

**MODIFICACIÓN DE γ -Al₂O₃ CON METALES ALCALINOS Y SU EVALUACIÓN
EN REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN**

**DIANA ROCÍO CAMACHO GÓMEZ
NALDY NATALIA MARÍN QUINTERO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**MODIFICACIÓN DE γ -Al₂O₃ CON METALES ALCALINOS Y SU EVALUACIÓN
EN REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN**

**DIANA ROCÍO CAMACHO GÓMEZ
NALDY NATALIA MARÍN QUINTERO**

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Directora

Profesora: SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Co-director

Profesor: ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de grado fue posible gracias al Centro de Investigaciones en Catálisis, a la División de Investigación y Extensión de la Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas en el marco del proyecto 5423.

A todos los miembros del CICAT y del Laboratorio de procesos y operaciones de la Escuela de Ingeniería Química, por su oportuna colaboración.

Dedicado

Primeramente a DIOS quien guía mis pasos y me regala la fuerza para asumir los retos de mi vida; por estar presente durante todo mi proceso de formación personal y profesional.

A la memoria de mi padre a quien le debo todo lo que soy y amo con toda el alma.

A mi mami y mis hermanos por su apoyo incondicional, y son mi motivación para triunfar.

A toda mi familia, especialmente a tía Gloria Elcy por su colaboración y amor.

Y finalmente a mis amigos y a Juan Manuel.

Natalia

A DIOS por acompañarme en cada momento, con gran cariño a mis padres Helí y Otilia, a mis hermanos Johann, Omar, Grace y a mi sobrino Cesar Felipe. A Javier por su amor.

Diana Rocío

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS TEÓRICOS	3
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	8
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	10
2.2.1 Espectroscopía de absorción atómica	10
2.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno	10
2.2.3 Densidad y distribución de centros básicos	10
2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	11
2.3.1 Protocolo de reacción	11
2.3.2 Estabilidad de los catalizadores	12
2.3.2.1 Extracción Soxhlet	12
2.3.3 Expresión de resultados	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	14
3.1.1 Espectroscopía de absorción atómica	14
3.1.2 Adsorción-desorción de nitrógeno	15
3.1.3 Densidad y distribución de centros básicos	15
3.2 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	16
3.2.1 Evaluación de la actividad y selectividad	16
3.2.2 Estabilidad de los catalizadores	22
3.2.2.1 Reusos de los catalizadores	22
CONCLUSIONES	28
RECOMENDACIÓN	29
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formación de especies iónicas en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5
Figura 2. Etapas de la reacción de transesterificación de triacetina con etanol en presencia de un catalizador.	7
Figura 3. Conversión de triacetina, $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y a $30\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{NaOH}(8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16
Figura 4. Conversión de triacetina, $\text{KOH}(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$	17
Figura 5. Conversión de triacetina, $\text{Na}_2\text{CO}_3(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$	18
Figura 6. Selectividades vs. Conversión de triacetina, $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 60°C y $\text{NaOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 30°C .	19
Figura 7. Selectividades vs. Conversión de triacetina, $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30°C .	20
Figura 8. Selectividades vs. Conversión de triacetina, $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30°C .	21
Figura 9. Conversión de triacetina: $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$; $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$	22

Figura 10. Conversión de triacetina vs. usos de catalizadores	23
Figura 11. Conversión final de triacetina usando el catalizador KOH(11)*/ γ -Al ₂ O ₃ , para tres reacciones consecutivas.	23
Figura 12. Conversión de triacetina usando el catalizador Na ₂ CO ₃ (6)**/ γ -Al ₂ O ₃ , para dos usos consecutivos.	24
Figura 13. Conversión de triacetina usando 5mL de filtrado de la primera reacción de KOH (11)/ γ -Al ₂ O ₃ , como catalizador.	25

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Catalizadores preparados	9
Tabla 2. Indicadores utilizados	11
Tabla 3. Catalizadores sometidos a extracción Soxhlet	13
Tabla 4. Resultados de absorción atómica	14
Tabla 5. Propiedades texturales del soporte y de catalizadores	15
Tabla 6. Basicidad y fuerza básica (función de Hammett)	16
Tabla 7. Concentración aproximada de metal en varios filtrados de reacción.	26

RESUMEN

TÍTULO: MODIFICACIÓN DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CON METALES ALCALINOS Y SU EVALUACIÓN EN REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN*

AUTORES: DIANA ROCÍO CAMACHO GÓMEZ, NALDY NATALIA MARÍN QUINTERO**

PALABRAS CLAVES: Catalizadores sólidos básicos, transesterificación, metal alcalino, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se prepararon y usaron los catalizadores sólidos básicos en la transesterificación de triacetina con etanol para producir acetato de etilo y glicerina. Se cargó la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con KOH, NaOH, Na_2CO_3 y KF para dar lugar a especies tipo Al-O-Metal alcalino, que resultan en un incremento de la actividad catalítica.

Los catalizadores preparados fueron reutilizados para observar su estabilidad. Se investigaron los impactos de las condiciones de preparación del catalizador sobre la actividad y estabilidad del mismo. Se evaluaron en la reacción de transesterificación por 4h, con una relación molar etanol: triacetina 10:1 y 3% en peso de reactivos, temperatura de 30°C y agitación continua, posterior lavado en el extractor Soxhlet para luego ser reutilizados en otra reacción a las mismas condiciones. Los catalizadores que retuvieron mayor cantidad de metal en comparación con el contenido inicial luego de ser sometidos a extracción Soxhlet, según los resultados de espectroscopia de absorción atómica fueron Na_2CO_3 y KOH con una cantidad de metal inicial de 1%; por consiguiente se determinó la basicidad y la fuerza de los centros básicos por el método de Hammett Bertolacini y se determinaron sus características texturales por el Método de Brunauer-Emmett-Teller.

La actividad de los catalizadores se ve afectada por la lixiviación de metal en el medio de reacción lo que demuestra que son medianamente estables a las condiciones empleadas. Los precursores básicos: KF, KOH, NaOH y Na_2CO_3 , muestran diferencias significativas tanto en la actividad catalítica como en la estabilidad en el medio de reacción a las diferentes condiciones de preparación utilizadas.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Prof. Sonia A. Giraldo D. Prof. Aristóbulo Centeno H.

ABSTRACT

TITLE: MODIFICATION OF γ -Al₂O₃ WITH ALKALINE METALS AND ITS EVALUATION IN TRANSESTERIFICATION REACTIONS*

AUTHORS: DIANA ROCÍO CAMACHO GÓMEZ, NALDY NATALIA MARÍN QUINTERO**

KEY WORDS: Basic solid catalysts, transesterification, alkaline metals, γ -Al₂O₃

It was prepared and used basic solid catalysts in the transesterification of triacetin with ethanol to produce ethyl acetate and glycerol. The γ -Al₂O₃ was loaded with KOH, NaOH, Na₂CO₃ and KF to generate species Al-O-Alkaline metal, which results in an increasing of the catalytic activity.

The performed catalysts were reused to analyze their stability. The impacts of the preparation methods about the stability and activity of them were investigated. They were evaluated in the transesterification reaction during 4 hours, with a ethanol:triacetin molar ratio of 10:1, and 3 % in the weight of the reactants, at 30 °C of temperature, continuous stirring, later washing in the Soxhlet extractor and finally to be reused in other reaction at the same conditions. The catalysts that retained the highest quantities of metal compared to their respective initial concentrations after to be submitted to Soxhlet extraction, according to the atomic absorption spectroscopy results were Na₂CO₃ and KOH with an initial quantity of metal of 1 %; consequently the basicity and the strength of the basic centers were determined by the Hammett Bertolacini method and their textural characteristics by the Brunauer-Emmett-Teller method.

The activity of the performed catalysts is affected by the metal leaching in the reaction medium which shows they are moderately stable at the used conditions. The basic precursors: KF, KOH, NaOH y Na₂CO₃, show significant differences both in the catalytic activity and in the stability at the reaction medium at the several used preparation conditions.

*Final studies work report.

**Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Dir. Sonia A. Giraldo. Codir. Aristóbulo Centeno.

INTRODUCCIÓN

La acelerada disminución de las reservas de los combustibles fósiles tradicionales junto con el incremento de la demanda energética mundial ha creado la necesidad de buscar combustibles alternativos que se puedan utilizar con la infraestructura actual de consumo [1]. Una de las alternativas que se han presentado para suplir esta necesidad es el empleo de los recursos de biomasa en cualquiera de sus formas, que constituyen los llamados biocombustibles. Dentro de esos se destaca la familia de los biocarburantes, los cuales, en principio se podrían utilizar directamente o en mezclas con los derivados del petróleo en los motores de combustión interna que se tienen actualmente en el mercado, con pocas modificaciones de éstos. La mezcla de ésteres de los ácidos grasos de algunos aceites vegetales, como el aceite de palma, llamada “biodiesel” tiene un gran potencial de aplicación. Actualmente se está utilizando por reunir varias características deseables como: ser de naturaleza líquida, similitud con el diesel proveniente del petróleo con el cual se puede mezclar, ausencia de heteroátomos contaminantes, baja toxicidad que lo elevan a la categoría de “combustible amigable con el ambiente y además es renovable [2]. Por ejemplo, el biodiesel tiene la viscosidad adecuada, un alto punto de inflamación, un alto número de cetano y no es necesario hacer modificaciones del motor cuando se utilice [3].

Los procesos actuales para la producción de biodiesel, partiendo de algún tipo de aceite vegetal y un alcohol, generalmente metanol o etanol, se basan en reacciones de esterificación, que involucra catálisis ácida o reacciones de transesterificación que se llevan a cabo por catálisis básica, todos en fase homogénea [4]. Los catalizadores utilizados son ácidos como el ácido sulfúrico en el primer caso, hidróxido de sodio para el segundo caso u otros de la misma naturaleza respectivamente [3, 4]. Los productos de la reacción son los deseados ésteres y la glicerina, la cual constituye alrededor de un 10% del aceite

alimentado. Las características de estos procesos que utilizan sistemas de reacción homogéneos son eficientes desde el punto de vista de la conversión y las condiciones de reacción, ya que se alcanzan conversiones cercanas al 100% a baja temperatura y presión atmosférica, pero requieren de etapas de neutralización y purificación, además producen una glicerina de baja calidad por sus contenidos de álcalis y agua. A esto se le puede sumar la contribución al deterioro ambiental de estos procesos, por la gran cantidad de agua (20 L/L de aceite) que se requiere para las etapas de lavado. Si esto se extrapola a los altos volúmenes de producción de biodiesel, que se espera generar en el futuro, el daño ambiental sería muy grande. Además este proceso es muy sensible a la presencia de agua y ácidos grasos libres, lo que conlleva a la producción de jabón durante la reacción [5]. Cambiar este sistema de reacción homogéneo por uno heterogéneo sería una solución a estos inconvenientes, la cual requeriría fundamentalmente el desarrollo de catalizadores sólidos. Si lo que se desea es mejorar el proceso de obtención de biodiesel proveniente de la transesterificación de aceites vegetales como los aceites de palma, los catalizadores sólidos que se requieren deben ser de naturaleza básica. Aunque en el mundo ya existen algunos avances y comienzan a aparecer algunas patentes [6], éste es un tema aún por explorar en el que todavía no se ha dicho la última palabra.

En este trabajo se hizo un estudio preliminar dirigido a la búsqueda de catalizadores sólidos que se puedan utilizar para el desarrollo de procesos industriales de producción de ésteres a partir del aceite de palma. Dentro de este objetivo se prepararon varios tipos de catalizadores sólidos de naturaleza básica basados en modificaciones de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incorporándoles metales alcalinos con el objeto de cambiar su basicidad en cuanto a la cantidad de sitios básicos, como en la fuerza de estos sitios, sin que el soporte de alúmina pierda su textura. Se hace énfasis en la búsqueda de una aceptable actividad comparada con la de los sistemas homogéneos y sobre la estabilidad de los materiales preparados. Se utilizó como molécula modelo la triacetina, que es una molécula representativa de los grupos funcionales de los aceites y como alcohol se usó el etanol.

1. ASPECTOS TEÓRICOS

La producción de combustibles alternativos se ha abierto camino a grandes pasos, dada la escasez de los fósiles, como el petróleo, que han sido la fuente principal de combustibles hasta el momento. El biodiesel es una de las alternativas más prometedoras. Actualmente existen más de 10 macroproyectos en Colombia que pretenden masificar el uso de biodiesel, basados en la resolución 1289 del 7 de septiembre de 2005 [7] que obliga al uso de 5% de biodiesel mezclado con A.C.P.M. convencional para todos los automotores tipo Diesel a partir de este año y en un 12% para el 2012.

La mayoría de la producción a nivel industrial de biodiesel por la vía de la transesterificación con que se cuenta en la actualidad es llevada a cabo empleando procesos que utilizan catálisis básica homogénea, por su alto rendimiento y porque es económicamente viable. Sin embargo, debido a los problemas de neutralización y purificación que están asociados a la naturaleza de estos procesos, para conservar la calidad del producto, se están llevando a cabo en todo el mundo el desarrollo de procesos que utilicen la catálisis heterogénea para la producción de este biocombustible. El diseño de un catalizador que presente una buena actividad y que sea estable, la determinación de unas adecuadas condiciones de operación y la naturaleza de los aceites son los factores más importantes que hay que considerar para lograr este propósito [8].

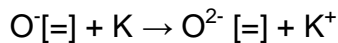
Se han estudiado diferentes condiciones para la reacción de transesterificación, dependiendo del tipo de catalizador. La literatura reporta condiciones que van desde los 25°C [9] hasta una alta temperatura (200 °C) y alta presión (5.0×10^6 Pa) [10]. Varios materiales, especialmente los óxidos simples o mixtos desarrollan una cierta basicidad [11], pero en la mayoría de los casos éstos presentan una muy baja área específica que los hace poco eficientes desde el punto de vista de la alta relación catalizador/carga necesaria para hacer funcional el proceso. Varios

de estos óxidos como MgO y CaO han sido ensayados [12,13] dando diferentes resultados, dependiendo de su naturaleza y del tipo de aceite procesado.

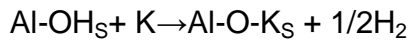
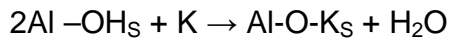
Una alternativa para suplir la deficiencia de estos materiales con baja superficie específica, es la preparación de catalizadores soportados. En este caso soportar las fases con características de alta basicidad en un material de alta superficie específica, o buscar modificaciones de éste que conduzcan a un material de naturaleza básica con alta superficie útil para la reacción. Además el soporte debe tener una textura adecuada que permita el tránsito de los reactivos, que para el caso de los aceites son moléculas relativamente grandes, hacia los sitios de reacción. En este trabajo se escogió la alúmina como soporte.

Los estudios acerca de los catalizadores sólidos en las reacciones de transesterificación y del comportamiento catalítico de metales soportados en γ - Al_2O_3 muestran la importancia de las condiciones de tratamiento previas a su empleo. Por ejemplo, si se desea incorporar metales alcalinos, como el potasio, para modificar la basicidad, se ha encontrado que la superficie de la alúmina por el hecho de estar completamente hidroxilada, los iones K^+ pueden reemplazar los protones de los grupos hidroxilos para formar grupos Al-O-K [14,15]. Esto significa que la medida de la reacción de desplazamiento depende no solo de la acidez de la superficie de los grupos Al-OH (valor de $\text{pK}_a=3,8$ [16]), sino también de la basicidad de las especies cargadas. La γ - Al_2O_3 presenta en su superficie muchos defectos o vacancias en la estructura [14,17], resultado de la deshidratación de los grupos hidroxilo. El potasio puede reaccionar con las vacancias aniónicas para formar centros que han sido identificados como los sitios fuertes donantes de un electrón [18,19] (sitios Fs^+ en la Figura 1). Adicionalmente a la reacción con vacancias aniónicas, el potasio puede presentar otras reacciones con otros tipos de centros superficiales aceptores de electrones, que son agujeros atrapados en los aniones de oxígeno cerca de las vacancias catiónicas y grupos de hidroxilos ilustrado por las siguientes reacciones [19]:

Espacios atrapados en el anión oxígeno

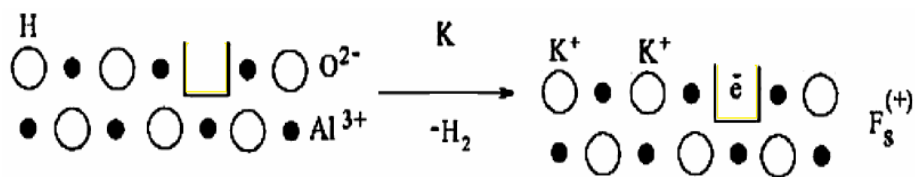


Hidroxilos de superficie



Como resultado de lo anterior se forma una capa de oxígenos con alta habilidad para donar electrones. En la reacción de transesterificación de triacetina con etanol, estos aniones de oxígeno son los sitios activos en la superficie del catalizador y pueden extraer protones del etanol para producir aniones $CH_3CH_2O^-$, los cuales son los que posteriormente reaccionan con los triglicéridos para producir biodiesel [4]:

Figura 1. Formación de especies iónicas en la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$



Fuente : Hongbin Ma et al. [4]

La $\gamma-Al_2O_3$ empleada como soporte tiene gran área superficial, es estructuralmente estable y presenta una mínima cantidad de microporos los cuales afectan la difusión de las moléculas [20]. A temperatura de calcinación de $500^\circ C$ la $\gamma-Al_2O_3$, puede reaccionar con un metal alcalino para formar aluminato del metal. El alcance de su formación depende tanto del grado de difusión de los iones metálicos en la alúmina, como de la atmósfera que calcina; de manera que la estructura en la mayoría de los casos existe solo en la superficie [21]. La formación de sitios activos superficiales tales como $K-O-Al$ y K_2O para el caso de potasio soportado en $\gamma-Al_2O_3$ [5,17, 22]; y de óxidos y aluminatos de sodio (Na_2O , $NaAlO_2$), para el caso de sodio también soportado en $\gamma-Al_2O_3$ [23, 24] han mostrado muy buena actividad, pero no se ha podido obtener un catalizador estable porque los metales se lixivian [5, 20].

Las propiedades de un catalizador dependen en una gran proporción de las condiciones de preparación, por lo que se debe tener un dominio adecuado de éstas. En términos generales se puede decir que las variables que influyen en la preparación de catalizadores soportados son:

- Método de impregnación de la fase activa.
- La naturaleza, las características texturales y superficiales de soporte.
- pH de las soluciones de impregnación de los metales utilizados.
- La cantidad de metal que se utilice.
- Condiciones de secado, calcinación y activación.

Impregnación

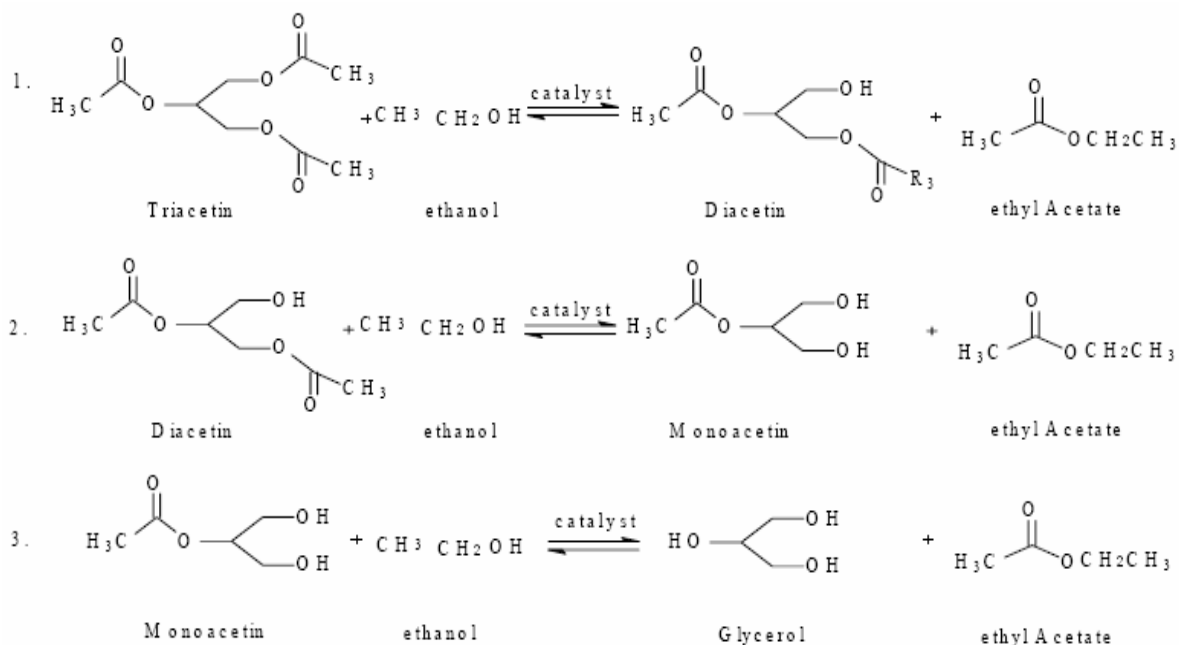
Para la preparación del catalizador la técnica de impregnación húmeda incipiente puede ofrecer un control más preciso de la cantidad de metal o ingrediente activo que será incorporado en el catalizador. En este método el soporte es esparcido sobre una solución de concentración apropiada, correspondiente en cantidad a un 10% mayor que el volumen total de poro del soporte. La carga máxima obtenible en una impregnación sencilla está limitada por la solubilidad del reactivo. El sólido resultante es luego secado y calcinado. Los iones metálicos pueden ser intercambiados en forma catiónica con una superficie que contenga grupos hidroxilo. La estructura superficial del portador es alterada por el procedimiento de impregnación modificando así las características de adsorción [21].

Uso de moléculas modelo

Una molécula modelo que se usa en la evaluación de los catalizadores básicos es la triacetina (Figura 2), la cual es el triglicérido más simple en cuanto a estructura molecular se refiere. Esta molécula es útil porque permite identificar la cinética intrínseca de la reacción pues entre otras cosas evita posibles efectos estéricos de largas cadenas alquílicas. A pesar de su simplicidad el mecanismo de reacción es similar al de largas cadenas, ya que de todas formas la reacción de transesterificación se lleva a cabo de una manera secuencial en cada uno de los tres carbonos carbonílicos puesto que la probabilidad de que sean activados al

mismo tiempo por el catalizador es muy baja [25]. Las etapas de reacción involucradas en la transesterificación de triacetina con etanol para la producción de acetato de etilo (etil éster) se presentan en la Figura 2.

Figura 2. Etapas de la reacción de transesterificación de triacetina con etanol en presencia de un catalizador, en un sistema homogéneo o heterogéneo.



Fuente: Goodwin Jr. James et al. [26]

Considerando lo anteriormente citado la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una opción como soporte, un material que tiene propiedades texturales adecuadas para aumentar las propiedades básicas con la introducción de metales alcalinos. El énfasis en este trabajo, además de evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de transesterificación de triacetina es variar algunas condiciones de preparación, con el propósito de establecer su relación con la estabilidad de los mismos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se modificó la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por impregnación de sodio y potasio. Su comportamiento fue evaluado en la reacción de transesterificación de triacetina con etanol a dos diferentes temperaturas, se hizo reutilización de los catalizadores; posteriormente fueron cambiadas sus condiciones de preparación y sometidos a extracción Soxhlet. La caracterización consistió en: espectroscopia de absorción atómica, adsorción-desorción de nitrógeno y determinación de la basicidad y fuerza básica por el método de Hammett; para los catalizadores que presentaron mayor estabilidad.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, Procatalyse, de área específica BET de $208\text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poro de $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro promedio de poro de 116 \AA , fue previamente triturada y pulverizada. Se hizo una impregnación a esta alúmina con los precursores básicos: KOH, NaOH, Na_2CO_3 y KF. Se realizaron ensayos preliminares para evaluar el comportamiento y se ajustaron variables de la preparación (Tabla 1). Se utilizaron diferentes concentraciones de las soluciones de impregnación de hidróxido de sodio (Merck 99%), hidróxido de potasio (Merck 99%), carbonato de sodio (Carlo Erba 99%), y fluoruro de potasio (Merck 99%), para obtener contenidos de 6, 8 y 11% de metal alcalino en el catalizador. La nomenclatura utilizada para representar estos catalizadores fue $\text{MR}(x)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde M es el metal (Na, K), $(x)^*$ representa el contenido de éste en el catalizador y R es el radical del precursor.

Los catalizadores $\text{NaOH}(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KOH}(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se prepararon por el método de impregnación húmeda incipiente y los catalizadores $\text{Na}_2\text{CO}_3(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KF}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se prepararon por el método de impregnación húmeda. Se hicieron las soluciones acuosas (los valores de pH fueron de 13,95 para la solución de KOH; 13,20 la solución de NaOH, 11,37 la de Na_2CO_3 y 8,94 la

de KF), y se adicionaron al soporte. Posteriormente, una masa de aproximadamente 6g se secó por 12 horas a 120 °C, en flujo de aire a 50 mL.min⁻¹; en seguida se calcinó este sólido a 500°C, excepto Na₂CO₃(6, 8,11)*/ γ -Al₂O₃ los cuales se calcinaron a 350°C.

Al Na₂CO₃(6)*/ γ -Al₂O₃, se le aumentó la temperatura de calcinación durante su preparación, se tomó una cantidad de 3g y se calcinó a 500 °C, en presencia de aire a 50 mL.min⁻¹ durante 2 horas. Este catalizador se llamará Na₂CO₃(6)**/ γ Al₂O₃.

Para las pruebas de estabilidad a los catalizadores se les modificó la temperatura de calcinación (350 °C, 500 °C), la velocidad de calentamiento 2°C/min y los porcentajes de impregnación de metal (1%, 6%), se utilizó el método de impregnación húmeda incipiente, un tiempo de secado 12h y de calcinación 2h. Estos catalizadores se nombran como MR(x)/ γ -Al₂O₃(500), para los que fueron calcinados a temperatura de 500 °C, y MR(x)/ γ -Al₂O₃(350) para los catalizadores calcinados a 350 °C; donde M es el metal (Na, K), x representa el contenido de éste en el catalizador y R es el radical del precursor.

Todos los catalizadores preparados se encuentran reportados en la tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores preparados

Catalizador	Impregnación		Velocidad Calentamiento °C/min	Temperatura Calcinación	
	Húmeda	Húmeda Incipiente		350°C	500°C
NaOH(6, 8, 11)*/ γ -Al ₂ O ₃		<input checked="" type="checkbox"/>	5		<input checked="" type="checkbox"/>
KOH(6, 8, 11)*/ γ -Al ₂ O ₃		<input checked="" type="checkbox"/>	5		<input checked="" type="checkbox"/>
Na ₂ CO ₃ (6, 8, 11)*/ γ -Al ₂ O ₃	<input checked="" type="checkbox"/>		5	<input checked="" type="checkbox"/>	
Na ₂ CO ₃ (6)**/ γ -Al ₂ O ₃	<input checked="" type="checkbox"/>		5		<input checked="" type="checkbox"/>
KF(6)*/ γ -Al ₂ O ₃	<input checked="" type="checkbox"/>		5		<input checked="" type="checkbox"/>
NaOH(1, 6)/ γ -Al ₂ O ₃		<input checked="" type="checkbox"/>	2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
KOH(1, 6)/ γ -Al ₂ O ₃		<input checked="" type="checkbox"/>	2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Na ₂ CO ₃ (1, 6)/ γ -Al ₂ O ₃		<input checked="" type="checkbox"/>	2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
KF(1, 6)/ γ -Al ₂ O ₃		<input checked="" type="checkbox"/>	2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Fuente: Autores

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia de absorción atómica para verificar la cantidad de metal impregnado después de realizarles una extracción Soxhlet con etanol; adsorción-desorción de nitrógeno para determinar la textura, densidad y distribución de centros básicos utilizando los indicadores de Hammett para caracterizar la basicidad.

2.2.1 Espectroscopía de absorción atómica

El contenido de Na y K de los catalizadores a los que se les realizó la extracción Soxhlet, se determinó por Absorción Atómica. Para este análisis, los catalizadores se sometieron a una digestión a una temperatura aproximada de 250°C con una solución de ácido clorhídrico analítico (Merck, 37%), eliminando la materia orgánica y liberando el metal. Se tomó 0,1g de catalizador, fue adicionado 60mL de ácido, luego de obtener una reducción por calentamiento del 60% de ácido, se aforó a 100mL con agua destilada, se filtró y finalmente se hizo el análisis químico en el Centro de investigación de Biohidrometalúrgica de la UIS sede Guatiguará, en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer.

2.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno

Con esta técnica se determinaron las características texturales como: área superficial específica BET, volumen total de poros y diámetro promedio de poro por el método BJH. El equipo empleado fue un NOVA 1200 de Quantachrome. Este análisis solo se efectuó a los catalizadores que presentaron la mejor estabilidad.

2.2.3 Densidad y distribución de centros básicos.

Uno de los métodos para caracterizar la basicidad de los sólidos es la valoración de la superficie con ácido benzoico en presencia de un indicador coloreado. Cuando un indicador se adsorbe sobre un sólido básico a partir de una solución no-polar, el color del indicador cambia hacia el color de su base conjugada, debido a que el sólido tiene la suficiente fuerza básica para proporcionar electrones al

ácido. Por tanto, observando los cambios de colores de los indicadores, es posible determinar la fuerza básica de un sólido [27, 28].

La determinación de la densidad y distribución de centros básicos se realizó a los catalizadores que presentaron mejor estabilidad, por el método Hammett-Bertolacini [28] de forma cualitativa y cuantitativa; con el uso de los indicadores ácido-base que se presentan en la Tabla 2. Para la determinación cualitativa se tomaron 2 ml de ciclohexano, se añadió 0.2mg del indicador ácido-base y 0.1g de catalizador; la prueba cuantitativa consistió en la titulación de 0.5g de catalizador en suspensión de ciclohexano, con 0.2mg de Azul de Bromotimol con la solución titulante de ácido benzoico $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Tabla 2. Indicadores utilizados

Indicador	Color		Función Hammett (H ₀)/pK _a
	Ácido	Básico	
2,4-dinitroanilina	Amarillo	Violeta	15,0
4-nitroanilina	Amarillo	Naranja	18,4
Azul de Bromotimol	Amarillo	Azul	7,2
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo	9,3
4-cloroanilina	Incoloro	Rosa	26,5

Fuente: Autores

2.3. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.3.1 Protocolo de reacción

Las pruebas fueron realizadas con triacetina como molécula modelo representativa de los triglicéridos (Aldrich 99 %) y etanol absoluto p.a. (Merck KGaA 99% pureza).

Se empleó un reactor de vidrio de 60 mL, equipado con un sistema de condensación y con agitación magnética. La relación molar alcohol a triacetina fue 10:1. La primera reacción se realizó a 60°C pero debido a que se alcanzaba una conversión muy alta durante los primeros minutos de reacción, se disminuyó la temperatura a 30°C. Se utilizó un 3 % en peso de catalizador, con base en los reactivos. El tiempo de reacción fue de 4 horas y la presión fue la atmosférica.

Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases, para lo cual se utilizó un Cromatógrafo de Gases HP 6890 con un detector FID, con una columna HP-INNOWAX 2m x 0,32 mm x 0,25 μm . La fase móvil fue Helio, la temperatura del detector y del inyector se fijó en 528 y 533 K respectivamente. El horno se programó para mantener una temperatura de 343 K durante 5 minutos, seguido de una rampa de 30 K/min hasta 373 K manteniendo esta temperatura durante 1 minuto, posteriormente se aplicó una rampa de 140 K/min hasta 513 K y se mantuvo por 4 minutos en esta temperatura.

Las muestras tomadas durante el transcurso de cada reacción para los tiempos: 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 95, 120, 180 y 240 minutos, fueron filtradas y diluidas en el estándar interno para cromatografía. El volumen de inyección fue de 1 μL .

2.3.2 Estabilidad de los catalizadores

Los catalizadores fueron reutilizados con el fin de evaluar su estabilidad en el medio de reacción. Para este fin, se filtraron de la mezcla de reacción y posteriormente se realizó el lavado del sólido con etanol, se pasó a un vaso de precipitados, se secó en estufa durante 12 horas a 80°C y se pesó en balanza analítica. Para la reacción de reuso se empleó una cantidad de reactivos proporcional al peso del catalizador recuperado, para asimilar las condiciones de reacción iniciales.

Con el fin de ratificar la lixiviación del metal durante la reacción a la misma temperatura, tiempo de reacción y volumen reaccionante; con 5 mL de muestra de filtrado, se optó por evaluar la transesterificación catalizada por una muestra de filtrado de una reacción hecha con un catalizador fresco $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se les realizó una prueba cualitativa a los filtrados de las reacciones de: $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para comprobar la presencia de metales en la mezcla reaccionante.

2.3.2.1 Extracción Soxhlet

A los catalizadores presentados en la tabla 3 se les realizó extracción en Soxhlet, para la cual se utilizó un peso de catalizador de aproximadamente de 0,2 g y un volumen de 120mL de etanol (99% pureza, Merck KgaA) durante un tiempo de extracción de 10 horas. Después de la extracción cada uno de los catalizadores fue secado en estufa por 12h a 60°C.

Tabla 3. Catalizadores sometidos a extracción Soxhlet.

Catalizador	(%) Cantidad de metal a Temperatura de calcinación	
	500 °C	350 °C
NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	6	6
KOH/ γ -Al ₂ O ₃	6	6
Na ₂ CO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	6	6
KF/ γ -Al ₂ O ₃	6	6
NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	1	1
KOH/ γ -Al ₂ O ₃	1	1
Na ₂ CO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	1	1
KF/ γ -Al ₂ O ₃	1	1

Fuente: Autores

2.3.3 Expresión de resultados

La actividad se calculó como la conversión de triacetina obtenida a las condiciones de reacción.

Debido a que ocurren tres etapas simultáneas para la conversión de cada mol de triacetina en tres moles de acetato de etilo, se definió una selectividad hacia los productos intermedios (monoacetina y diacetina) y finales (glicerina) de la siguiente manera:

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^3 C_i}$$

Donde:

S_i : Selectividad del componente i.

C_i : Concentración másica del componente i.

i : Componentes monoacetina, diacetina y glicerina

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1 Espectroscopía de absorción atómica

Los resultados del análisis de absorción atómica para los catalizadores preparados que se sometieron a extracción Soxhlet, se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de absorción atómica

Catalizador	(%) Cantidad de metal a	
	Temperatura de calcinación 500 °C	350 °C
NaOH(6)/ γ -Al ₂ O ₃	0,44	0,63
KOH(6)/ γ -Al ₂ O ₃	0,31	0,71
Na ₂ CO ₃ (6)/ γ -Al ₂ O ₃	0,59	0,93
KF(6)/ γ -Al ₂ O ₃	0,18	0,22
NaOH(1)/ γ -Al ₂ O ₃	0,33	0,6
KOH(1)/ γ -Al ₂ O ₃	0,33	0,74
Na ₂ CO ₃ (1)/ γ -Al ₂ O ₃	0,34	0,95
KF(1)/ γ -Al ₂ O ₃	0,03	0,06

Fuente: Autores

Se observa que los catalizadores que retuvieron mayor cantidad de metal son KOH(1)/ γ -Al₂O₃(350) y Na₂CO₃(1)/ γ -Al₂O₃(350) con un porcentaje de 0,71 y 0,95% respectivamente. En todos los casos la cantidad retenida es inferior al 1%. Los catalizadores Na₂CO₃(1, 6)/ γ -Al₂O₃(350) tienen resultados similares 0,95 y 0,93% y presentan diferencia con Na₂CO₃(1, 6)/ γ -Al₂O₃(500) con una cantidad de metal retenida de 0,34 y 0,59%.

El catalizador KF(1)/ γ -Al₂O₃ a las dos temperaturas de calcinación, presenta pérdida casi total del metal sobre la superficie del catalizador. La situación que se presenta puede obedecer al carácter anfotérico de la γ -Al₂O₃; es decir el pH de la solución de impregnación corresponde a un valor cercano al punto isoeléctrico del

soporte y no se adsorbe la cantidad de cationes suficientes para dar los sitios básicos que se pueden estar formando con los demás precursores [29].

Los resultados presentados en la Tabla 4 permitieron concluir que las altas temperaturas de calcinación pueden causar sinterización y consecuentemente pérdida de área superficial [21].

3.1.2 Adsorción-desorción de nitrógeno

En la tabla 5 se presenta los resultados de área superficial, volumen de poro total y diámetro promedio de poro correspondientes al soporte y a los catalizadores que presentaron mayor estabilidad, como se mencionó anteriormente. Tomando como referencia la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se puede apreciar que el área superficial presenta una disminución al adicionarle el metal, de forma similar a lo reportado en la literatura [4, 23]. El volumen total del poro aumenta cuando se utiliza hidróxido de potasio y el diámetro promedio de poro se mantiene casi constante para los carbonatos; estos resultados indican que el metal, en principio, puede considerarse bien disperso sobre la superficie de la alúmina en todos los casos.

Tabla 5. Propiedades texturales del soporte y de catalizadores

Catalizador	Área superficial específica BET (m ² /g)	Volumen total poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	208	0,6	116
$\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	161	0,49	123
$\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$	192	0,50	119
$\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$	198	0,53	117

Fuente: Autores

3.1.3 Densidad y distribución de centros básicos

Los datos de la densidad y distribución de los centros básicos se encuentran reportados en la Tabla 6, donde se puede apreciar un incremento en la basicidad

para el catalizador $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$, comparado con el $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$. Este resultado es consistente con el hecho que el precursor KOH es más básico que el Na_2CO_3 .

El indicador de Hammett adecuado para la determinación de la basicidad de los catalizadores estudiados fue el Azul de Bromotimol, debido a que la cantidad de metal impregnado al soporte es relativamente baja.

Tabla 6. Basicidad y fuerza básica (función de Hammett).

Catalizador	Basicidad (mmol/g catalizador)	Fuerza Básica H_-
$\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$	0.2	7.2
$\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$	0.4	7.2

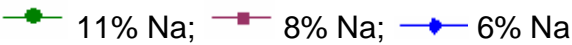
Fuente: Autores

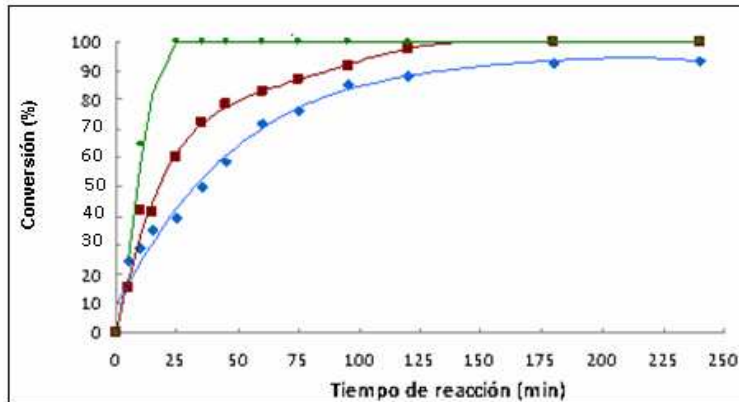
3.2 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Inicialmente se realizó un ensayo con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se comprobó que no cataliza la reacción de transesterificación de triacetina con etanol.

3.2.1 Evaluación de la actividad y selectividad

En la figura 3 se presenta la actividad de los catalizadores $\text{NaOH}(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ expresada como porcentaje de conversión de triacetina a las condiciones de reacción indicadas.

Figura 3. Conversión de triacetina, $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 60 °C y $\text{NaOH}(8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 30 °C; 3% en peso de reactivos.  11% Na; 8% Na; 6% Na

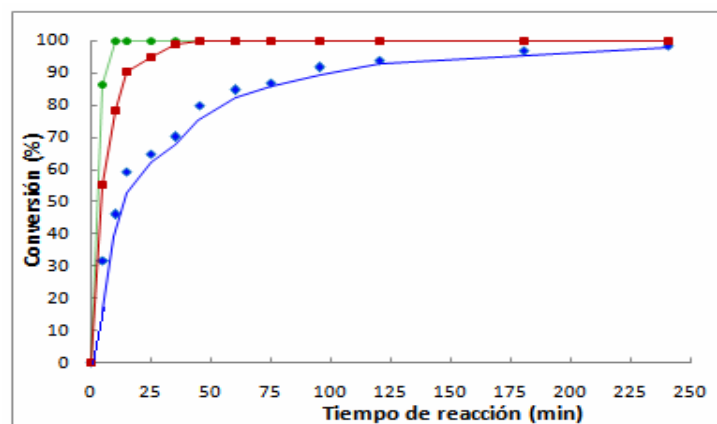


Fuente: Autores

En la figura 3, se puede observar que el catalizador NaOH(11)*/ γ -Al₂O₃ presenta la mayor velocidad de reacción a 30°C. La conversión para este caso es muy cercana al 100% antes de 25 minutos de reacción; en cambio el catalizador NaOH(8)*/ γ -Al₂O₃ llega al 60% de conversión a la misma temperatura y el NaOH(6)*/ γ -Al₂O₃ solo alcanza 35% de conversión a mayor temperatura, lo cual indica la preponderancia del contenido de metal en el catalizador sobre su actividad en la reacción de transesterificación.

En la figura 4, se muestra la actividad de los catalizadores KOH(6, 8, 11)*/ γ -Al₂O₃ en la reacción de transesterificación de triacetina con etanol a las mismas condiciones de reacción.

Figura 4. Conversión de triacetina KOH(6, 8, 11)*/ γ -Al₂O₃ a 30 °C, 3% en peso de reactivos. ● 11% K ■ 8% K; ◆ 6% K.

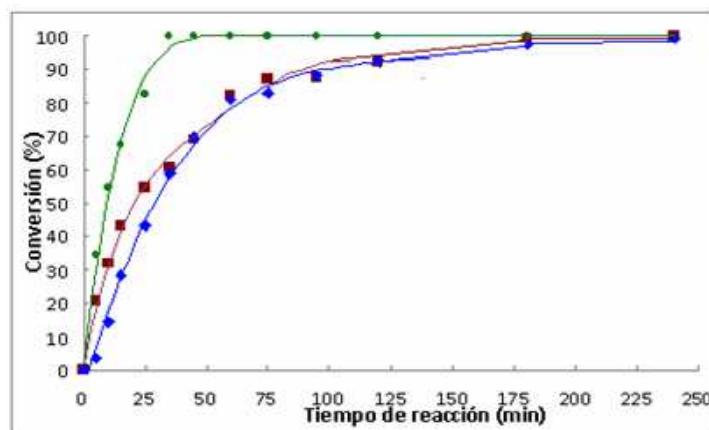


Fuente: Autores

En la figura 4 se aprecia que el catalizador $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene mayor actividad porque se alcanza una conversión muy cercana al 100% antes de 10 minutos de reacción; en cambio $\text{KOH}(8)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ llega al 78% de conversión y el $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solo alcanza 47% de conversión al mismo tiempo. La pendiente de la curva de conversión al inicio de la reacción es más pronunciada para el catalizador $\text{KOH}(8)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparada con la del $\text{NaOH}(8)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual indica la mayor actividad del primero en la reacción de transesterificación.

En la figura 5, se presenta el comportamiento en la reacción de los catalizadores $\text{Na}_2\text{CO}_3(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El $\text{Na}_2\text{CO}_3(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produce la mayor velocidad de reacción, la conversión para este caso es muy cercana al 100% a los 35 minutos; en cambio el $\text{Na}_2\text{CO}_3(8)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ llega al 59% de conversión, mientras que $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solo alcanza 56% de conversión al mismo tiempo.

Figura 5. Conversión de triacetina; $\text{Na}_2\text{CO}_3(6, 8, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 30 °C, 3% en peso de reactivos. —●— 11% Na; —■— 8% Na; —◆— 6% Na.



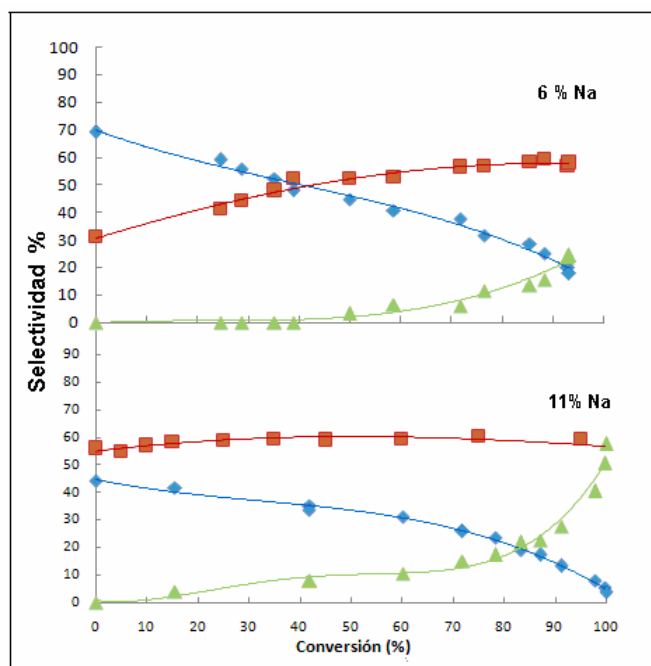
Fuente: Autores

Cuando se emplea $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, la velocidad de reacción es intermedia comparada con la de los catalizadores $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En términos generales se puede decir que los catalizadores empleados presentan una alta actividad para la reacción de transesterificación de triacetina con etanol a las condiciones establecidas.

Después de presentar la actividad de los catalizadores se analiza la selectividad hacia los productos intermedios (diacetina y monoacetina) y la glicerina. Estos resultados se pueden apreciar en las figuras 6, 7 y 8.

Figura 6. Selectividades vs. Conversión de triacetina, NaOH(6)* γ -Al₂O₃ a 60°C y NaOH(11)* γ -Al₂O₃ a 30°C, 3% peso de reactivos. —◆— diacetina, —■— monoacetina, —▲— glicerina.



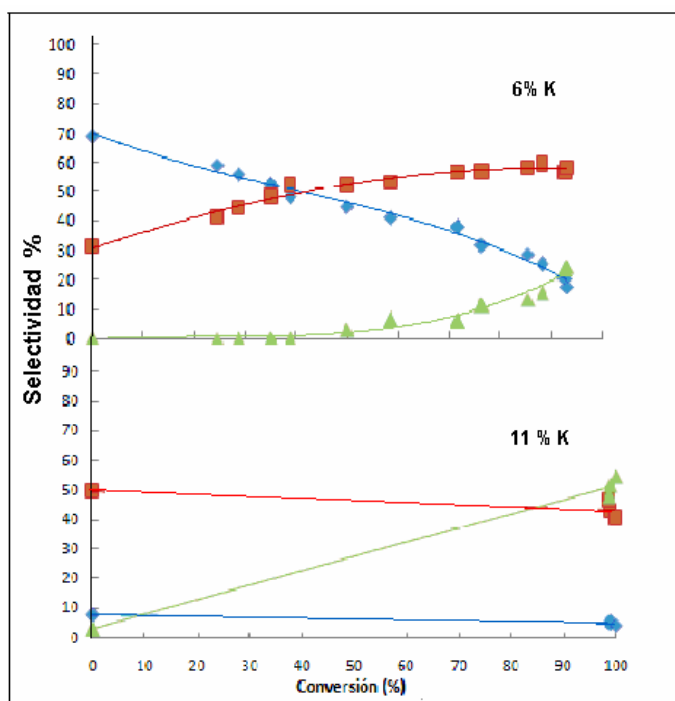
Fuente: Autores

Analizando los resultados catalíticos para niveles de conversión comparables, se observa claramente que el catalizador de menor contenido de sodio: NaOH(6)* γ -Al₂O₃ es más selectivo hacia los productos intermedios (monoacetina y diacetina) contrario a lo que sucede con la glicerina (figura 6).

Se observa en la figura 6, que se empieza a producir glicerina a partir de una conversión del 50% con el NaOH(6)* γ -Al₂O₃ a 60°C y a partir del 10% de

conversión para $\text{NaOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A mayor porcentaje de metal se aumenta la selectividad hacia la glicerina. Si se comparan los distintos trazos de esta figura, se encuentra que la selectividad inicial hacia la diacetina es mayor que la de monoacetina para el caso en que la reacción ocurre a $60\text{ }^\circ\text{C}$, aunque el contenido de sodio es menor.

Figura 7. Selectividades vs. Conversión de triacetina, $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 3% peso de reactivos. —◆— diacetina, —■— monoacetina, —▲— glicerina.



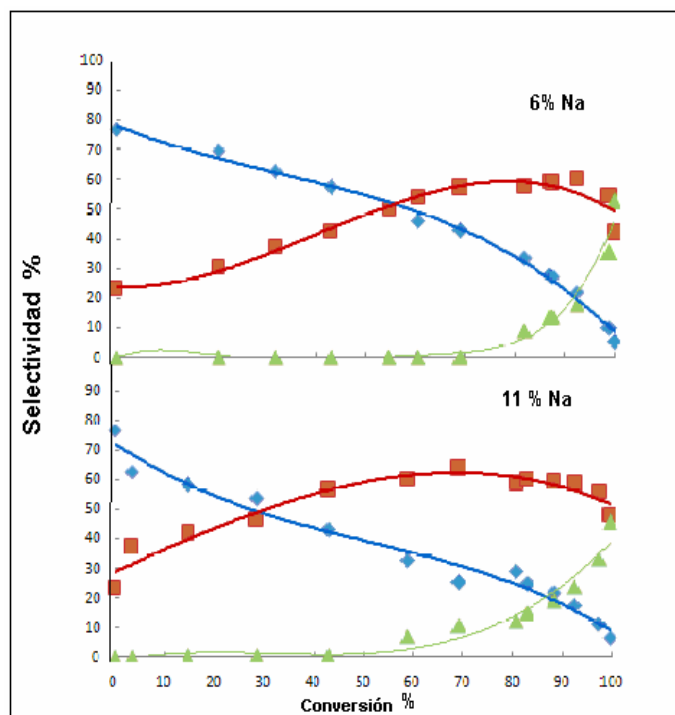
Fuente: Autores

Se puede apreciar en la figura 7, que la producción de glicerina empieza a aparecer a partir de una conversión del 41% con $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y con el catalizador $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce al instante en que empieza la reacción; se aumenta drásticamente la selectividad de la glicerina, lo que indica que las dos primeras etapas de la reacción ocurren de manera muy rápida.

En la figura 8, se presenta la selectividad de los catalizadores $\text{Na}_2\text{CO}_3(6,11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la conversión de triacetina. Al emplear $\text{Na}_2\text{CO}_3(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la

selectividad de diacetina se ve disminuida, lo que indica que la primera etapa de la reacción ocurre de forma más rápida que en el caso de $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto se debe a que al existir una mayor cantidad de metal, la velocidad de reacción aumenta significativamente al inicio. Como se observa, la glicerina empieza a producirse a partir de una conversión del 70% con $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en comparación con el 50% para el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A mayor porcentaje de metal aumenta la selectividad de la glicerina.

Figura 8. Selectividades vs. Conversión de triacetina, $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30°C, 3% peso de reactivos. —◆— diacetina, —■— monoacetina, —▲— glicerina.



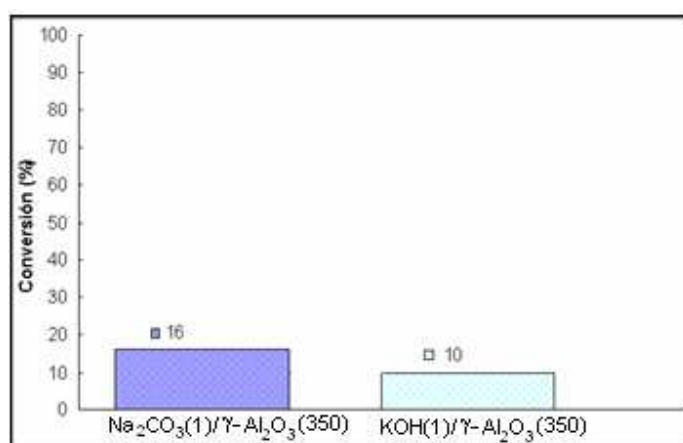
Fuente: Autores

La selectividad hacia los productos intermedios de diacetina y monoacetina no presenta un cambio significativo al aumentar la cantidad de metal en los catalizadores $\text{Na}_2\text{CO}_3(6, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contrario a lo que ocurre con $\text{KOH}(6, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NaOH}(6, 11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; no obstante, se observa que en todos los

casos la selectividad de la glicerina se ve favorecida al aumentar el porcentaje de metal.

En la Figura 9 se presenta la conversión final alcanzada por: $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$ y $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$, catalizadores a los que se les realizó previamente extracción Soxhlet. El $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$ alcanzó una conversión de 16% mientras que con el catalizador $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$ se obtuvo un 10%, a las condiciones de reacción establecidas.

Figura 9. Conversión de triacetina: ■ $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$; □ $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(350)$



Fuente: Autores

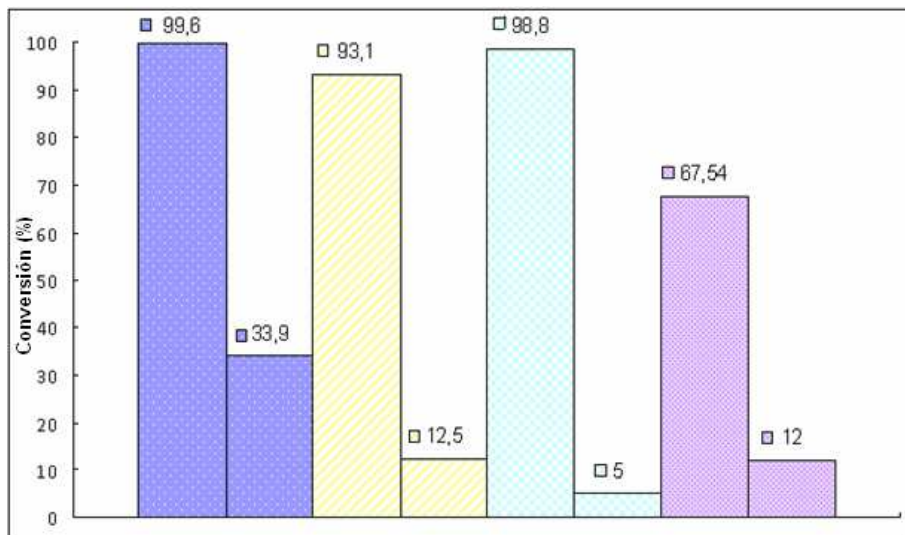
Después de realizar la reacción con cada uno de los catalizadores presentados en la figura 9, se sometieron nuevamente a la extracción Soxhlet y luego a una nueva evaluación en la reacción de transesterificación en la cual no presentaron actividad catalítica, lo que muestra que el metal no pudo ser retenido por la alúmina de una manera estable y que es probable que se haya lixiviado durante la reacción.

3.2.2 Estabilidad de los catalizadores

3.2.2.1 Reuso de los catalizadores

En la figura 10 se muestra la conversión de triacetina alcanzada por: $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{KF}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; primer y segundo uso, en la reacción de transesterificación a un tiempo total de reacción de 240 min; temperatura 30 °C, 3% peso de reactivos.

Figura 10. Conversión de triacetina vs. usos de catalizadores: ■ $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ■ $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ■ $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ■ $\text{KF}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

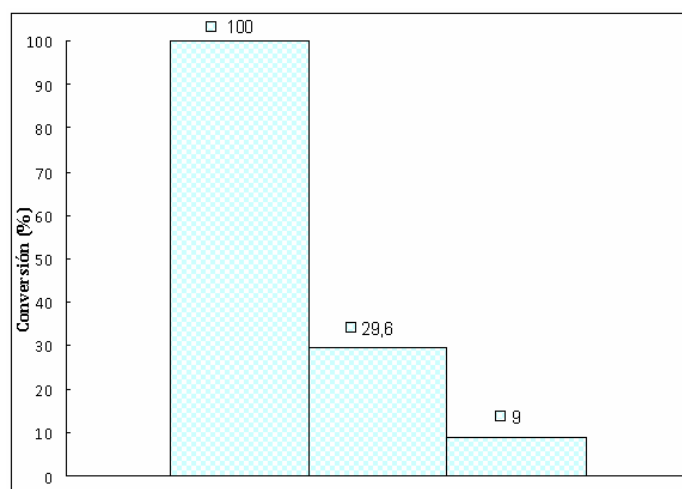


Fuente: Autores

Como puede apreciarse en la figura 10, se presentó una marcada reducción en la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores, para dos usos consecutivos. Para el $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la conversión fue la más alta, tanto para la transesterificación con el catalizador fresco, como para el caso del primer reuso, alcanzando una conversión final de 99,6 % y 33,9 % respectivamente, comparada con los resultados de $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 93,1 y 12,5 %, $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 98,8 y 5% y $\text{KF}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 64,54 y 12%.

En la figura 11 se presenta la conversión de triacetina para el catalizador $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con tres usos consecutivos a condiciones de reacción establecidas.

Figura 11. Conversión final de triacetina usando el catalizador $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para tres reacciones consecutivas.



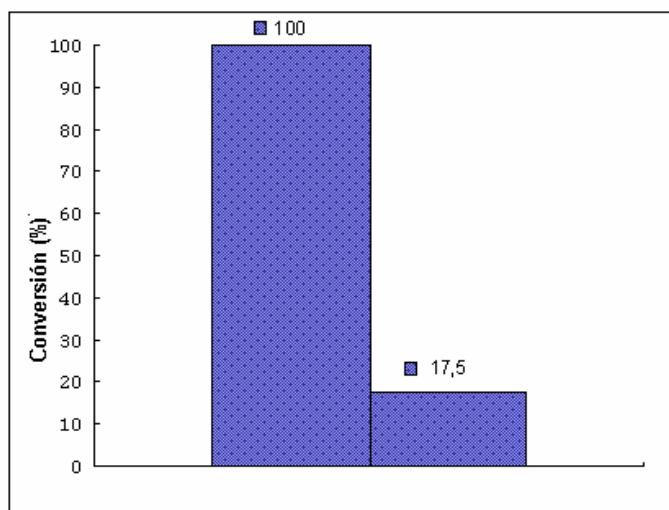
Fuente: Autores

Se observa que la conversión de triacetina con $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye drásticamente con el número de usos: para el primer uso 100%, segundo y tercer uso 29,6 y 9% respectivamente (figura 11).

Esta disminución en la actividad catalítica de los catalizadores podría deberse a dos causas: la desactivación por el taponamiento de los sitios activos debido a la adsorción de productos sobre éstos para lo cual es posible emplear un proceso de regeneración del catalizador para revertir su desactivación; o principalmente a la lixiviación de metales de la fase activa a la fase alcohólica (etanol), lo cual generaría una reducción de los sitios activos para posteriores reutilizaciones de los catalizadores.

En la Figura 12 se muestra la conversión de triacetina alcanzada por el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^{**}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fresco y reutilizado a las condiciones de reacción establecidas. Los resultados muestran una disminución en la actividad catalítica del $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^{**}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que la conversión de triacetina para el reuso fue de 17,5% comparada con un 33,9% para el $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

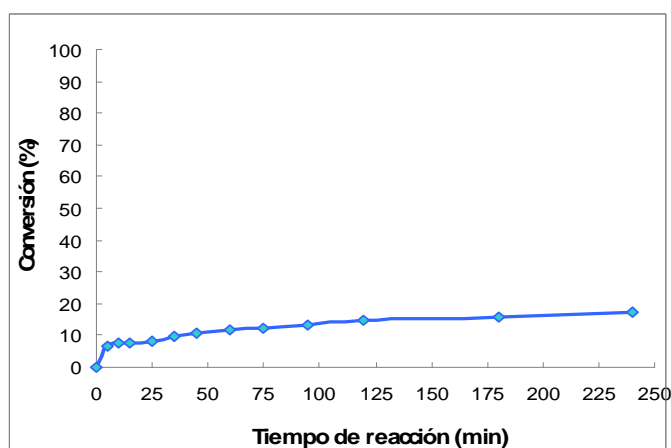
Figura 12. Conversión de triacetina usando el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^{**}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para dos usos consecutivos.



Fuente: Autores

Se presenta en la figura 13, la conversión de triacetina obtenida con el filtrado de la reacción del $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco. Se muestra que la conversión obtenida para esta reacción es del 17%, lo cual indica la lixiviación de potasio en la mezcla reaccionante.

Figura 13. Conversión de triacetina usando 5mL de filtrado de la primera reacción de $\text{KOH}(11)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Fuente: Autores

En la tabla 7, se presenta los resultados de la prueba cualitativa (por espectroscopía de absorción atómica) realizada a los filtrados de la reacción de los catalizadores: $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 7. Concentración aproximada de metal en varios filtrados de reacción

Filtrado	Concentración aproximada (ppm)
Reacción catalizador fresco $\text{KOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	700-800
Reacción catalizador fresco $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	700-800
Reacción catalizador fresco $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	500-700

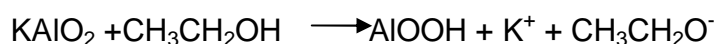
Fuente: Autores

Estos resultados reportados en la tabla 7, indican que el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó mayor estabilidad en el medio reaccionante que los otros catalizadores frescos que tienen igual contenido de metal y está de acuerdo con los resultados en las pruebas de reutilización del catalizador.

La conversión de triacetina obtenida para el catalizador $\text{NaOH}(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de 4 horas de reacción es similar a la obtenida por G. Arzamendi et al. [20] quienes también reportan la lixiviación de sodio considerada menor al 5 % lo cual se considera que no contribuye significativamente en la transesterificación, pero no se realiza un seguimiento de reuso del catalizador. Los resultados obtenidos muestran que a pesar de una baja cantidad de metal lixiviado (700-800 ppm = 2% del metal soportado) que se encuentra presente en el filtrado, la conversión de triacetina cae de un 93,1% a un 12,5%.

Comparando los resultados obtenidos con el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3(6)^*/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el estudio para carbonatos realizado por Alonso et. al [5], se encuentra que la conversión de triacetina es muy similar a la obtenida para el segundo uso del catalizador: 33,9 % y 33.0 % respectivamente, empleando la misma cantidad de metal soportado. La disminución de la actividad se atribuye a la lixiviación del metal, en este caso del sodio. Las especies activas disueltas se generan de la interacción entre el alcohol etílico y los aluminatos metálicos presentes en la superficie del catalizador.

Para KOH(6)*/ γ -Al₂O₃, que presentó la mayor disminución en actividad catalítica (conversión de triacetina para catalizador reusado del 5 %), se atribuye igualmente a una lixiviación, cuya reacción se describe de forma similar mediante la ecuación propuesta por Hongbin Ma et al. [4] como:



Trabajos realizados para otros catalizadores tales como KF/ γ -Al₂O₃ [30], han concluido que es posible que se presente una modificación del estado químico superficial del catalizador al aumentar la temperatura de calcinación, de manera que la actividad catalítica del catalizador tenga un valor máximo dependiendo de la temperatura de pretratamiento con que se trabaje y de la cantidad de precursor empleado para la preparación de éste. Los catalizadores preparados con el precursor KF, presentaron menor actividad, esto puede ser explicado porque el anión F⁻ al ser un anión más fuerte que el OH⁻ en la superficie de la γ -Al₂O₃, impide que se formen los suficientes sitios activos que favorezcan la transesterificación de la triacetina en comparación con los demás precursores empleados.

La modificación de γ -Al₂O₃ con la introducción de metales alcalinos (potasio y sodio) por impregnación, incrementan las propiedades básicas tanto en número de centros como en el valor de la fuerza básica en los mismos, aumentando la actividad catalítica en la reacción de transesterificación. Las propiedades texturales de la γ -Al₂O₃ modificada con los metales muestran que estos alcanzan una alta dispersión en el soporte.

CONCLUSIONES

- Los catalizadores estudiados en este trabajo presentan alta actividad para la reacción de transesterificación de triacetina con etanol a las condiciones establecidas, pero son medianamente estables ya que se ven afectados por la lixiviación del metal que involucra la intervención de éste en la reacción estando en la fase alcohólica (etanol).
- La modificación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la introducción de metales alcalinos (potasio y sodio) por impregnación, incrementa las propiedades básicas y se alcanza una buena dispersión aumentando la actividad catalítica en la reacción de transesterificación.
- Los precursores básicos empleados muestran diferencias significativas tanto en la actividad catalítica como en la estabilidad en el medio de reacción a las diferentes condiciones de preparación utilizadas.

RECOMENDACIÓN

Continuar el estudio de las condiciones de preparación y ensayar nuevos métodos como impregnación sucesiva de metales y coprecipitación, que permitan una mayor estabilidad y actividad para que puedan ser aplicados en la industria.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Van Gerpen, A. Monyem. *Biomass and Bioenergy*. 20 (2001) 317-325.
2. G. Vicente, M. Martínez, A. Coteron, J. Aracil. *Industrial Crops and Products*. 8 (1998) 29-35.
3. M. Fangrui, A. Milford. *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technol.* 70 (1999) 1-15.
4. M. Hongbin, L. Shufen, W. Boyang, W. Ruihong, T. Songjiang. *J Am Oil Chem Soc.* 85 (2008) 263-270.
5. D. Martín, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M. Zafra, M. López, *Catal. Com.* 8 (2007) 2074-2080.
6. G. Suzukamo, M. Fukao, M. Minobe, A. Sakamoto. United States. Patent Numer: 4711873.
7. Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Territorial, Ministerio de minas y energía de Colombia. Resolución 1289. 7 de septiembre de 2005.
8. A. Kumar. Tesis de doctorado en Ingeniería Biológica, Universidad del estado de Mississippi. (2008).
9. G. Suppes, J. Doskocil, P. Mankidy, M. Goff. *Applied Catalysis, A: General*. 257 (2004) 213-223.
10. B. Kitiyanan, J. Jitputti, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul. *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 61-66.
11. P. Veiga, K. Augusto, M. Portilho, C. Veloso, C. Henriques. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis. España. LT4 (2008) 411.
12. S. Gryglewicz. *Bioresource Technol.* 70 (1999) 249-253.
13. A. Finiels, C. Moreau, P. Geneste. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*. 107 (1996) 385-391.
14. A. Iordan, M. Zaki, C. Kappenstein. *J Chem Soc, Faraday Trans.* 89 (1993) 2527-2536.
15. Y. Amenomiya, G. Pleizier. *J Catal.* 76 (1982) 345-353.

16. A. Iordan, M. Zaki, C. Kappenstein, E. Colnai. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 1149-1156.
17. W. Xie, H. Li. *J. of Mol. Catal. A: Chemical.* 255 (2006) 1-9.
18. J. Peri. *J Phys Chem.* 69 (1965) 220-230.
19. J. Kijenski, R. Hombek. *J Catal.* 167 (1997) 503-512.
20. G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguñarena, M. Sanchez, M. Montes, L. Gandía. *Chem. Eng.J.* 134 (2007)123-130.
21. C. Satterfield. *Heterogeneous catalysis in industrial practice.* 2nd ed. McGraw -Hill. New York. (1991) 87-129.
22. N. Krisada, I. Pisitpong, L. Apanee , J. Samai. *Renewable Energy.* xxx (2008) 1-6.
23. K. Hak-Joo, K. Bo-Seung, K. Min-Ju, P. Young Moo, K. Deog-Keun, L. Jin-Suk, L. Kwan-Young. *Catalysis Today.* 93-95 (2004) 315-320.
24. C. Álvarez, L. Peña. Trabajo de grado de Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, 2005.
25. N. Martínez, G. Villamizar. Trabajo de grado de Ing. Química, Universidad Industrial de Santander. (1995).
26. D. Lopez, J. Goodwin Jr, E. Lotero, D. Bruce. *Applied Catalysis A:* 295 (2005) 97-105.
27. D. Muñoz, A. Jiménez. Trabajo de grado de Ing. Química, Universidad Industrial de Santander. (2005).
28. K. Tanabe, M. Misono, H. Hattori. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties.* *Stud. J Sci. Catal. Elsevier.* (1989) 51.
29. M. Folgado. Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. (1991).
30. H. Kabashima, H. Tsuji, S. Nakata, Y. Tanaka, H. Hattori. *Applied Catalysis A: General.* 194-195 (2000) 227-240.