre la superficie de los catalizadores aumenta la amorficidad de estos.

3.4. Espectroscopia de absorción atómica

En la Tabla 5 se presentan las absorbancias de las soluciones estándar y de la solución de titanil sulfato.

Tabla 5. Lecturas de absorbancia de la curva de calibración (ver anexo B) y la solución de titanil sulfato.

| Muestra | Concentración [ppm] | Absorbancia |
|----------------------|---------------------|-------------|
| Blanco | 0 | 0,03 |
| Solución patrón 1 | 10 | 0,013 |
| Solución patrón 2 | 20 | 0,021 |
| Solución patrón 3 | 30 | 0,029 |
| Solución patrón 4 | 40 | 0,037 |
| Solución patrón 5 | 60 | 0,053 |
| Solución patrón 6 | 80 | 0,068 |
| Solución impregnante | 17,12 | 0,027 |

El porcentaje de Ti extraído se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\% Ti \text{ extraído} = \frac{Ti_{\text{disuelto en solución}}}{Ti_{\text{presente en ilmenita}}} * 100$$

$$Ti_{\text{presente en ilmenita}} = W_{\text{muestra}} * \%Ti_{\text{ilmenita molida 40 h}}$$

$$\% Ti \text{ extraído} = 64,8 \%$$

En el Anexo A se encuentra el % Ti ilmenita molida por 40 h.

3.5. Fluorescencia de rayos X

El análisis elemental de zirconias y alúminas sulfatadas se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. FRX catalizadores: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$.

| Catalizador | Al | Zr | Hf | S | Fe | Ti | Mn | Si | Zn | O |
|--|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$ | 26,849 | 0,003 | ----- | 11,507 | 7,405 | 1,800 | 0,118 | 0,516 | 0,007 | 51,795 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$ | 24,214 | 0,008 | ----- | 12,559 | 8,538 | 2,073 | 0,126 | 0,398 | 0,006 | 52,078 |
| $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$ | ----- | 48,172 | 0,808 | 7,755 | 5,847 | 1,441 | 0,043 | ----- | 0,018 | 35,916 |
| $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ | ----- | 36,490 | 0,633 | 12,896 | 6,003 | 1,648 | 0,077 | ----- | 0,011 | 42,242 |

Los resultados muestran la presencia de elementos en la superficie del catalizador tales como S, Fe, Ti, Mn, Si y Zn, debido a que estos provienen de la solución resultante de la extracción de la ilmenita, empleada para impregnar los catalizadores. La presencia de Hf en las zirconias sulfatadas se debe a que el precursor oxiclورو de zirconio utilizado en la preparación del soporte contenía dicho elemento. En el Anexo F se pueden observar los resultados de fluorescencia de rayos-X, para los catalizadores que tuvieron una menor actividad.

De acuerdo a FRX del residuo de la ilmenita atacada, el porcentaje de titanio extraído fue del 58.44 %. En las Figura 7 y 8 se presentan los porcentajes de TiO_2

y Fe_2O_3 adsorbidos en la superficie de los catalizadores, los cuales fueron calculados mediante análisis de FRX.

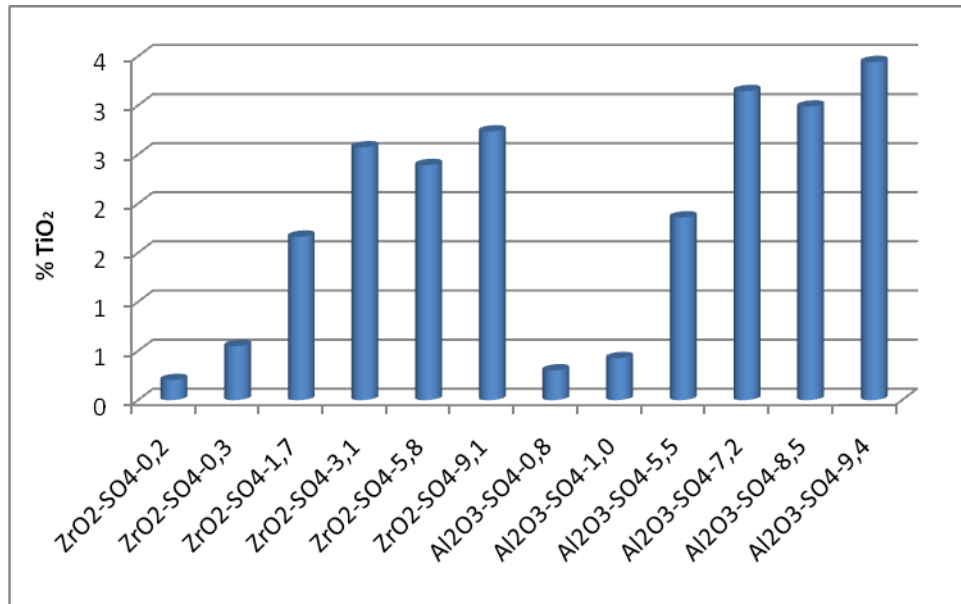


Figura 7. % TiO_2 presente en las alúminas y zirconias sulfatadas.

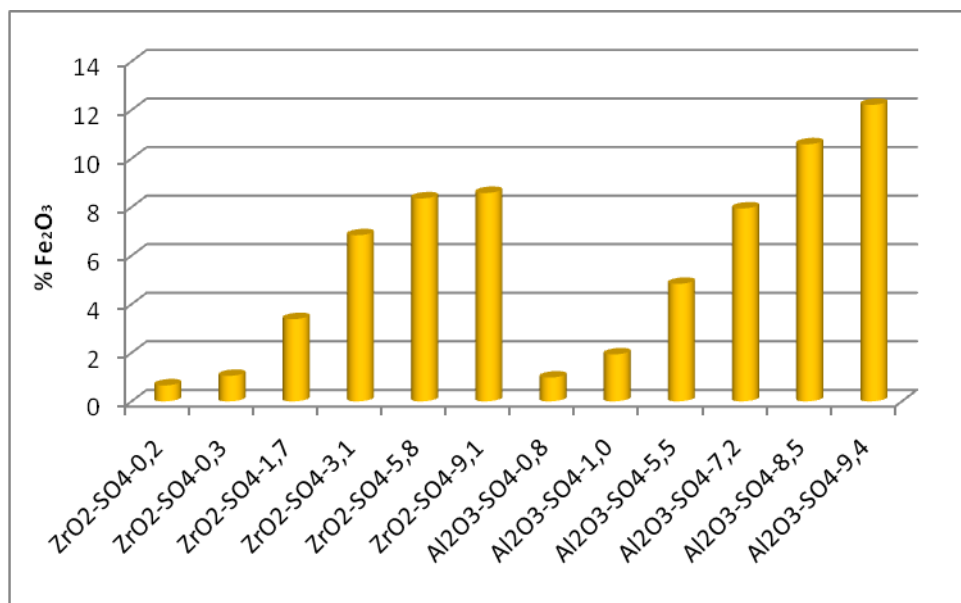


Figura 8. % Fe_2O_3 presente en las alúminas y zirconias sulfatadas.

En las Figuras 7 y 8 es posible observar que las alúminas en comparación con las zirconias adsorben una mayor cantidad de TiO_2 y Fe_2O_3 para un volumen igual de solución impregnada.

La cantidad de óxidos adsorbidos incrementan de la misma forma que lo hacen los sulfatos, ver Tabla 4.

3.6. Área Superficial Específica BET

En la Tabla 7, se presenta el área superficial y el diámetro promedio del poro de los catalizadores. Es posible observar en dicha tabla como el área superficial disminuye cuando aumenta la cantidad de sulfatos depositados en la superficie de las alúminas y zirconias [30-34].

Los catalizadores son del tipo mesoporoso, excepto las zirconias sulfatadas $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-3,1}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ que se caracterizaron por tener una estructura macroporosa [35]. En el Anexo H, se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los catalizadores que lograron un mejor desempeño.

Tabla 7 Área superficial específica y medidas del tamaño del poro

| Catalizador | Área Superficial [m²/g] | Diámetro de poro promedio [nm] |
|--|---|---------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 251 | 6,86 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -0,8 | 242 | 10,4 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -1,0 | 237 | 11,6 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -5,5 | 133 | 12,3 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -7,2 | 83 | 14,3 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -8,5 | 68 | 14,1 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -9,4 | 35 | 15,7 |
| ZrO ₂ | 92 | 21,5 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,2 | 83 | 32,5 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,3 | 78 | 35,3 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -1,7 | 56 | 44,8 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -3,1 | 23 | 93,7 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -5,8 | 16 | 94,6 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -9,1 | 5 | 92,5 |

3.7. Medida de la fuerza y número de sitios ácidos

La cantidad de sitios ácidos de los catalizadores se determinó por medio de titulación con n-butilamina empleando el indicador rojo de metilo. La fuerza ácida se midió con los indicadores de Hammett rojo de metilo, azul de timol, y antraquinona. La fuerza ácida de las zirconias y alúminas sulfatadas se muestran en la Tabla 8 y la cantidad de sitios ácidos por gramo en la Tabla 9.

Los signos (+) significan que el sólido presenta una fuerza ácida mayor que la del indicador y los negativos (-) que su fuerza ácida es menor que la del indicador.

Tabla 8. Distribución de la fuerza ácida de los catalizadores utilizando indicadores de Hammett.

| Catalizador | Rojo metilo pKa = +4,8 | Azul de timol pKa = +1,65 | Antraquinona pKa = -8,2 |
|--|---------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -0,8 | + | - | - |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -1,0 | + | - | - |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -5,5 | + | + | - |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -7,2 | + | + | + |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -8,5 | + | + | + |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -9,4 | + | + | + |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,2 | + | - | - |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,3 | + | - | - |
| ZrO ₂ -SO ₄ -1,7 | + | - | - |
| ZrO ₂ -SO ₄ -3,1 | + | - | - |
| ZrO ₂ -SO ₄ -5,8 | + | + | - |
| ZrO ₂ -SO ₄ -9,1 | + | + | + |

Según los resultados mostrados en la Tabla 8 para la distribución de fuerza ácida de las alúminas y zirconias se observó que todas presentaron un valor pKa menor a +4,8. Los catalizadores Al₂O₃-SO₄-0,8, Al₂O₃-SO₄-1,0, ZrO₂-SO₄-0,3, ZrO₂-SO₄-0,3, ZrO₂-SO₄-1,7, ZrO₂-SO₄-3,1, tienen un valor de Hammett entre +4,8 > pKa > +1,65. La alúmina Al₂O₃-SO₄-5,5 y la zirconia ZrO₂-SO₄-5,8 presentaron una fuerza ácida mayor que la del azul de timol pero menor que la de la antraquinona cuyo valor de Hammett es de -8,2. Los catalizadores que mostraron la mayor distribución de fuerza ácida con un valor de Hammett inferior a -8,2 fueron, Al₂O₃-SO₄-7,2, Al₂O₃-SO₄-8,5, Al₂O₃-SO₄-9,4 y ZrO₂-SO₄-9,1. Sin embargo, esto no significa que estos cuatro sólidos posean la misma fuerza ácida, ya que para determinar esto, es necesario utilizar indicadores con valores de Hammett inferiores a -8,2 y de esta forma encontrar el valor donde el sólido posea una

fuerza ácida inferior a la del indicador para poder proporcionar un rango de fuerza ácida.

Tabla 9. Acidez superficial de los catalizadores [mmol de sitios ácidos/g].

| Catalizador | Rojo metilo pKa = +4,8 |
|--|-------------------------------|
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -0,8 | 0,7 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -1,0 | 0,8 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -5,5 | 3,4 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -7,2 | 7,0 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -8,5 | 8,6 |
| Al ₂ O ₃ -SO ₄ -9,4 | 10,8 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,2 | 0,3 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -0,3 | 0,4 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -1,7 | 2,5 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -3,1 | 2,6 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -5,8 | 5,8 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -9,1 | 7,4 |

Los resultados presentados en la Tabla 9 muestran un incremento de la acidez superficial en las alúminas y zirconias sintetizadas a medida que aumenta la cantidad de iones sulfatos adicionados al sistema. Los catalizadores que presentaron la mayor cantidad de sitios ácidos fueron, Al₂O₃-SO₄-7,2, Al₂O₃-SO₄-8,5, Al₂O₃-SO₄-9,4 y ZrO₂-SO₄-9,1. En general las alúminas fueron más ácidas que las zirconias sulfatadas.

3.8. Evaluación Catalítica

La conversión de ácido oleico se calculó empleando la siguiente ecuación y la curva de calibración del Anexo G.

$$\% \text{ Conversión ácido oleico} = \frac{\text{ppm iniciales del ácido} - \text{ppm del ácido en el tiempo } t}{\text{ppm iniciales del ácido}} * 100$$

El Anexo I presenta los resultados de la actividad de las zirconias y alúminas sulfatadas en la reacción de esterificación del ácido oleico al 75 % con etanol.

Las Figuras 9 y 10 muestran el efecto de la cantidad de mmoles de sulfato en la conversión del ácido oleico para las alúminas y zirconias sulfatadas a las 7 horas de reacción.

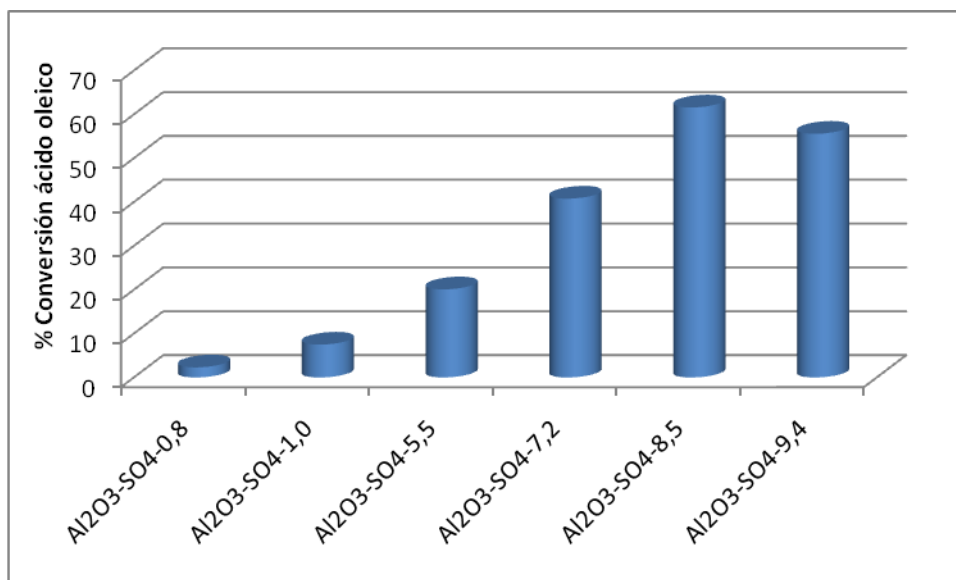


Figura 9. %Conversión ácido oleico al cabo de 7 horas para las alúminas sulfatadas.

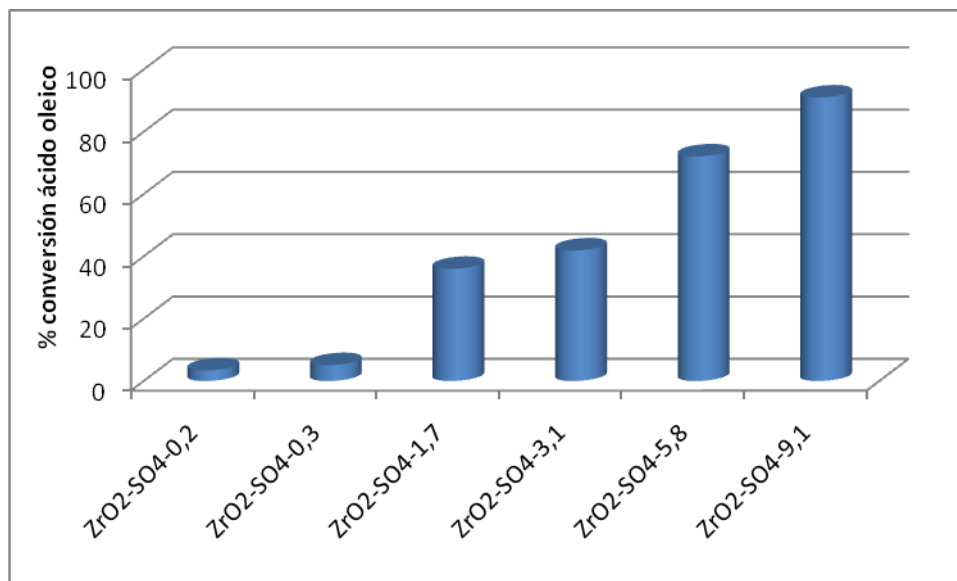


Figura 10. %Conversión ácido oleico al cabo de 7 horas para las zirconias sulfatadas.

Los catalizadores Al₂O₃-SO₄-8,5 y Al₂O₃-SO₄-9,4 mostrados en la Figura 9, presentaron la menor área superficial, el mayor diámetro de poro, la mayor cantidad de sitios ácidos y la actividad catalítica más alta.

De acuerdo con la Figura 10 la mayor actividad catalítica fue lograda por las zirconias ZrO₂-SO₄-3,1, ZrO₂-SO₄-5,8 y ZrO₂-SO₄-9,1, las cuales mostraron baja área superficial, macroporosidad y la mayor cantidad de sitios ácidos.

La alúmina Al₂O₃-SO₄-9,4 a pesar de presentar la mayor acidez, esta solo alcanzó una conversión máxima del 56 %, valor inferior al obtenido por las zirconias ZrO₂-SO₄-5,8 y ZrO₂-SO₄-9,1 el cual fue de 72 % y 91 %, respectivamente.

Los perfiles cromatográficos característicos de la reacción de esterificación del ácido oleico con el catalizador ZrO₂-SO₄-9,1 se presentan en el Anexo G.

En la Tabla 10 se encuentra una comparación de los resultados obtenidos en la esterificación de ácido oleico con alúminas y zirconias sulfatadas con titanil sulfato ($ZrO_2-SO_4-9,1-600$ y $Al_2O_3-SO_4-9,4-500$), y otros catalizadores reportados en la literatura a las 4 horas de reacción.

Tabla 10. Comparación de resultados obtenidos en la reacción de esterificación del ácido oleico, utilizando diferentes condiciones.

| Autor | Catalizador | T [°C] | Relación molar ácido:alcohol | % Catalizador | % Conversión | Tiempo de reacción |
|----------------------------|--|-------------------|---|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Este trabajo [2010] | $ZrO_2-SO_4-9,1$ | 80 | 1:10 (etanol) | 2 | 84,2 | 4 |
| Este trabajo [2010] | $Al_2O_3-SO_4-9,4$ | 80 | 1:10 (etanol) | 2 | 48,5 | 4 |
| Aldana J. y col [2008] | TiO_2/SO_4^{-2} (NH_4) $_2SO_4$ -IS | 80 | 1:10 (etanol) | 2 | 61 | 4 |
| Aldana J. y col [2008] | TiO_2/SO_4^{-2} (NH_4) $_2SO_4$ | 80 | 1:10 (etanol) | 2 | 86,1 | 4 |
| Estévez M. y col [2008] | TiO_2-SO_4-1 | 80 | 1:10 (etanol) | 2 | 25,3 | 4 |
| Jaimes R. y col [2008] | SnO_2-SO_4-1 | 80 | 1:10 (etanol) | 3 | 49,8 | 4 |
| Jaimes R. y col [2008] | ZrO_2-SO_4-1 | 80 | 1:10 (etanol) | 3 | 34,8 | 4 |
| Álvarez M. y col [2007] | $Al_2O_3/(NH_4)_2SO_4$ | 86 | 1:10 (etanol) | 3 | 39,8 | 4 |
| Juan J. y col [2007] | $ZrSO_4-SiO_2$ | 110 | 1:1,2 (n-butanol) | 5 | 94 | 4 |

Aldana y col [2008] sintetizaron titanias sulfatadas in situ y por impregnación, encontrando que al impregnar con sulfato de amonio es posible alcanzar un

porcentaje de conversión del 86,1%, mayor que el logrado por las titanias preparadas in situ. El catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ presentó un porcentaje de conversión cercano al de la titania $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, evaluada bajo las mismas condiciones de este trabajo.

Los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$ presentaron mayor actividad catalítica que las titanias sulfatadas preparadas por Estévez y col [2008].

El catalizador $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ presentó mayor actividad que la zirconia $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-1}$ preparada por Jaimes y col [2008] por impregnación con ácido sulfúrico y evaluada con un 3% de catalizador.

Un estudio de la actividad catalítica en la reacción de esterificación de ácido oleico de γ -alúminas sulfatadas realizado por Álvarez y col [2007] encontró que las propiedades texturales y de acidez son determinantes en la actividad catalítica, concluyendo que al emplear sulfato de amonio como precursor se alcanzaban las mejores conversiones. El catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4}$ fue más activo que las γ -alúminas sulfatadas.

Juan J. y col realizaron la esterificación del ácido oleico utilizando como catalizador sulfato zirconio soportado en sílica, alcanzando un porcentaje de conversión del 94% transcurridas 4 horas de reacción. Sin embargo, la temperatura de reacción de 110 °C y el porcentaje de catalizador de 5%, supera las condiciones empleadas en la presente investigación.

Díaz y col. [2003] utilizaron como catalizador una sílica mesoporosa con grupos dialquil silanos, obteniendo un porcentaje de conversión aproximado de 89% transcurridas 8 horas de reacción y el porcentaje máximo alcanzado después de 24 horas de reacción fue cercano al 100%. Sin embargo los autores emplearon una temperatura de 120°C y un porcentaje de catalizador del 5%, las cuales son condiciones superiores a las utilizadas en el presente trabajo.

4. CONCLUSIONES

- En las zirconias y alúminas la adición de titanil sulfato incrementa la fuerza ácida, la acidez superficial y la actividad catalítica. Las alúminas sulfatadas son más ácidas pero menos activas.
- La estructura macroporosa de las zirconias sulfatadas $ZrO_2-SO_4-3,1$, $ZrO_2-SO_4-5,8$ y $ZrO_2-SO_4-9,1$, favorece la difusión de las moléculas en la reacción de esterificación del ácido oleico con etanol, logrando las conversiones más altas.
- Las zirconias sulfatadas aumentan su amorficidad al incrementar la cantidad de titanil sulfato empleado en la impregnación. Los óxidos de hierro y titanio sulfatados se encuentran altamente dispersos sobre la superficie de los catalizadores.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] THE COLUMBIA ENCYCLOPEDIA, SIXTH EDITION. Ilmenite. [en línea] <<http://www.encyclopedia.com/doc/1E1-ilmenite.html>>. [Citado el: 10 de Noviembre de 2009.].

[2] JOLYON, Ralph. IDA, Chau. Ilmenite. [En línea]. <<http://www.mindat.org/min-2013.html>>. [Citado el: 10 de Noviembre de 2009.].

[3] GONZALEZ OVIEDO, Leopoldo. Análisis Financiero para Mineralizaciones de Ilmenita en la Sierra Nevada de Santa Marta. *Boletín Geológico*. Vol 38, No. 1-3, pp 1-82. **2000**.

[4] MINERALS ZONE WORLD MINERAL EXCHANGE. Ilmenite [En línea]. <<http://www.mineralszone.com/minerals/ilmenite.html>>. [Citado el: 10 de Noviembre de 2009.].

[5] GRZMIL, Barbara. GRELA, Daniel. KIC, Bogumil. MARCIN, Podsiadly. The Influence of Admixtures on the Course of Hydrolysis of Titanyl Sulfate. *Polish Journal Of Chemical Technology*. Vol. 10, No. 3, pp 4-12. **2008**

[6] AVILA, Pedro. Utilización de Catalizadores Monolíticos en Procesos de Descontaminación Ambiental. *Instituto de catálisis y petroleoquímica*. Vol. 28, No. 49. **1998**.

[7] QUIÑONES, J. NG LEE, Y. Zirconia en Polvo de Alta Área Superficial: Influencia de los Parámetros de Síntesis. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. Vol. 21, pp 12-17. **2001**.

8. SLATEN, Colin. AKI, Sudhir. Catalyst and Process for the Conversion of Nitrous Oxide. *423351*. **2007**.

[9] IZQUIERDO, José Felipe. CUNILL, Fidel. TEJERO, Javier. IBORRA, Montserrat. FITÉ, Carles. Cinética de las Reacciones Químicas. Barcelona: Edicions de la Universitat de Barcelona, **2004**.

[10] DYNAMIC CERAMIC PRECISION ENGINEERING CERAMIC SOLUTIONS. Alumina. [En línea] <<http://www.dynacer.com/alumina.htm>>. [Citado el: 13 de Noviembre de 2009].

[11].ESPECTROMETRIA.COM. Absorción atómica [En línea]. <http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin_atmica> [Citado el: 20 de Noviembre de 2009].

[12] CAÑADA RUDNER, Pedro. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación. [En línea] <<http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>> [Citado el: 20 de Noviembre de 2009].

[13] UNIVERSIDAD DE ALICANTE SERVICIOS TÉCNICOS DE INVESTIGACIÓN. Fluorescencia de rayos X [En línea] <http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/frx.html>. [Citado el: 21 de Noviembre de 2009].

[14] ESPECTROMETRIA.COM. Infrarrojo [En línea] <http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja>. [Citado el: 21 de Noviembre de 2009.]

[15] SKOOG, Douglas. JAMES, Holler. CROUCH Stanley. Principios de Análisis instrumental. México D.F: Cengage Learning, **2008**.

[16].THOMAS, J. THOMAS, W. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. New York: VCH, **1996**.

[17] SATTERFIELD, Charles. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. New York: Mc Graw Hill, **1991**.

- [18] YURDAKOÇ, Mürüvvet. AKÇAY, Mehmet. TONBUL, Yalçın. OK, Fatih. YURDAKOÇ, Kadir. Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl_3 , FeCl_3 , $\text{Cr}(\text{acac})_3$ and $\text{FeCr}(\text{acac})_3$ as precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 111, No. 1-3, pp 211-218. **2007**.
- [19] CHONGKHONG, S. TONGURAI, C. CHETPATTANANONDH, P. BUNYAKAN, C Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 31, No. 8, pp 563-568. **2007**.
- [20] CRABBE, E. NOLASCO, C. KOBAYASHI, G. SONOMOT, K., ISHIZAKI, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*. Vol. 37, No 1, pp 65-71. **2001**.
- [21] RAMADHAS, A. JAYARAJ, S. MURALEEDHARAN, C Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*. Vol. 84, No 4, pp 335-340. **2005**.
- [22] ZHANG, Y. DUBÉ, M. MCLEAN, D. KATES, M. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. Vol. 89, No 1, pp 1-16. **2003**.
- [23] MEHER, L. VIDYA, S. NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification (review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 10, No 3, pp 248-268. **2004**.
- [24]. XIE, W. PENG, H. CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied catalysis*. Vol. 300, No 1, pp 67-74. **2005**.
- [25]. SUN, H. DING, Y. DUAN, J. ZHANG, Q. WANG, Z. LOU, H. ZHENG, X. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO_2 supported La_2O_3 catalyst. *Bioresource Technology*. Vol. 101, No 3, pp 953-958. **2009**.
- [26]. BENJAPORNKULAPHONG, Sita. NGAMCHARUSSRIVICHAI, Chawalit. BUNYAKIAT, Kunchana. Al_2O_3 -supported alkali and alkali earth metal oxides for

transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 145, No 3, pp 468-474. **2008**.

[27]. KAZUO, Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New Jersey: Wiley. **2009**.

[28]. NODA, Lúcia. DE ALMEIDA, Rusiene. PROBST, Luiz. GONÇALVES, Norberto. Characterization of Sulfated TiO₂ Prepared by the Sol–Gel Method and its Catalytic Activity in the n-Hexane Isomerization Reaction. *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 225, No 1, pp 39-46. **2004**.

[29]. SUNAJADEVI, K. SUGUNAN, S. Sulfated titania mediated regioselective nitration of phenol in solid state. *Catalysis communications*. Vol. 6, No 9, pp 611-616. **2005**.

[30]. PRESCOTT, Hillary. WLOKA, Martin. KEMNITZ, Erhard. Supported sulfated zirconia catalysts and their properties. *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 223, No 1-2, pp 67-74. **2004**.

[31]. FARCASIU, Dan. QI LI, Jing. CAMERON, Stephen. Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content. Effect of sulfur content on physical properties and catalytic activity. *Applied Catalysis*. Vol. 154, No 1-2, pp 173-184. **1997**.

[32]. MORENO, J. PONCELET, G. n-Butane isomerization over transition metal-promoted sulfated zirconia catalysts: effect of metal and sulfate content. *Applied Catalysis*. Vol. 210, No 1-2, pp 151-164. **2001**.

[33]. YANG, Tien-syh. CHANG, Tsong-huei. YEH, Chuin-tih. Influence of precursors on the sulfated alumina superacid: Support and impregnating solution effect. *Journal of molecular catalysis*. Vol. 123, No 2-3, pp 163-169. **1997**.

[34]. YANG, Tien-syh. CHANG, Tsong-huei. YEH, Chuin-tih. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina. *Journal of molecular catalysis*. Vol. 115, No 2, pp 339-346. **1997**.

[35]. ROSALES, Martha. Biotransformación de ácido valproico por citocromo P-450, CIP2B4 y CIP2C9 inmovilizadas sobre MCM-41. [Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en farmacología.] México D.F. Instituto politécnico nacional. **2004**.

Anexo A. Análisis de la Ilmenita molida durante 40 horas por FRX y DRX.

Tabla A. 1. Fluorescencia de rayos X de la ilmenita molida durante 40 h.

| Analito | Fe | Ti | Si | Al | Mn | Mg | Ca | Na | Zr |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| %Elemental | 39,954 | 18,475 | 2,469 | 0,957 | 1,044 | 0,809 | 0,632 | 0,585 | 0,153 |
| Analito | P | Cr | S | Nb | Cu | K | Mo | Y | O |
| %Elemental | 0,081 | 0,110 | 0,022 | 0,047 | 0,036 | 0,014 | 0,006 | 0,006 | 34,6 |

Tabla A. 2. Difracción de rayos-X de ilmenita molida durante 40 h

| | FASE | No. Tarjeta PDF-2 | Nombre |
|--------------------|--|--------------------------|---------------|
| Cristalinos | Ti O ₂ | 010-75-6234 | Rutillo |
| | Fe (Ti O ₃) | 010-74-9008 | Ilmenita |
| | Fe (Ti O ₃) | 010-74-9006 | Ilmenita |
| | Fe ₃ Al ₂ (Si O ₄) ₃ | 010-81-0542 | Almandina |
| | Fe ₂ O ₃ | 010-73-2234 | Hematita |
| | Si O ₂ | 010-83-0542 | Cuarzo |
| | Mn _{1.7} Fe _{1.3} O ₄ | 010-89-7073 | Iwakiita |
| | Na (Si ₃ Al) O ₈ | 000-10-0393 | Albita |
| | Ca ₂ Al ₂ Si O ₇ | 010-89-1489 | Gehlenita |

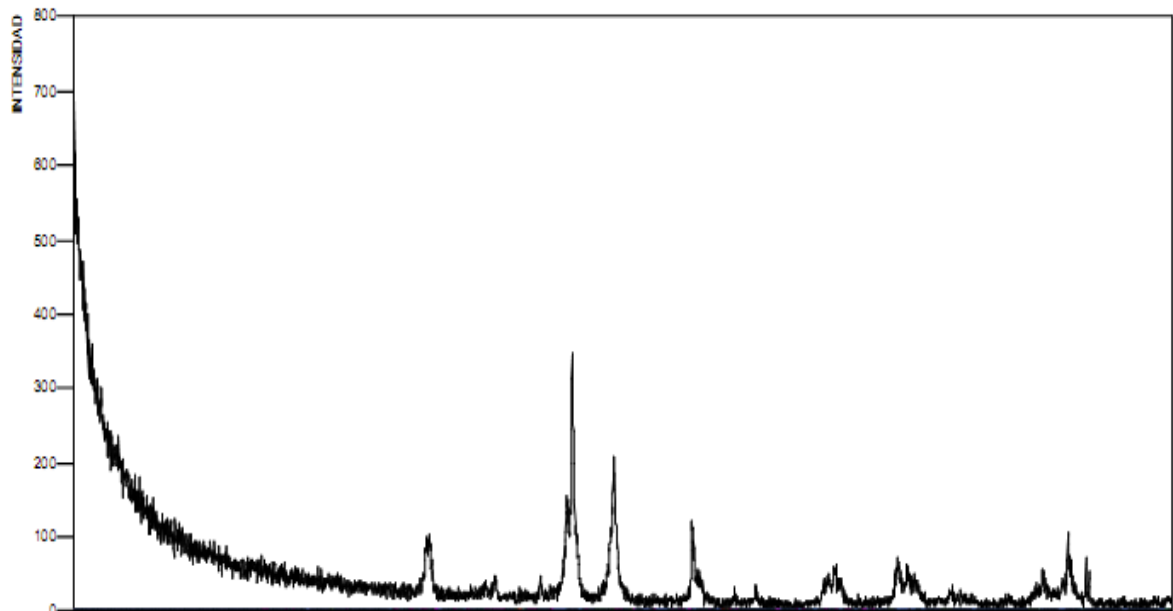


Figura A. 1. Perfil DRX de ilmenita molida durante 40 h.

Anexo B. Curva calibración para la medición de titanio

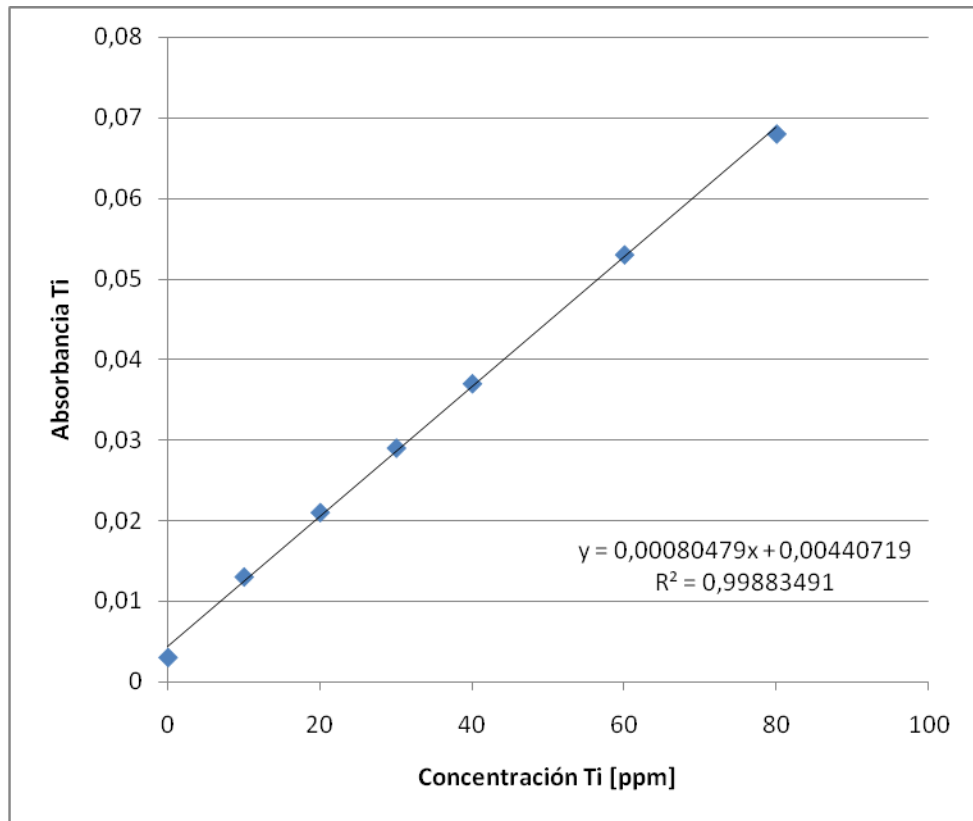


Figura B. 1. Curva calibración para la medición de titanio

Anexo C. Parámetros utilizados en el cromatógrafo de gases para los análisis.

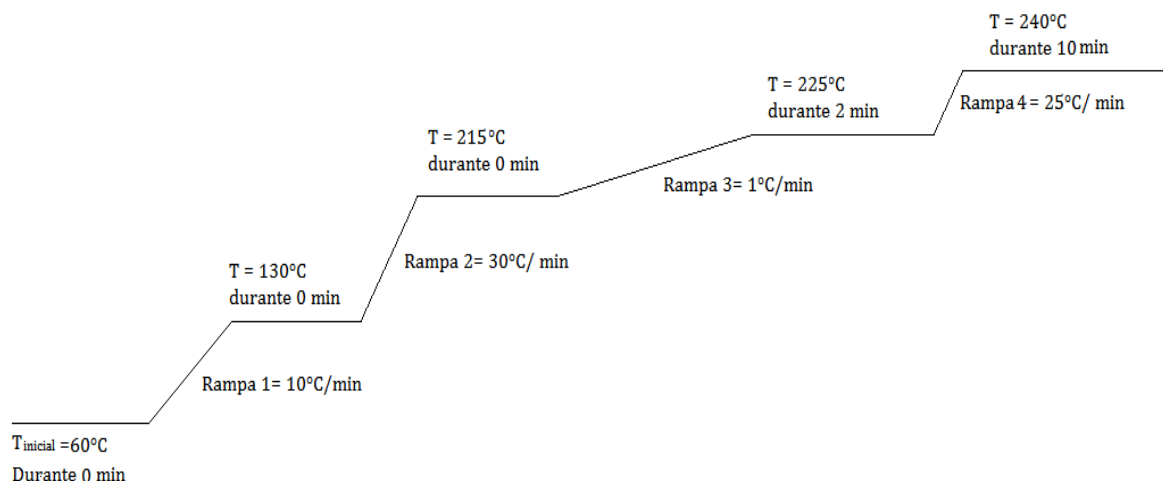


Figura C. 1. Rampa de calentamiento del cromatógrafo de gases.

Tabla C. 1. Parámetros y configuración del cromatógrafo de gases utilizado para los análisis de la mezcla de reacción.

| | |
|----------|--|
| Inyector | Temperatura: 240°C. Gas de arrastre: He. Presión: 8,48 psi. Flujo: 34 mL/min. |
| Columna | HP-InnoWax Polietilenglicol 30m X 0,320mm X 0,25µm |
| | Flujo constante 1,5 mL/min. Presión: 8,48 psi. Velocity average: 28 cm/seg. |
| Horno | Temperatura inicial: 80°C por 0 min. |
| | Rampa 1: 10°C/min hasta 130°C por 0 min. |
| | Rampa 2: 30°C/min hasta 215°C por 0 min. |
| | Rampa 3: 1°C/min hasta 225°C por 2 min. |
| | Rampa 4: 25°C/min hasta 240°C por 10 min. |
| Detector | FID Temperatura: 250°C. H ₂ : 35 mL/min. Aire: 350 mL/min. |

Anexo D. Espectros infrarrojos de alúminas y zirconias frescas y recuperadas.

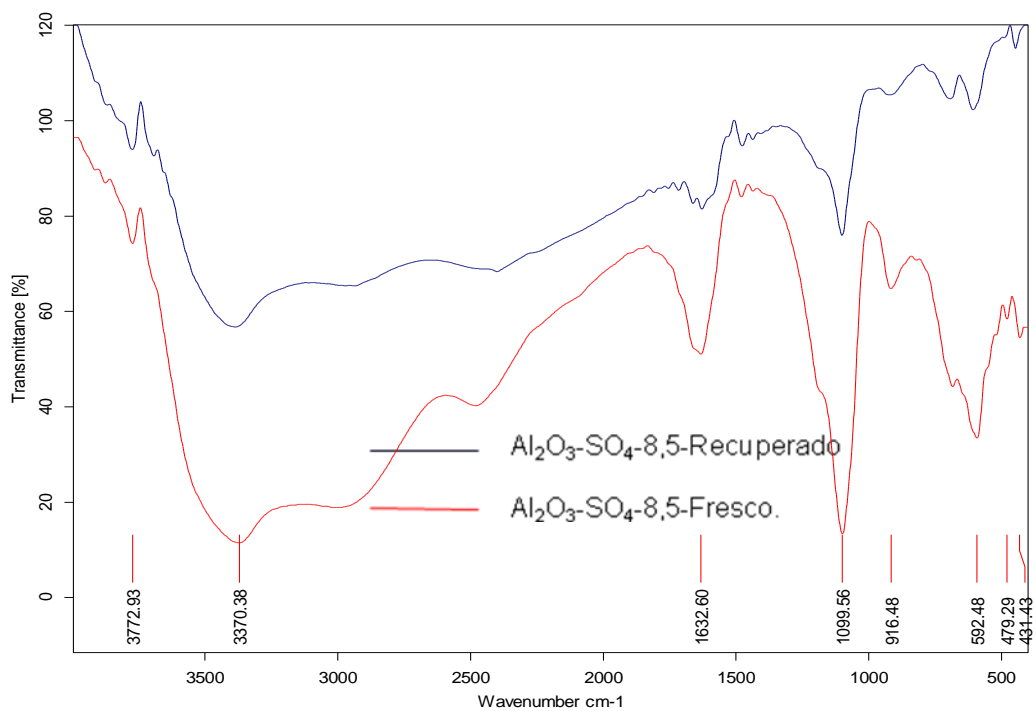


Figura D. 1. Espectros infrarrojos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$ -Recuperado y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-8,5}$ -Fresco.

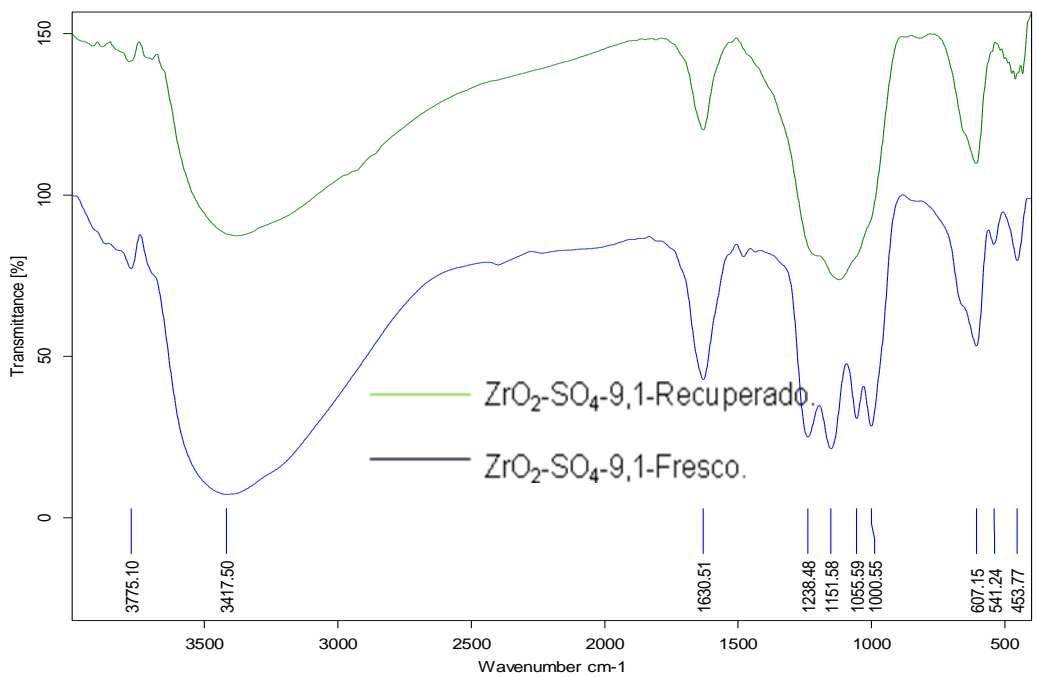


Figura D. 2. Espectros infrarrojos de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ -Recuperado y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-9,1}$ -Fresco.

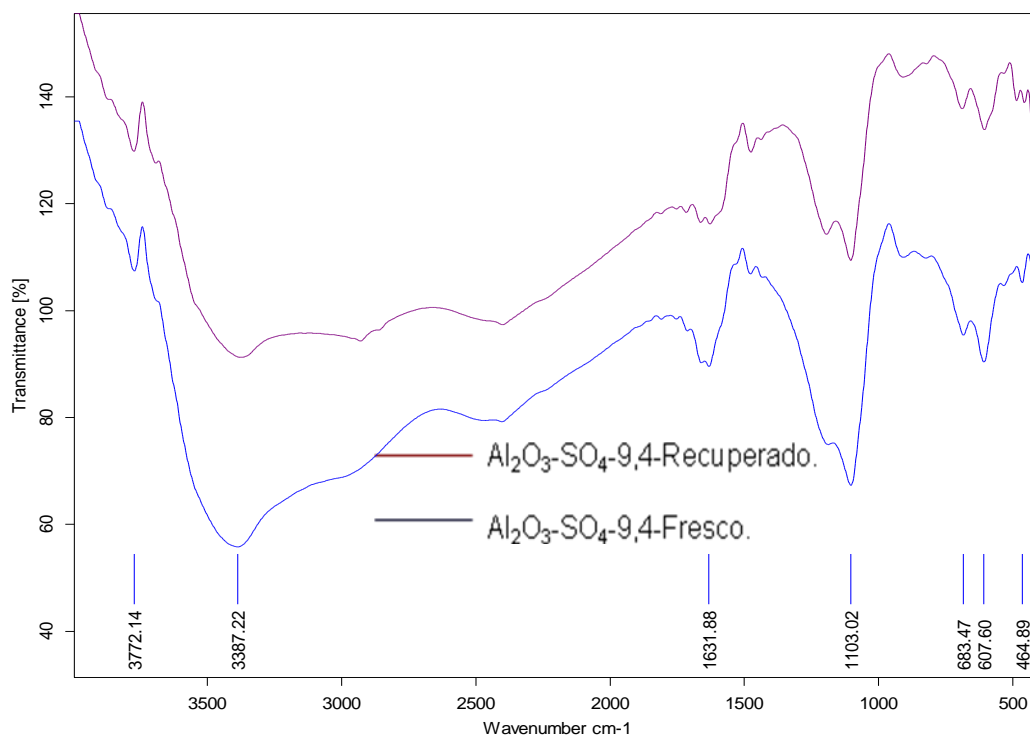


Figura D. 3. Espectros infrarrojos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4-Recuperado}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-9,4-Fresco}$

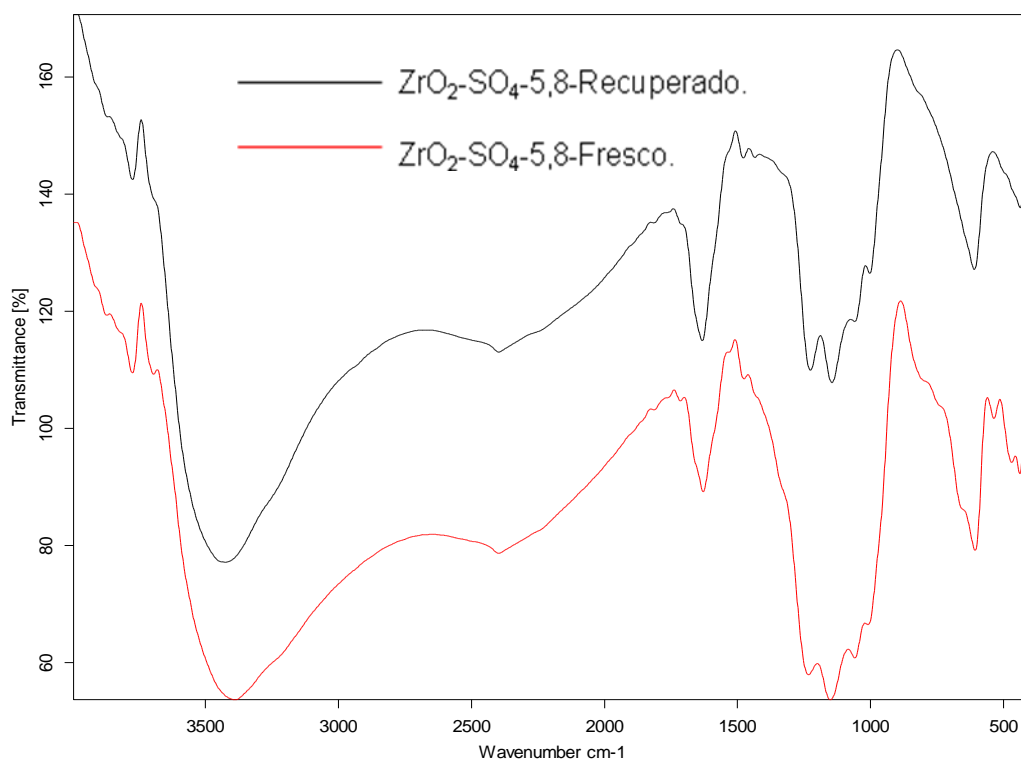


Figura D. 4. Espectros infrarrojos de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8-Recuperado}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-5,8-Fresco}$.

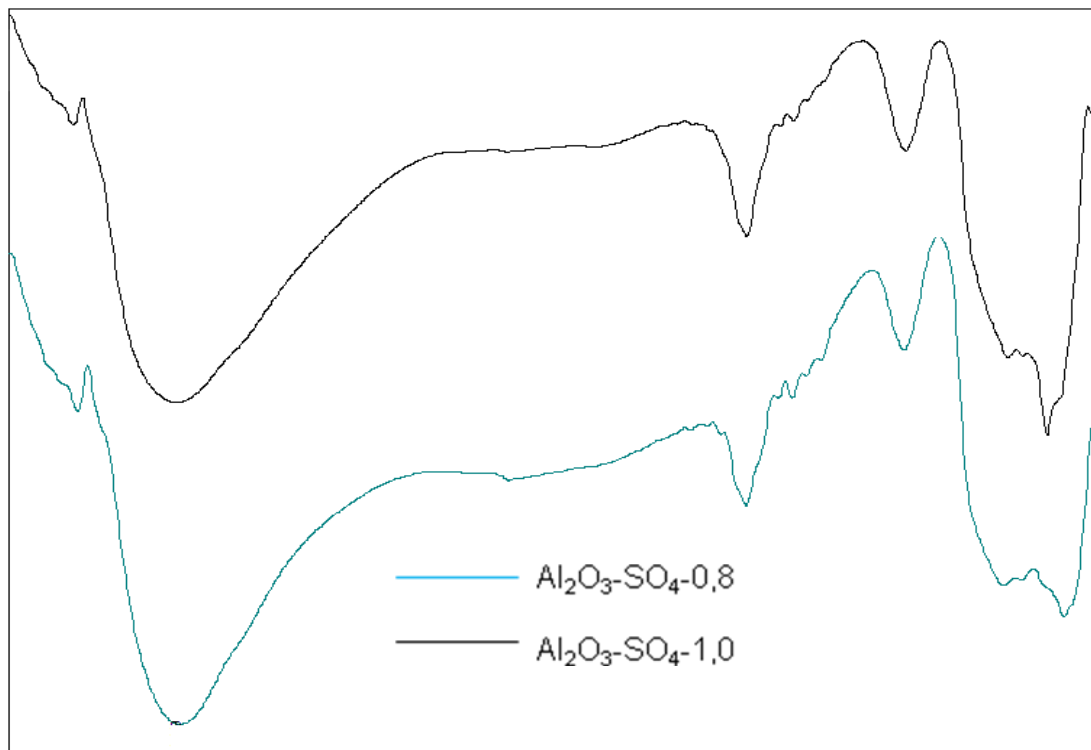


Figura D. 5. Espectros infrarrojos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0,8}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-1,0}$

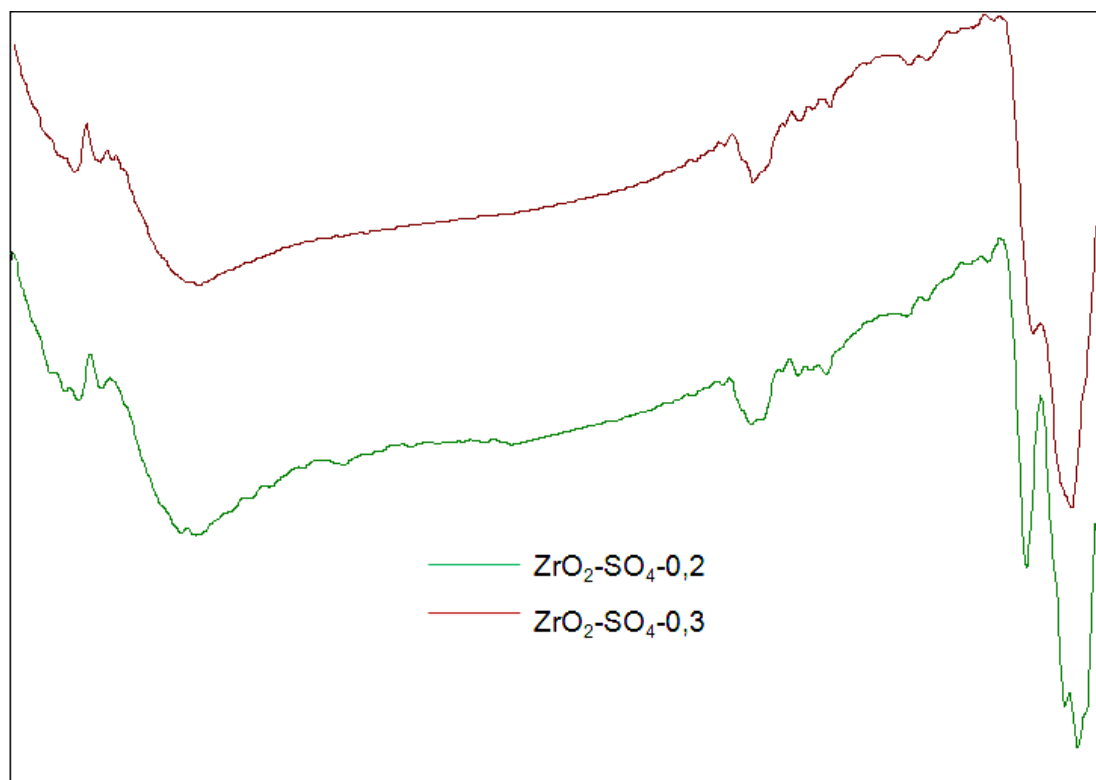


Figura D. 6. Espectros infrarrojos de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-0,2}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-0,3}$

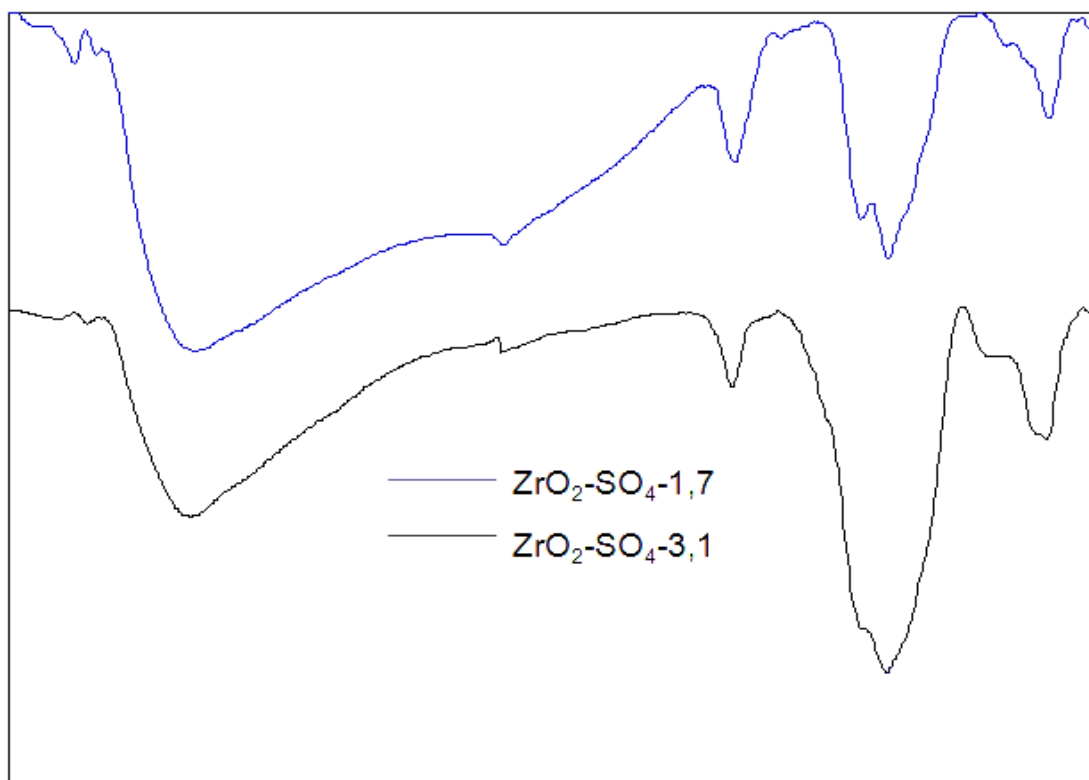


Figura D. 7. Espectros infrarrojos de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-1,7}$ y $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-3,1}$

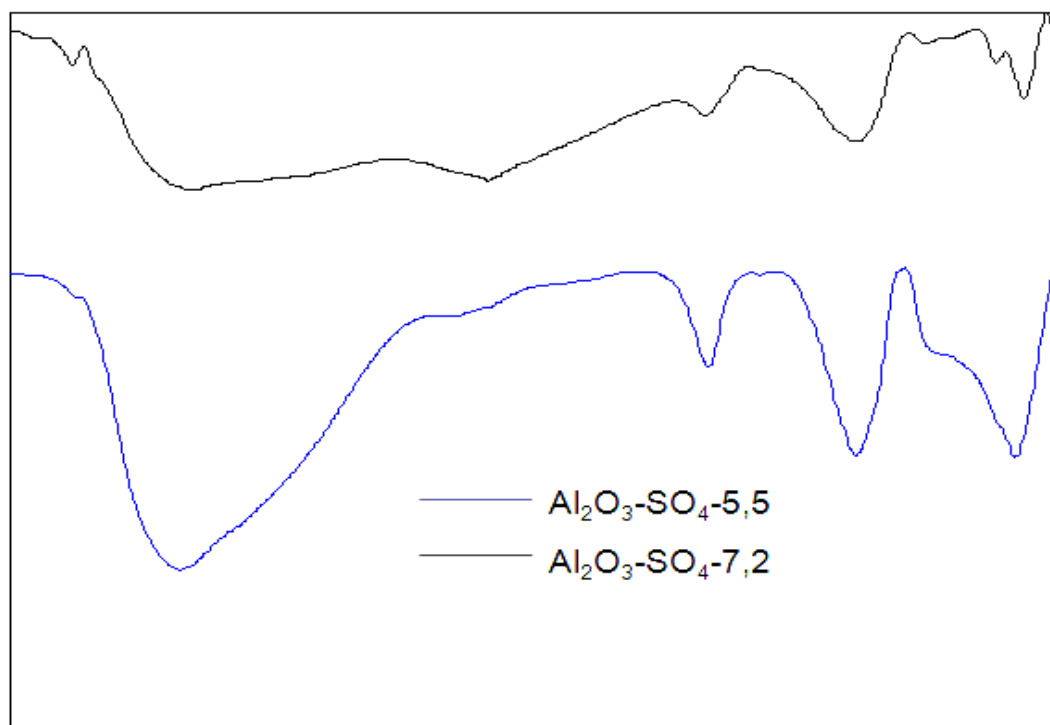


Figura D. 8. Espectros infrarrojos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-5,5}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-7,2}$.

Anexo E. Perfil DRX de alúminas y zirconias con baja actividad catalítica.

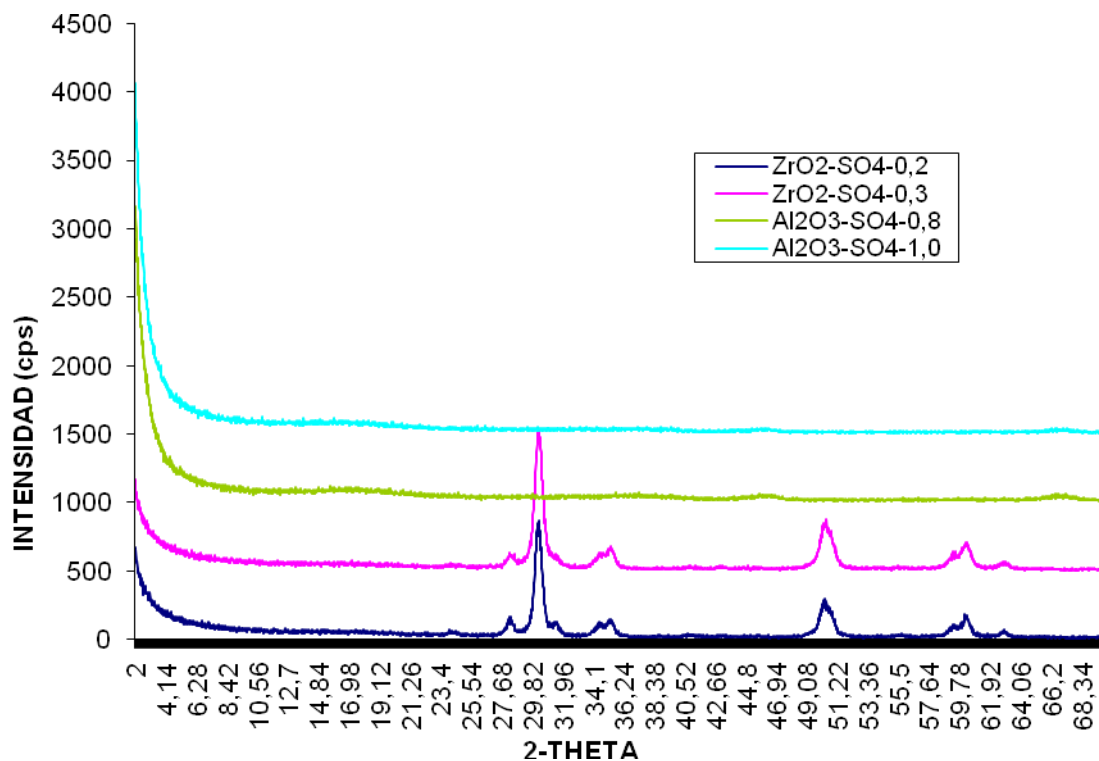


Figura E. 1 Difractograma de alúminas y zirconias sulfatadas de menor actividad.

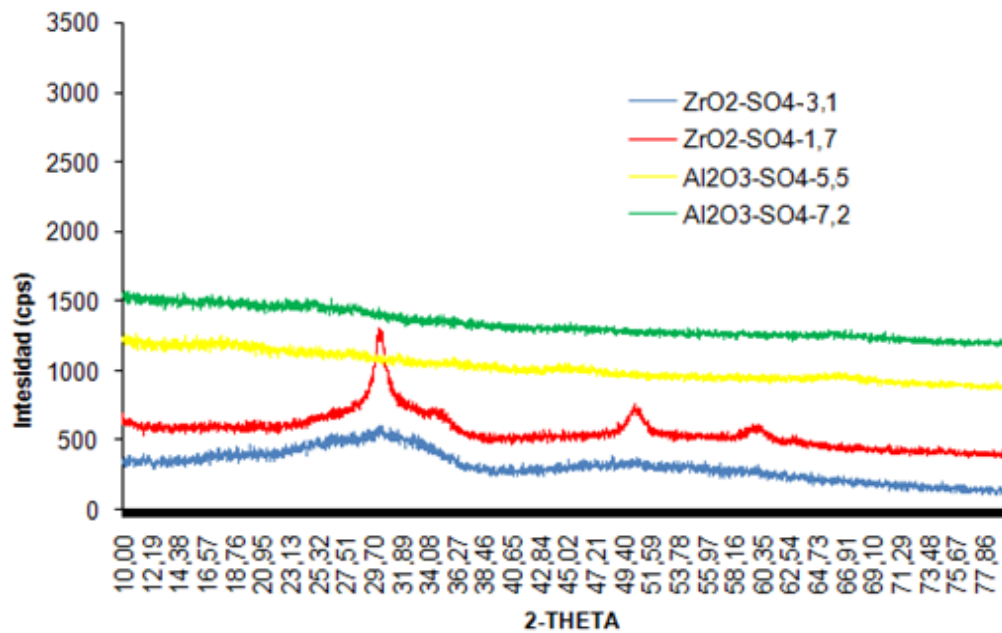


Figura E. 2 Difractograma de alúminas y zirconias sulfatadas de menor actividad

Anexo F. FRX de alúminas y zirconias sulfatadas.

Tabla F. 1.FRX para los catalizadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0,8}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-1,0}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-5,5}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-7,2}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-0,2}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-0,3}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-1,7}$, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-3,1}$.

| Catalizador | Al | Zr | Hf | S | Fe | Ti | Ca | Mn | Cr | Si | Zn | O |
|--|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-0,8}$ | 50,603 | 0,002 | ----- | 1,2 | 0,686 | 0,182 | ----- | 0,026 | 0,019 | ----- | 0,005 | 47,271 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-1,0}$ | 49,542 | 0,007 | ----- | 1,533 | 1,353 | 0,257 | 0,049 | 0,038 | 0,019 | ----- | 0,004 | 47,189 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-5,5}$ | 36,813 | 0,104 | ----- | 7,300 | 3,386 | 1,120 | ----- | 0,050 | ----- | 0,786 | 0,005 | 50,436 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4\text{-7,2}$ | 31,175 | 0,046 | ----- | 9,599 | 5,556 | 1,895 | ----- | 0,087 | ----- | 0,516 | 0,006 | 51,12 |
| $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-0,2}$ | ----- | 71,647 | 1,306 | 0,302 | 0,461 | 0,123 | 0,021 | 0,019 | ----- | ----- | ----- | 26,121 |
| $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-0,3}$ | ----- | 70,913 | 1,341 | 0,356 | 0,734 | 0,331 | 0,028 | 0,04 | ----- | ----- | ----- | 26,237 |
| $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-1,7}$ | ----- | 64,116 | 1,183 | 2,304 | 2,369 | 1,002 | ----- | 0,056 | ----- | ----- | 0,027 | 28,943 |
| $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-3,1}$ | ----- | 52,053 | ----- | 6,380 | 4,786 | 1,550 | ----- | 0,047 | ----- | ----- | 0,023 | 34,19 |

Anexo G. Curva de calibración de ácido oleico.

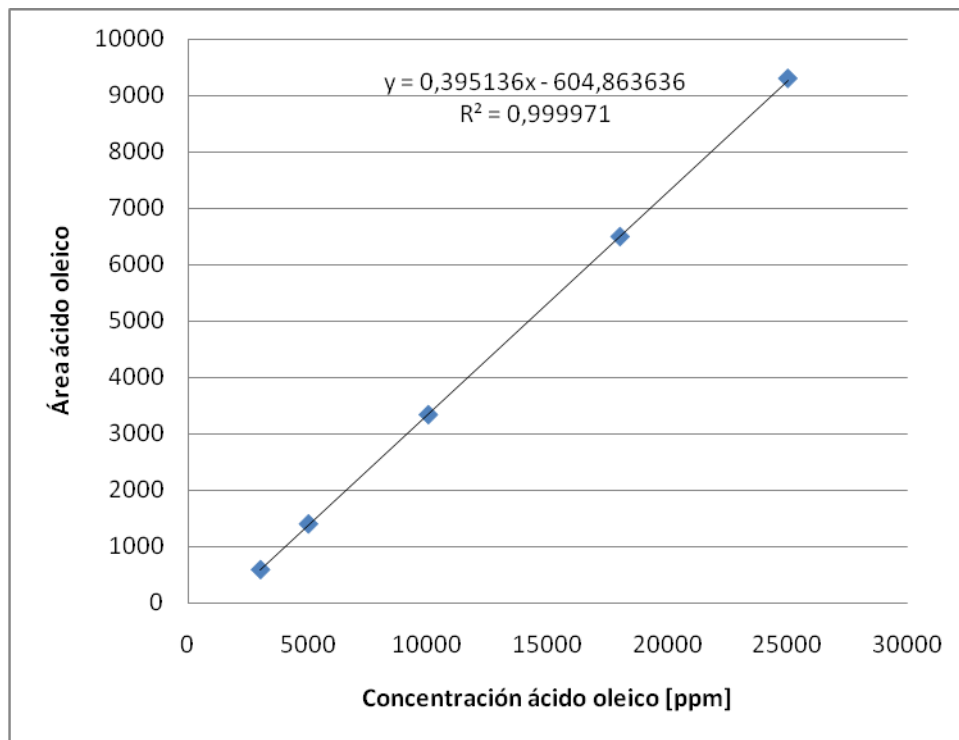


Figura G. 1 Curva calibración ácido oleico del 99,9 % de pureza.

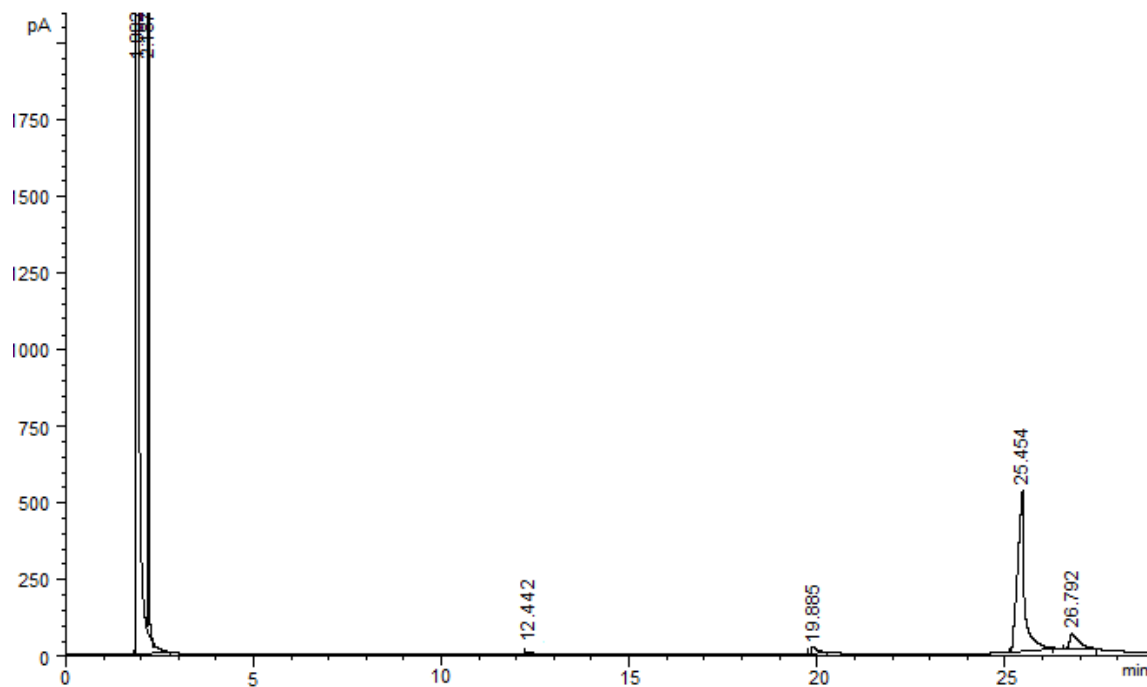


Figura G. 2. Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción para un tiempo de 0 horas.

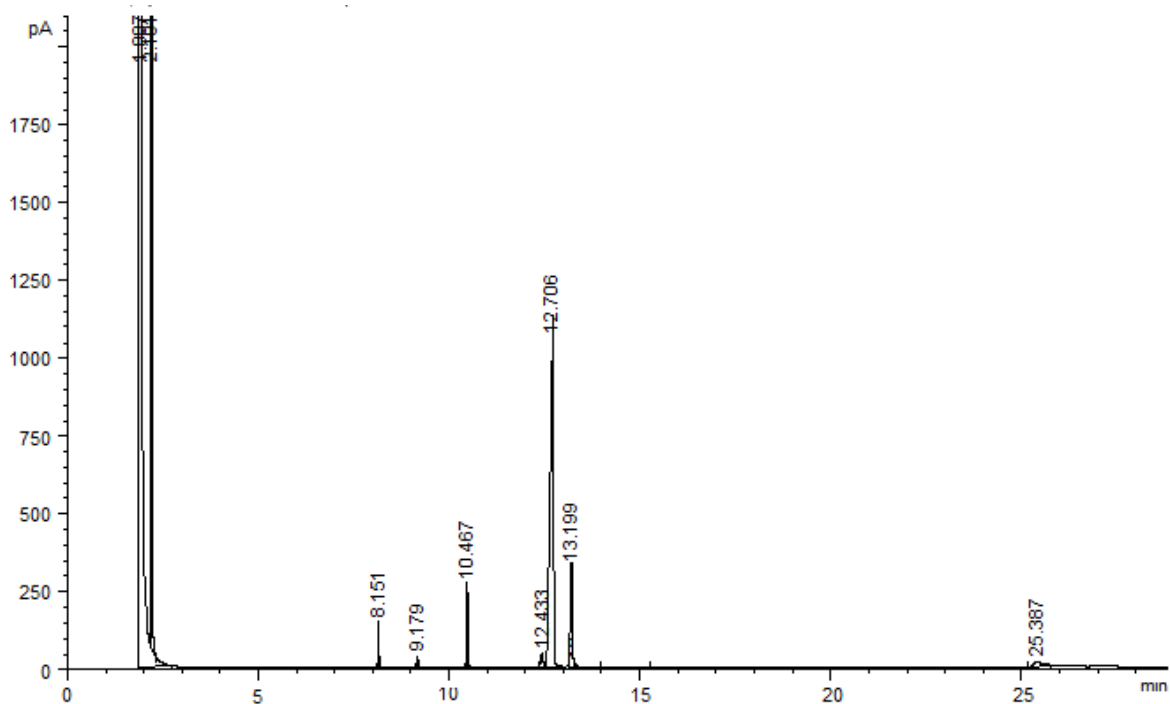


Figura G. 3. Espectro de cromatografía de gases de la mezcla de reacción para un tiempo de 7 horas con el catalizador ZrO₂-SO₄-9,1.

Tabla G. 1. Tiempos de retención para los ácidos grasos y los etil ésteres.

| Compuesto | Tiempo retención [min] |
|-------------------|------------------------|
| Etil palmitato | 8,151 |
| Etil palmitoleato | 9,179 |
| Etil estearato | 10,467 |
| Etil oleato | 12,706 |
| Etil linoleato | 13,199 |
| Ácido palmítico | 19,885 |
| Ácido oleico | 25,454 |
| Ácido linoleico | 26,792 |

Anexo H. Isotermas de adsorción y desorción de N₂.

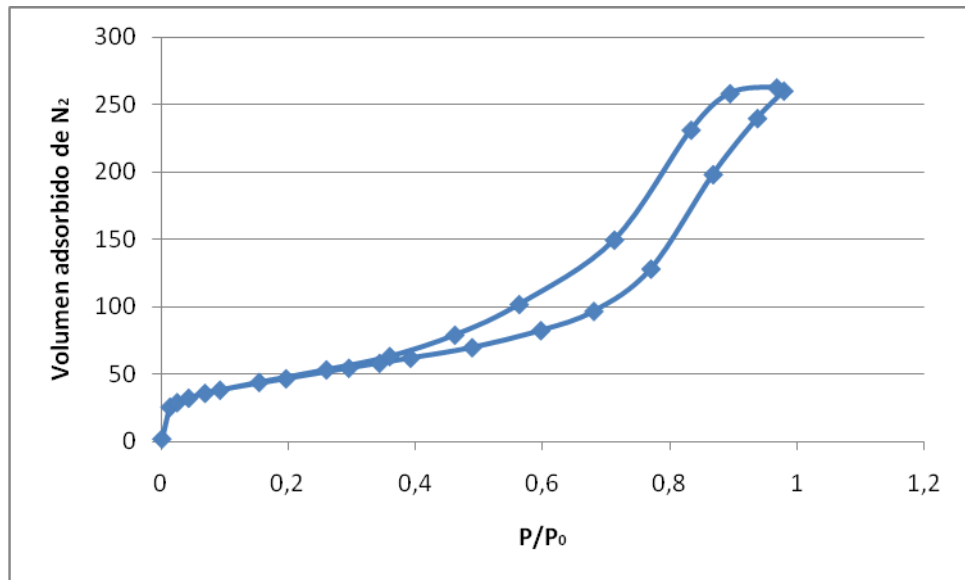


Figura H. 1. Isoterma adsorción –desorción, Al₂O₃-SO₄-9,4.

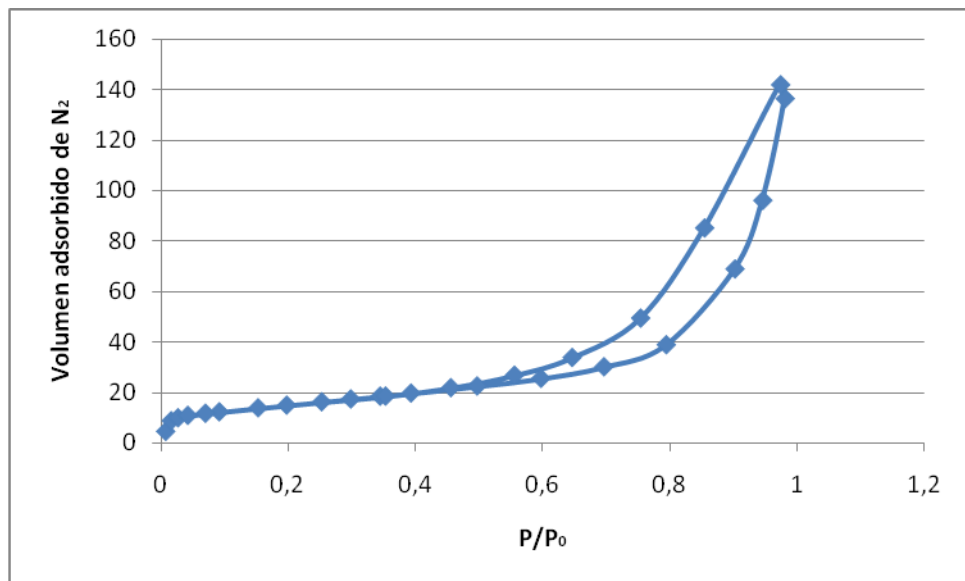


Figura H. 2 Isoterma adsorción –desorción, Al₂O₃-SO₄-8,5.

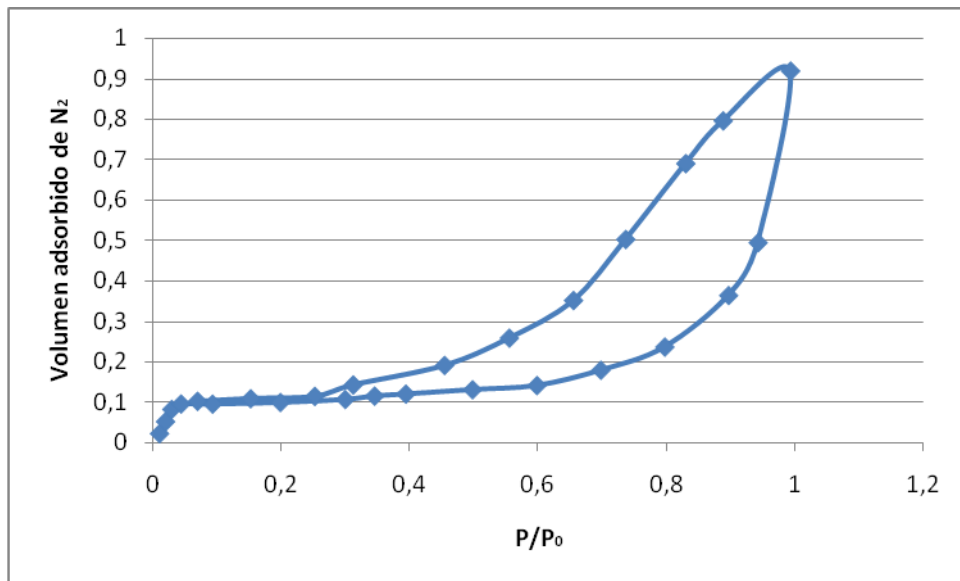


Figura H. 3. Isotherma adsorción –desorción, ZrO₂-SO₄-5,8.

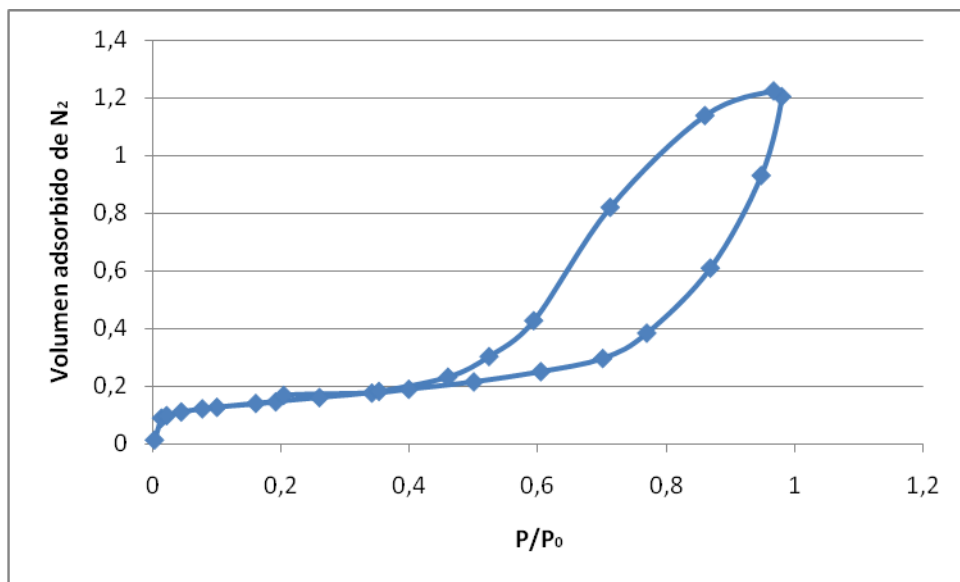


Figura H. 4. Isotherma adsorción –desorción, ZrO₂-SO₄-9,1.

Anexo I. % Conversión del ácido oleico de los catalizadores sintetizados.

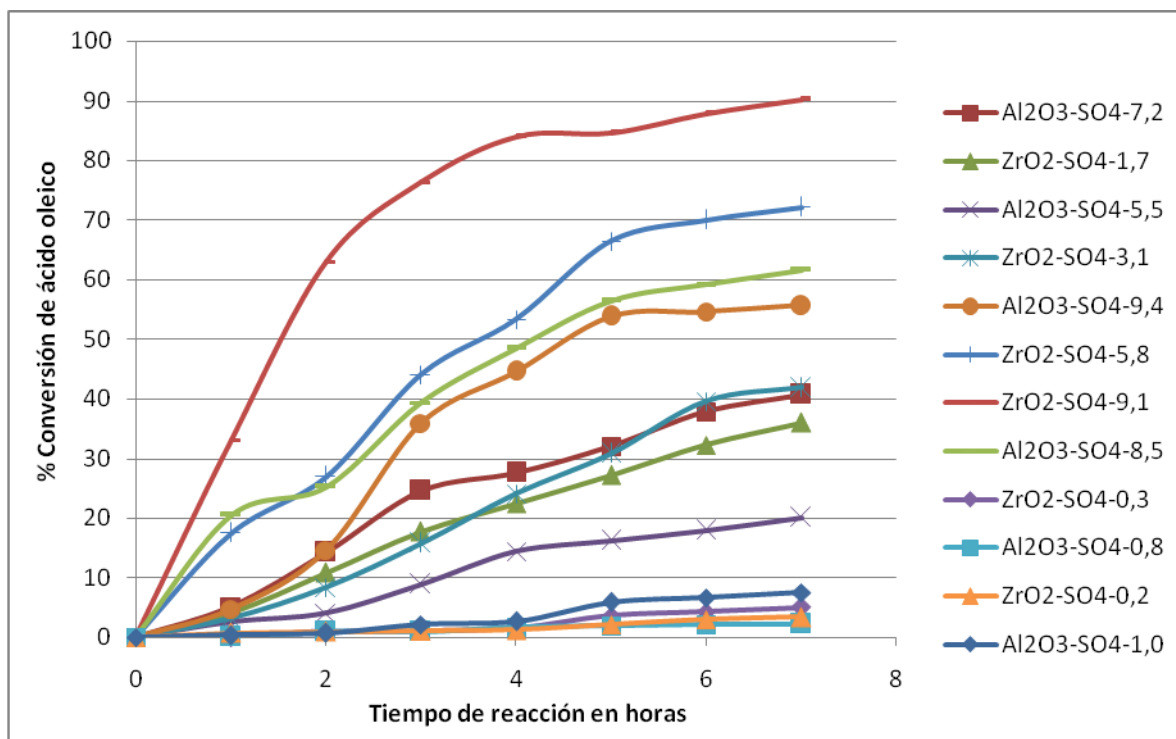


Figura I. 1. % Conversión ácido oleico para los diferentes catalizadores elaborados.