

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE  
NATURALEZA BÁSICA Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE  
ÉSTERES ETÍLICOS**

**TATIANA YORLENIS FLÓREZ GÓMEZ**

**RAQUEL EDITH RAMÍREZ GÓMEZ**

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

**2009**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE  
NATURALEZA BÁSICA Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE  
ÉSTERES ETÍLICOS**

**TATIANA YORLENIS FLOREZ GÓMEZ**

**RAQUEL EDITH RAMÍREZ GÓMEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniera Química**

**Director**

**Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado**

**Codirector**

**Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte**

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

**2009**

## DEDICATORIA

*A mis padres Carlos y Esperanza, por ser el motor que me impulsa a seguir luchando,  
porque sin ellos esto no hubiese sido posible.*

*A Hades por su apoyo y amor incondicional, aunque su espíritu ya no este conmigo.*

*A los amigos y personas que siempre han estado ahí como robles,  
por su colaboración, comprensión y paciencia.*

*A todos ustedes con cariño, mil gracias, hoy y siempre.*

*Tatiana*

*A mis padres, María Edith y Freddy Hernando, por su apoyo incondicional, sin ustedes  
esto no seria una realidad.*

*A mi hermano Freddy Alberto, al cual quiero mucho y deseo lo mejor.*

*A mis amigos que fueron mi gran compañía en esta etapa de mi vida, con los que pase  
momentos inolvidables y a Germán por brindarme todo su amor y comprensión en los  
momentos en que más lo necesite.*

*Raquel*

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo se realizó gracias al soporte financiero de la Dirección de Investigación y Extensión de la UIS, a través del proyecto “Producción de biodiesel a partir de aceites de palma africana por medio de catálisis heterogénea básica”, código 5423.

Nuestros sinceros agradecimientos al director del proyecto, profesor Aristóbulo Centeno y a la codirectora, profesora Sonia Giraldo; por su colaboración y aportes.

Con respeto y admiración queremos dar reconocimiento al Centro de Investigación en Catálisis, a todas las personas pertenecientes a ellas y a los técnicos Luis Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, porque sin ellos, el camino a recorrer hubiese sido más largo.

A todos sinceramente, nuestra gratitud.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	5
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	5
2.1.1 Protocolo para el aumento del área superficial específica. ....	5
2.1.2 Impregnación de metales alcalinos. ....	5
2.1.2.1 Impregnación húmeda. Síntesis de Ba(0,5)/MgO-T. ....	5
2.1.2.2. Impregnación húmeda incipiente.....	6
2.1.3. Activación con nitrógeno: Síntesis de MgO-CA, MgO-TA, Ba(0,5)/MgO-TA, Cs(0,5)/MgO-TA, Rb(0,5)/MgO-TA. ....	6
2.2 CARACTERIZACIÓN .....	6
2.2.1 Medición de características texturales.....	6
2.2.2 Determinación de las propiedades básicas de los catalizadores. Titulación de Hammett. ....	7
2.3 PRUEBAS PRELIMINARES .....	7
2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIACETINA CON ETANOL .....	7
2.4.1 Sistema de reacción .....	7
2.4.2 Estabilidad de los catalizadores .....	8
2.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS.....	9
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES .....	10
3.1.1. Efecto de las etapas de preparación y activación sobre las propiedades texturales. ....	10

3.1.2. Efecto de las etapas de preparación y activación sobre las propiedades básicas .....	12
3.2. PRUEBAS PRELIMINARES.....	15
3.3. EVALUACIÓN CATALITICA.....	17
3.3.1. Influencia del tratamiento hidrotérmico en la conversión de triacetina. ....	17
3.3.2. Efecto de los metales incorporados en el MgO en la conversión de triacetina.....	18
3.3.3. Efecto de la activación de los catalizadores en la conversión de triacetina.....	20
3.4 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES .....	22
3.5 SELECTIVIDAD HACIA LOS PRODUCTOS INTERMEDIOS DE LA REACCIÓN.....	26
4. CONCLUSIONES.....	28
5. RECOMENDACIONES .....	29
BIBLIOGRAFÍA.....	30
ANEXOS.....	33

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Transesterificación de aceites vegetales.	2
Figura 2. Modelo de la superficie de MgO.	3
Figura 3 Características texturales de los catalizadores. A. Comportamiento del área superficial. B. Comportamiento del diámetro del poro.	10
Figura 4. Influencia de la activación con nitrógeno en el área superficial de los catalizadores.	11
Figura 5. Cantidad de sitios básicos del MgO-C y MgO-T utilizando como indicador azul de bromotimol.	12
Figura 6. Cantidad de sitios básicos de MgO-T con metales utilizando diferentes indicadores.	13
Figura 7. Influencia de la activación con nitrógeno en la cantidad de sitios básicos para catalizadores tratados hidrotérmicamente.	14
Figura 8. Influencia de la activación con nitrógeno en la cantidad y fuerza de los sitios básicos de los catalizadores con metales.	15
Figura 9. Conversión de triacetina con MgO-CA. T=60°C, Carga=3% y 6% en peso de catalizador.	16
Figura 10. Conversión de triacetina con MgO-C. Evaluación de la desactivación por adición de una nueva carga de catalizador. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.	17
Figura 11. Conversión de Triacetina en presencia de MgO-C y MgO-T. T=60°C, Carga= 3% peso de Catalizador.	18
Figura 12. Conversión de triacetina con catalizadores de MgO-T modificados con diferentes metales. A. Na y Li calcinado a 500°C. B. Cs, Rb, Li y Ba calcinado a 900°C. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.	19
Figura 13. Conversión de triacetina con MgO-C y MgO-T activados con nitrógeno.	21

- Figura 14. Conversión de triacetina con catalizadores de MgO-T Impregnados con Ba, Cs y Rb y activados con nitrógeno. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador. 22
- Figura 15. Conversión de triacetina con catalizador de MgO-A y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=6% en peso de catalizador. 23
- Figura 16. Conversión de triacetina con MgO-T modificado con Ba, Cs y Rb y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador. 24
- Figura 17. Conversión de triacetina con MgO-T modificado con Na y Li y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador. 25
- Figura 18. Conversión de triacetina con Li(0,5)/MgO-T-950 y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador. 26
- Figura 19. Selectividad a 10% de conversión hacia los productos intermedios mostrada por los catalizadores Li(0,5)/MgO-T-950 y RLi(0,5)/MgO-T-950. 27

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Condiciones de Reacción	8
Tabla 2. Factor que relaciona la Masa de triacetina/ Masa de catalizador	16

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO 1. Tabla de los indicadores de Hammett usados para determinar la fuerza básica de los catalizadores.	34
ANEXO 2. Condiciones para el análisis e identificación de los productos de reacción de transesterificación con Triacetina.	35
ANEXO 3. Tabla de las propiedades texturales de los diferentes catalizadores.	36

## RESUMEN

**TITULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE NATURALEZA BÁSICA Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE ÉSTERES ETÍLICOS\*

**AUTORES:** TATIANA YORLENIS FLOREZ GÓMEZ; RAQUEL EDITH RAMÍREZ GÓMEZ\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Catálisis básica, Transesterificación, Triacetina, Oxido de Magnesio.

**RESUMEN:** Se estudió el comportamiento del óxido de magnesio (MgO) como catalizador básico en la reacción heterogénea para la producción de ésteres etílicos. Se analizaron las propiedades texturales y básicas del material y la influencia de éstas en la reacción de transesterificación de triacetina (molécula modelo) con etanol. El MgO se modificó por tratamiento térmico incrementando su área superficial; se le impregnaron metales alcalinos (Li, Na, Rb y Cs) y alcalinotérreos (Ba) y se realizaron activaciones con atmosfera de nitrógeno antes de ser usados para evitar la contaminación de la superficie activa de los catalizadores. Todas estas variaciones fueron orientadas a la búsqueda de condiciones óptimas que permitieran incrementar el número de sitios básicos activos en el catalizador y la fuerza básica de éste con el fin de mejorar la actividad catalítica. El tratamiento hidrotérmico, la activación y la impregnación con metales a 500°C, favorece las propiedades básicas y texturales del catalizador incrementando la actividad catalítica, mientras que la calcinación a temperaturas mayores a 900°C desfavorecen las propiedades de éste conllevando a una disminución en la actividad catalítica no mayor a un 20% de conversión de triacetina. En el caso del catalizador impregnado con Litio a 900°C, presenta estabilidad para un segundo ciclo de reacción.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector: Sonia Azucena Giraldo.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID CATALYSTS OF BASIC NATURE AND ITS EVALUATION IN THE PRODUCTION OF ETHYL ESTERS\*.

**AUTHORS:** TATIANA YORLENIS FLOREZ GOMEZ, RAQUEL EDITH RAMIREZ GOMEZ\*\*.

**KEY WORDS:** Catalysis basic, transesterification, Triacetin, Magnesium Oxide.

**ABSTRACT:** We studied the behavior of magnesium oxide (MgO) as a basic catalyst in the reaction mixed to produce ethyl esters. We analyzed the textural and basic properties of the material and the influence thereof on the transesterification reaction of triacetin (model molecule) with ethanol. The MgO was modified by heat treatment by increasing its surface area and was impregnated alkali metals (Li, Na, Rb and Cs) and alkali (Ba) and was carried out with nitrogen before being used to avoid contamination of the surface active catalysts. All these changes were aimed at finding optimal conditions to increase the number of active sites in the catalytic core and the core of this force in order to improve the catalytic activity. The hydrothermal treatment, activation and impregnation with metals at 500 ° C favors textural and basic properties of the catalyst increased the catalytic activity, while the calcination at temperatures above 900 ° C disadvantage its properties leading to a decrease in catalytic activity is not increased to 20% triacetin conversion. In the case of the catalyst impregnated with lithium at 900 ° C, provides stability for a second cycle of reaction.

---

\*Project of degree

\*\*Faculty of Physical-Chemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector: Sonia Azucena Giraldo.

## 1. INTRODUCCIÓN

El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo debido fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles son una fuente agotable de recursos, contribuyen en un alto grado en la contaminación atmosférica y las continuas variaciones en los precios de la energía tienen repercusiones significativas en el crecimiento económico. La bioenergía es una alternativa para reducir las emisiones de dióxido de carbono, reducir la dependencia de las importaciones de energía y, junto con otros combustibles alternativos, crear una barrera para los crecientes precios del petróleo.

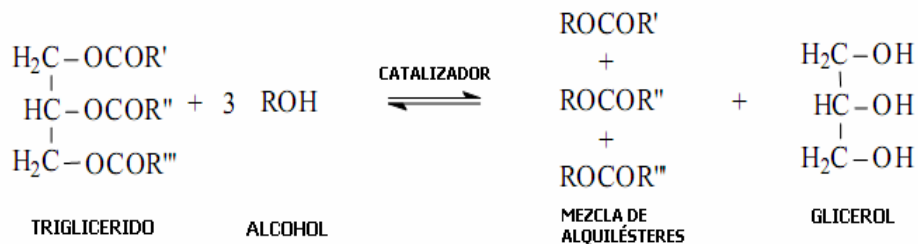
Colombia se encuentra en un periodo de transición en el tema de los combustibles debido a la disminución de las reservas de petróleo y a la ausencia de nuevos hallazgos; las perspectivas para la producción de fuentes energéticas viables como el biodiesel están centradas específicamente en aceite de palma y sus derivados, aprovechando que nuestro país es el quinto productor mundial y cuarto con mayor número de toneladas exportadas [1].

El biodiesel es un biocarburante renovable compuesto por ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos de cadena larga. El biodiesel, obtenido vía transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, se convierte en una alternativa atractiva entre otras razones por su carácter biodegradable, la posibilidad de autonomía energética regional, su ausencia de azufre [1] y respecto al diesel derivado del petróleo, emite entre 40-80% menos gases de efecto invernadero, de monóxido de carbono (CO), de partículas y de otros contaminantes.

En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol (etanol ó metanol) en presencia de un ácido o base fuerte, produciendo una mezcla de ácidos grasos, ésteres alquílicos y glicerol (Fig. 1) [2,3]. El proceso en general es una secuencia de tres reacciones consecutivas y reversibles en la cual di-monoglicéridos se forman como productos intermedios [3]. La estequiometría de la reacción requiere 1 mol de triglicérido y 3 moles de

alcohol. Sin embargo, un exceso de alcohol es utilizado para incrementar el rendimiento de los alquilesteres, así como para permitir una separación de fases entre éstos y el glicerol.

Varios aspectos, como el tipo de catalizador (básico o ácido), relación molar entre el alcohol y el aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos (principalmente el contenido de agua) y el contenido de ácidos grasos libres, tienen una influencia en el curso de la reacción de transesterificación.

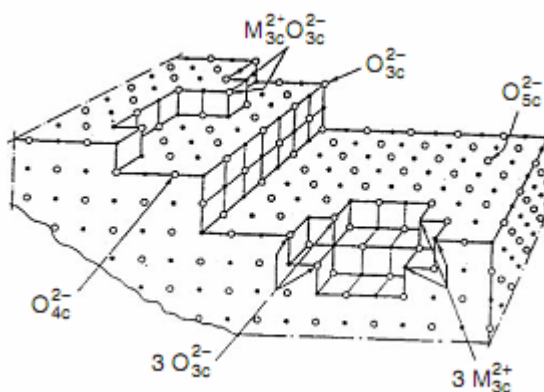


**Figura 1.** Transesterificación de aceites vegetales.

Los catalizadores usados comúnmente para la reacción de transesterificación en fase homogénea son ácidos o bases inorgánicas preferiblemente los hidróxidos y los alcóxidos de sodio y potasio. La utilización de estos catalizadores presenta desventajas técnicas y ambientales, debido a los procesos de neutralización de sus sales, los que a su vez, generan sobrecostos en la separación y purificación del producto final [4]. En los últimos años, se ha encaminado el estudio de las reacciones de transesterificación al desarrollo de catalizadores heterogéneos destacándose de manera clara la tendencia de reemplazar los ya mencionados catalizadores homogéneos [5]. Los catalizadores heterogéneos presentan como ventaja que pueden ser removidos del medio de reacción por simple filtración, pueden ser reciclados y reutilizados, en algunos casos su soporte permite orientar las reacciones hacia ciertos productos, ofrecen la posibilidad de desarrollar procesos amigables con el medio ambiente, permiten ser empleados durante largos periodos de tiempo sin perder actividad y disminuyen los peligros de manejo y almacenamiento [6].

Dentro de la gama de catalizadores heterogéneos, los óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y de tierras raras, son probablemente los

catalizadores más ampliamente estudiados y usados en catálisis heterogénea básica y su actividad está directamente relacionada con la cantidad de centros básicos y/o a la fuerza básica presente. Con respecto a la naturaleza de los centros básicos en óxidos de metales alcalinos, Coluccia y col [7] propusieron un modelo de representación de la superficie de MgO (Fig. 2) donde coexisten pares de iones de coordinación diferentes. El MgO tiene una estructura de superficie muy defectuosa manifestando peldaños, bordes, esquinas, dobles, etc., lo cual proporciona sitios  $O^{2-}$  de bajo número de coordinación. Estos sitios son los responsables de la presencia de sitios básicos de diferente fuerza. La fuerza básica de los sitios  $O^{2-}$  incrementa a medida que el número de coordinación se hace más bajo [8]. El par de iones de tipo  $Mg^{2+}_{3c}O^{2-}_{3c}$  es el más reactivo, con respecto a la adsorción de  $CO_2$ , por consiguiente es el más básico. La formación de sitios  $Mg^{2+}_{3c}O^{2-}_{3c}$  necesita temperaturas de tratamiento más elevadas y es, en consecuencia, más inestable (Fig. 2) [9].



**Figura 2.** Modelo de la superficie de MgO [7].

En el presente trabajo se estudia la síntesis del MgO como catalizador sólido básico y su comportamiento en la producción de ésteres etílicos, analizando la influencia de sus propiedades texturales y básicas en la actividad catalítica. El MgO se modificó por tratamiento hidrotérmico, por impregnación de metales alcalinos (Li, Na, Rb y Cs) y alcalinotérreos (Ba) y algunos de los catalizadores se activaron con flujo de  $N_2$  antes de ser usados en la reacción. Dichas variaciones están orientadas a la búsqueda de condiciones adecuadas que

permitan incrementar el número de sitios básicos activos, la fuerza básica del MgO y el área superficial específica con el fin de mejorar su actividad catalítica.

Las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo con una molécula modelo, la triacetina, un triglicérido sintético que consiste en una molécula de glicerol y tres ácidos acéticos ligados. La triacetina se usó debida a que comparte la misma funcionalidad de transesterificación activa como cualquier otro triglicérido pero con las ventajas de su sencillez, disponibilidad en forma pura y completa miscibilidad con el etanol [10].

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon catalizadores basados en MgO comercial (MgO-C). Se desarrolló un protocolo para incrementar su área superficial específica y se modificó mediante la impregnación de metales alcalinos, con el fin de mejorar sus propiedades texturales y su naturaleza básica y así mejorar el comportamiento catalítico de cada uno de los materiales preparados.

#### ***2.1.1 Protocolo para el aumento del área superficial específica.***

Se realizó un tratamiento hidrotérmico de acuerdo al protocolo utilizado por Di Cosimo y col [11] con el objetivo de aumentar el área superficial inicial del MgO comercial.

A 10 g de MgO (Merck 99%) se adicionaron lentamente 100 ml de agua destilada bajo agitación constante a temperatura ambiente. La mezcla se llevó a 80°C y se mantuvo a esta temperatura por 4 h. El sólido se filtró y se secó a 110°C por 12 h. La muestra resultante fue tratada térmicamente a 350°C por 2 h y calcinada a 500°C por 8 h con flujo de aire (Oxígenos de Colombia, grado 4,5) de 30 ml/min. Este catalizador fue llamado MgO-T.

#### ***2.1.2 Impregnación de metales alcalinos.***

La preparación de catalizadores de MgO con metales alcalinos impregnados se desarrolló utilizando las técnicas de impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente.

##### ***2.1.2.1 Impregnación húmeda. Síntesis de Ba(0,5)/MgO-T-900.***

A 6 g de MgO-T se adicionó lentamente una solución acuosa de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Merck 98%) con un 0,5% en peso de Ba, usando un volumen de solución de 20 ml de agua/g de MgO-T. La mezcla resultante se llevó a 80°C y se mantuvo por 4 h bajo agitación. Se dejó evaporar el exceso de agua, se secó a 110°C durante 12 h y se calcinó en una mufla a 900°C por 4 h [12].

### **2.1.2.2. Impregnación húmeda incipiente.**

A 6 g de MgO-T se adicionó gota a gota soluciones acuosas de NaOH (Merck 98%) o LiOH (Merck 99%) de una concentración de 0,85 y 0,5% en peso de metal respectivamente. El sólido obtenido se secó durante 12 h a 110°C. Se calcinó a 350°C por 2 h en presencia de aire (30 ml/min) y posteriormente a 500°C durante 8 h aumentando la temperatura a razón de 2°C/min. Los catalizadores resultantes se denominaron Na(0,85)/MgO-T-500 y Li(0,5)/MgO-T-500.

3 g del Li(0,5)/MgO-T-500 se llevaron a una mufla y se calcinaron a 950°C por 4 h para la obtención del sólido Li(0,5)/MgO-T-950.

Asimismo se prepararon catalizadores de 0,5% en peso de Cs y Rb con soluciones acuosas de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich 99%) y Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich 99%). El sólido se secó a 110°C por 12 h y se calcinó en mufla a 900°C por 4 h. Estos catalizadores se denominaron Cs(0,5)/MgO-T-900 y Rb(0,5)/MgO-T-900.

### **2.1.3. Activación con nitrógeno: Síntesis de MgO-C-A, MgO-T-A, Ba(0,5)/MgO-T-A, Cs(0,5)/MgO-T-A, Rb(0,5)/MgO-T-A.**

3 g de catalizador (MgO-C, MgO-T, Ba(0,5)/MgO-T-900, Cs(0,5)/MgO-T-900, Rb(0,5)/MgO-T-900) se sometieron a 500°C por 12 h en flujo de N<sub>2</sub> (Oxígenos de Colombia, grado 5,0) de 30 ml/min. El catalizador se dejó enfriar manteniendo el flujo de N<sub>2</sub> y se sometió a evaluación en la transesterificación evitando el menor contacto con el medio ambiente.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN**

### **2.2.1 Medición de características texturales.**

Se determinó el área superficial específica de todos los catalizadores preparados, con base en las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> medidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrom). La muestra se sometió previamente a desgasificación con vacío a 90°C durante 12 h.

### **2.2.2 Determinación de las propiedades básicas de los catalizadores. Titulación de Hammett.**

Se determinó la fuerza básica de los catalizadores preparados, utilizando el método de titulación de Hammett. [13]. 0,05 g de catalizador se suspendieron en ciclohexano. Se adicionó 1 mg de indicador por cada ml de solvente adicionado; esta solución se tituló con ácido benzoico al 0,005 M hasta observar un cambio de color en el catalizador (Ver anexo 1). En el punto de viraje la concentración del ácido neutro [BH] y la base conjugada [B<sup>-</sup>] son las mismas, por tanto el valor aproximado de la fuerza básica sobre la superficie del sólido está dado por el valor pKa del indicador usado [14].

### **2.3 PRUEBAS PRELIMINARES**

Se realizaron pruebas que pudieran establecer la influencia de la carga y la desactivación del catalizador en el sistema de reacción; para así determinar las condiciones de reacción apropiadas, a la hora de evaluar los diferentes catalizadores.

Para determinar la influencia de la carga de catalizador en la reacción, se efectuaron reacciones con MgO-C-A al 3 y 6% en peso de catalizador.

Las pruebas para determinar la desactivación de los catalizadores, se llevaron a cabo con el catalizador MgO-C, agregando al sistema de reacción una carga de catalizador del 3% en peso de la masa reacción inicialmente y después de transcurrida una hora de reacción fue adicionada una carga igual de catalizador.

### **2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIACETINA CON ETANOL**

La actividad catalítica se evaluó analizando el comportamiento de los catalizadores en la reacción de transesterificación de triacetina con etanol.

#### **2.4.1 Sistema de reacción**

La evaluación de los catalizadores preparados se llevó a cabo en un balón de tres bocas de 120 ml con agitación constante y un sistema de refrigeración para evitar pérdidas por evaporación. La carga inicial del reactor constó de

etanol anhidro (Merck 99,9%) y triacetina (Sigma-Aldrich 99%). La cuantificación de los productos de la reacción se siguió en un cromatógrafo de gases HP 6890 serie GC con detector FID y una columna capilar HP-INNOWAX, con parámetros según el método establecido (Ver anexo 2) utilizando como estándar interno dodecano (Sigma-Aldrich 99%). Las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de Reacción

<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Agitación</b>	1000 rpm
<b>Cantidad de catalizador</b>	3,6% peso de masa reacción
<b>Etanol : Triacetina</b>	10:1 molar
<b>Volumen de reacción</b>	60 ml
<b>Cantidad de triacetina</b>	16,9 g
<b>Cantidad de Etanol</b>	35,8 g
<b>Tiempo de reacción</b>	4 h
<b>Temperatura</b>	60°C

El tiempo cero se consideró el momento en que el sistema alcanzó la temperatura de 60°C. Se tomaron 0,2 ml de muestra a los 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 95, 120, 180 y 240 minutos de reacción, de los cuales 51  $\mu$ L se diluyeron con 115  $\mu$ L de etanol. La muestra se diluyó para evitar daños en la columna del cromatógrafo debido a la presencia de moléculas pesadas como lo son la diacetina, monoacetina y glicerina.

#### **2.4.2 Estabilidad de los catalizadores**

Cada uno de los catalizadores después de ser usados en reacción se separó por filtración del medio de reacción y se lavó con etanol en un sistema Soxhlet por 4 h. Posteriormente fue sometido al mismo tratamiento térmico con que se prepararon, para luego ser reutilizados en una nueva reacción. A estos catalizadores se le designó la letra R al inicio de las siglas.

## 2.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

El comportamiento de los catalizadores se expresa mediante la conversión de triacetina y la selectividad. La actividad de los catalizadores en la reacción se expresa como la conversión de triacetina en un instante  $i$  según la ecuación (1).

$$\%Conversion = \frac{C_0 - C_i}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$C_0$  es la concentración de triacetina en el tiempo cero y  $C_i$  la concentración de triacetina en el tiempo  $i$ .

La selectividad hacia los productos intermedios (monoacetina y diacetina) ( $S_j$ ) y el producto final (glicerina), se calculó a isoconversión según la ecuación (2).

$$S_j = \frac{C_j}{C_{diacetina} + C_{monoacetina} + C_{glicerina}} \quad (2)$$

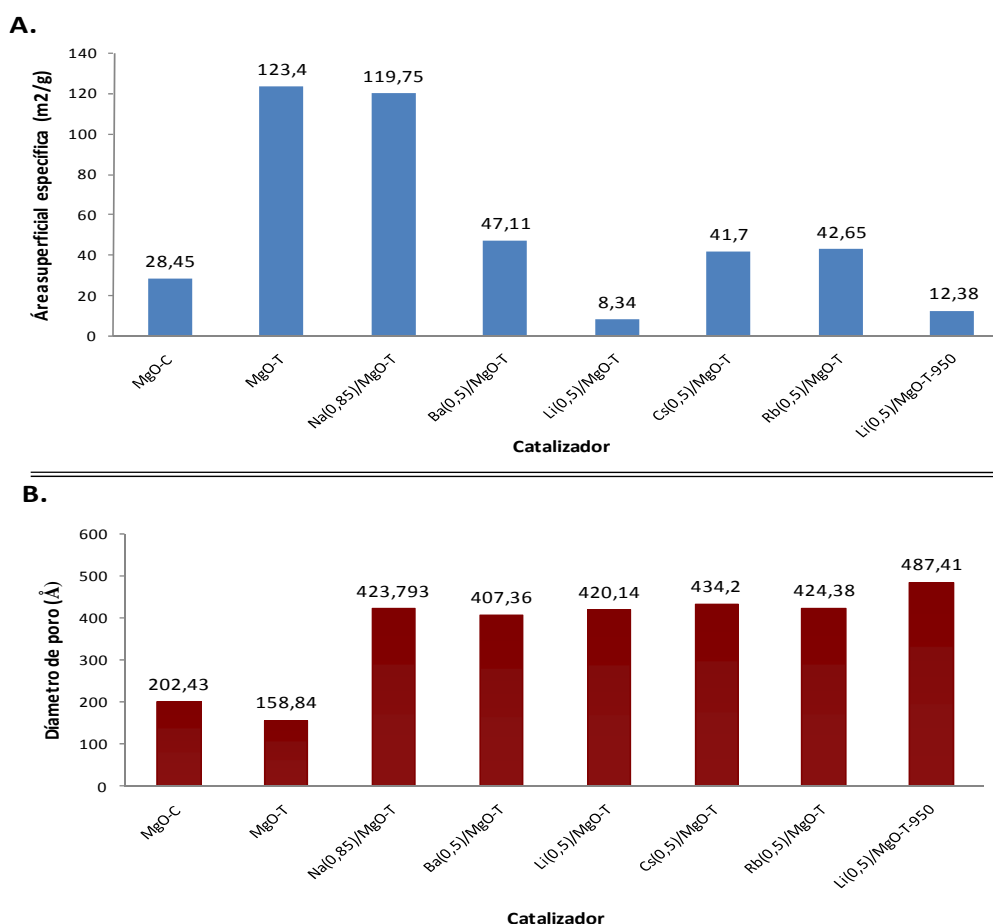
Donde:  $C_j$  es la concentración del componente  $j$  y  $C_{diacetina}$ ,  $C_{monoacetina}$ ,  $C_{glicerina}$  es la concentración de los componentes diacetina, monoacetina y glicerina respectivamente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES

##### 3.1.1. Efecto de las etapas de preparación y activación sobre las propiedades texturales.

Se determinó el área superficial específica, el volumen del poro y el diámetro de poro de todos los catalizadores. En el anexo 3 se presentan los valores obtenidos. En la Fig. 3 se presenta las propiedades texturales de los catalizadores tratados hidrotérmicamente y modificados con metales.



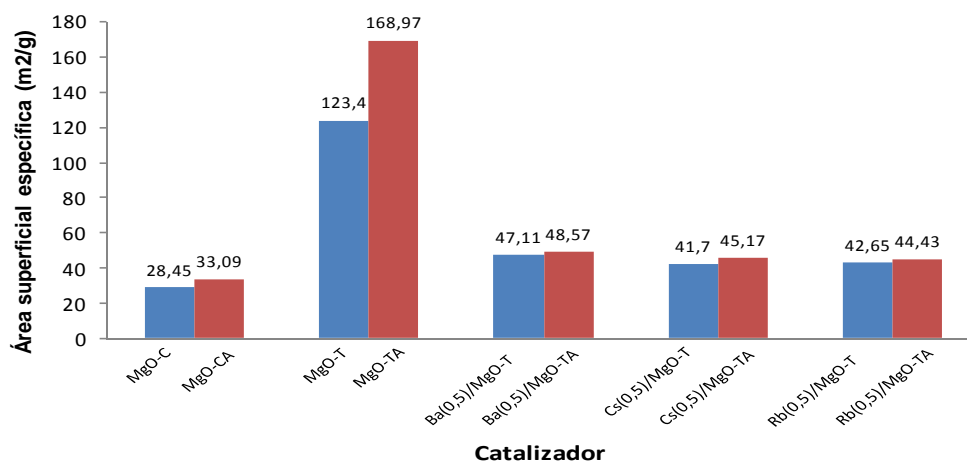
**Figura 3** Características texturales de los catalizadores. A. Comportamiento del área superficial. B. Comportamiento del diámetro del poro.

En la Fig. 3A se observa que el área del MgO-T es 4 veces mayor que la del MgO-C, alcanzando un valor de 123,4 m<sup>2</sup>/g. El diámetro del poro presentan una leve disminución por éste tratamiento (ver Fig. 3B). López. [15], Di Cosimo y col

[11], entre otros, también reportan que el tratamiento hidrotérmico del MgO a alta temperatura aumenta su área superficial específica. Autores como Hee Lee y col [16] proponen que la extensión de la superficie del catalizador se presenta debido al aumento en la porosidad cuando el MgO es hidratado para formar el  $Mg(OH)_2$ , que al ser calcinado libera moléculas de  $H_2O$  e impurezas presentes en la superficie del catalizador, obteniéndose un MgO de mayor área superficial específica

Se observa para los catalizadores modificados con metales (ver Fig. 3A), que el proceso de impregnación y calcinación disminuyó el área BET de éstos comparados con el MgO-T, probablemente porque al momento en que se descompone el precursor, el metal queda depositado en los poros, bloqueándolos y haciendo que el área superficial del catalizador disminuya [17]. El diámetro de poro presenta un comportamiento inverso al del área superficial y su tendencia es a incrementar por la impregnación de metales (ver Fig. 3B). Los valores de diámetro de poro obtenidos para estas impregnaciones se encuentran en el rango de 420-490 Å.

En la Fig. 4 se presenta la influencia en el área superficial de la activación con  $N_2$  de los catalizadores MgO-C, MgO-T y MgO-T modificado con metales de Ba, Cs y Rb.

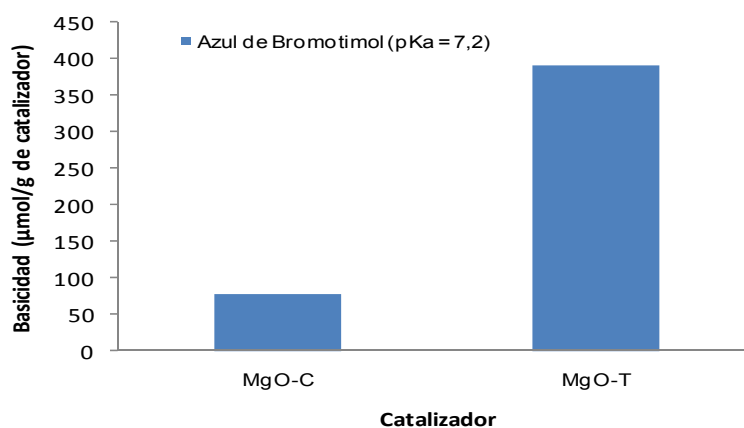


**Figura 4.** Influencia de la activación con nitrógeno en el área superficial de los catalizadores.

Se observa en todos los catalizadores, que la activación con nitrógeno incrementa el área superficial específica, destacándose el caso del catalizador MgO-T que al ser activado, aumentó considerablemente su área de 123,4 a 168,9 m<sup>2</sup>/g. Esto atribuido probablemente a la acción del N<sub>2</sub>, gas inerte, que limpia la superficie del catalizador de moléculas que se adsorbieron durante los procesos de preparación o simple contacto con el medio ambiente y que no se eliminaron en la calcinación.

### **3.1.2. Efecto de las etapas de preparación y activación sobre las propiedades básicas**

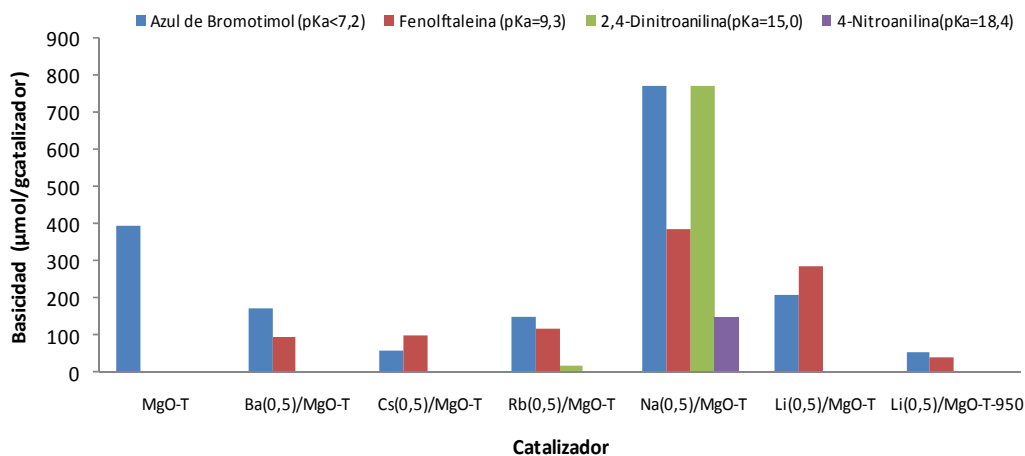
En la Fig. 5 se presentan las características básicas del MgO-C y MgO-T obtenidas empleando azul de bromotimol como indicador. Los resultados obtenidos con este indicador muestran que el tratamiento hidrotérmico aplicado al MgO comercial favorece el incremento del número de sitios básicos presentes. En el caso del MgO-T la diferencia en el número de sitios básicos llega a ser unas 4,5 veces mayor que el catalizador comercial (MgO-C).



**Figura 5.** Cantidad de sitios básicos del MgO-C y MgO-T utilizando como indicador azul de bromotimol.

Hattori [18] demostró que la calcinación elimina de la superficie moléculas de H<sub>2</sub>O adsorbidas en la hidratación del MgO-C y moléculas de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que pudieron ser adsorbidas por exposición del catalizador a la atmósfera, revelando así los sitios básicos propios de la superficie del catalizador.

En la Fig. 6 se presentan las propiedades básicas del catalizador MgO-T modificado con diferentes metales.



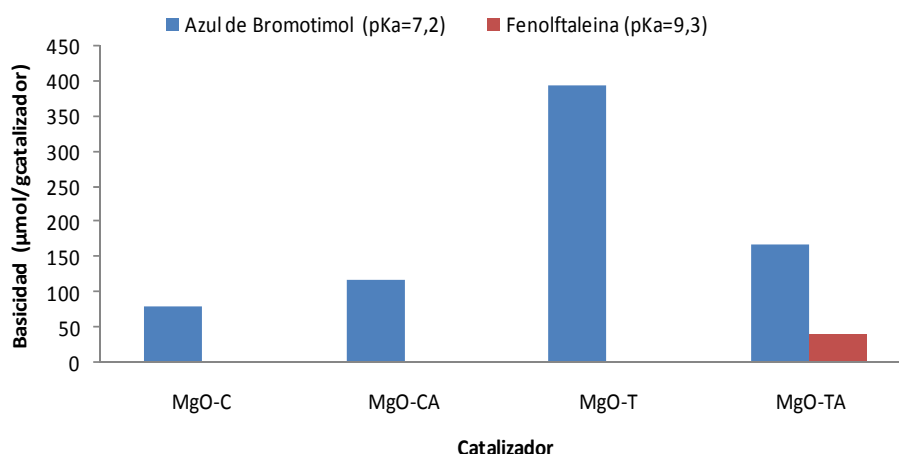
**Figura 6.** Cantidad de sitios básicos de MgO-T con metales utilizando diferentes indicadores.

Se observa en todos los casos que la modificación con metales favorece el incremento de la fuerza básica comparado con el MgO-T. Para los catalizadores que contienen Ba, Cs, Li y Rb la cantidad de sitios básicos en el punto de viraje del azul de bromotimol ( $pK_a < 7,2$ ) disminuye en comparación con el MgO-T de 392 a valores menores de 286  $\mu\text{mol/g}$  catalizador pero presentan sitios cuya fuerza básica se encuentra en el rango de  $7,2 < pK_a < 9,3$  y el catalizador que contiene Rb presenta además sitios en el rango de fuerza de  $9,3 < pK_a < 15,0$ . El catalizador modificado con Na presenta la mayor cantidad de sitios con fuerza básica de  $pK_a < 7,2$  y  $9,3 < pK_a < 15,0$  y en menor proporción para los rangos de  $7,2 < pK_a < 9,3$  y  $15,0 < pK_a < 18,4$ .

En general se observa que la naturaleza de los sitios básicos presente en los catalizadores modificados con metales, varía con respecto a la temperatura de calcinación. Estos cambios en el número y naturaleza de los sitios se pueden entender según lo explica Hattori [18], por el reordenamiento de la mayoría de los átomos de la superficie del catalizador durante la calcinación. El incremento en la temperatura de calcinación genera sitios de tipo  $O^{2-}$  de diferente número de coordinación ( $O^{2-}_{(5c)}$ ,  $O^{2-}_{(4c)}$  y  $O^{2-}_{(3c)}$ ) los cuales son responsables de las diferentes propiedades básicas que presentan dichos catalizadores. Por esto,

temperaturas de calcinación de 500°C favorece la capacidad de los sitios de iones de tipo  $O^{2-}$  de la superficie del MgO, de donar su par de electrones para formar el respectivo óxido de metal, el cual otorga al catalizador mejores características básicas, sin embargo, el aumento en la temperatura de calcinación, hace que estos sitios donde se forma el óxido, empiecen a ser inestables y tiendan a reorganizarse y desaparecer. Seguramente esto está ocasionando en los catalizadores modificados con metales (Ba, Cs, Rb y Li) y calcinados a temperaturas superiores a 900°C una disminución en las propiedades básicas.

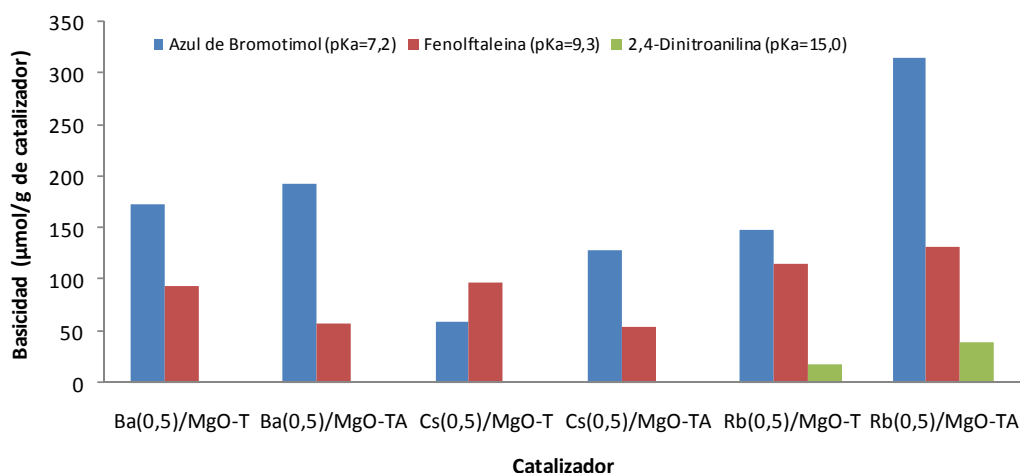
En la Fig. 7 se presentan los resultados de basicidad de los catalizadores comercial y tratado hidrotérmicamente, activados con nitrógeno (MgO-C-A y MgO-T-A).



**Figura 7.** Influencia de la activación con nitrógeno en la cantidad de sitios básicos para catalizadores tratados hidrotérmicamente

En el caso del catalizador comercial activado (MgO-C-A) se incrementa la cantidad de sitios básicos, pero no se observa variación en la fuerza básica. Por el contrario el MgO-T al ser activado (MgO-T-A) disminuye el número de sitios básicos en el rango de  $pK_a < 7,2$ , pero aumenta la fuerza básica al virar en el intervalo de  $9,3 \leq pK_a < 15,0$ .

En la Fig. 8 se observa los catalizadores modificados con metales y activados con flujo de nitrógeno.



**Figura 8.** Influencia de la activación con nitrógeno en la cantidad y fuerza de los sitios básicos de los catalizadores con metales

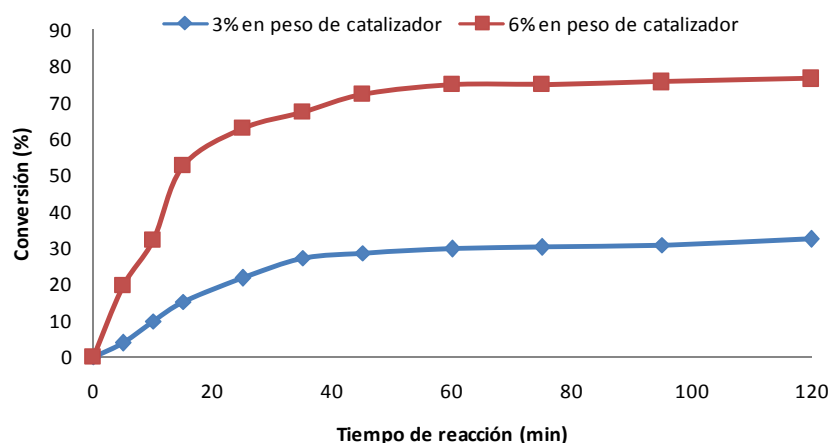
Se observa, en el rango de fortaleza  $pK_a < 7,2$  un incremento del número de sitios básicos, mientras que para el intervalo de  $7,2 < pK_a < 9,3$  se nota una disminución de los mismos, excepto para el catalizador modificado con Rb, en este caso, se obtiene un aumento de la cantidad de sitios con la misma fuerza básica en que se encuentra antes y después de ser activado.

En general no se observa un patrón de comportamiento estable en las propiedades básicas de los catalizadores cuando éstos son activados en flujo de nitrógeno. En algunos catalizadores, se observa una tendencia a aumentar la cantidad de sitios básicos en la misma fuerza presentada antes de ser activados, pero en otros casos, se presenta un aumento de la cantidad de sitios en el rango de menor fuerza básica, a la vez que disminuye el número de sitios en el rango de fuerza básica mayor.

### 3.2. PRUEBAS PRELIMINARES

Se observó la influencia de la cantidad y la desactivación del catalizador (MgO-A) en el sistema de reacción para establecer las condiciones de reacción apropiadas para la evaluación de todos los catalizadores.

Se presenta en la Fig. 9 la conversión de triacetina obtenida para cada una de las reacciones al 3 y 6% en peso de catalizador (MgO-C-A).



**Figura 9.** Conversión de triacetina con MgO-C-A. T=60°C, Carga=3% y 6% en peso de catalizador

Se presenta un incremento en la conversión, al incrementar la carga de catalizador, lo cual muestra que la reacción no está influenciada por efectos físicos. El comportamiento de las dos reacciones es similar y muestra una posible desactivación del catalizador entre los 50 y los 60 minutos de reacción.

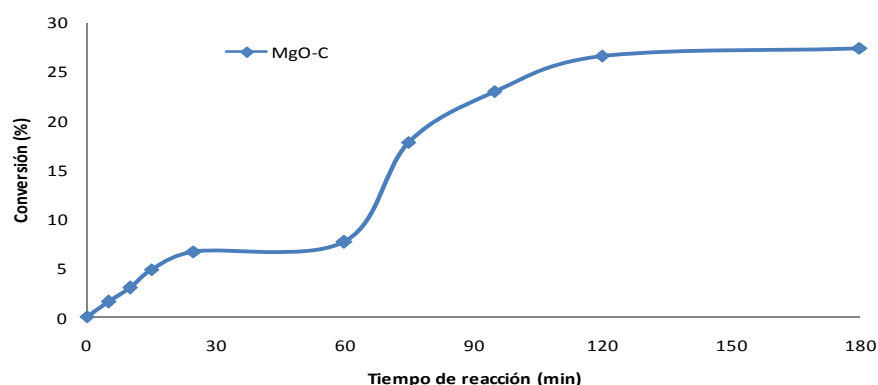
En la tabla 2 se determinó un factor que relaciona la masa de triacetina consumida con la masa de catalizador usada en las reacciones.

**Tabla 2.** Factor que relaciona la Masa de triacetina/ Masa de catalizador

REACCIÓN	<u>Masa de Triacetina consumida</u> <u>Masa de catalizador</u>
MgO-CA <sub>(II)</sub> a 60°C, 3% en peso de catalizador	2,97
MgO-CA <sub>(II)</sub> A 60°C, 6% en peso de catalizador	2,89

Para las dos reacciones el factor hallado es constante ( $\cong 2,9$ ) demostrando que la masa de sustrato consumido no varía con la carga de catalizador. A mayor cantidad de catalizador, mayor número de sitios básicos donde ocurre la reacción, haciendo que aumente la masa de triacetina convertida y el tiempo en que alcance la misma conversión sea menor.

Se realizó una prueba para verificar la posible desactivación del catalizador MgO-C en la reacción de triacetina. Se observa en la Fig. 10, que la conversión de triacetina se estabiliza al cabo de 30 min. A los 60 min de reacción se ve un incremento en la conversión por la adición de una nueva carga de catalizador en la mezcla de reacción. Esto indica que la conversión de triacetina depende directamente de los centros activos del catalizador, y que estos posiblemente se desactivaron por la adsorción de moléculas de los mismos productos de reacción.



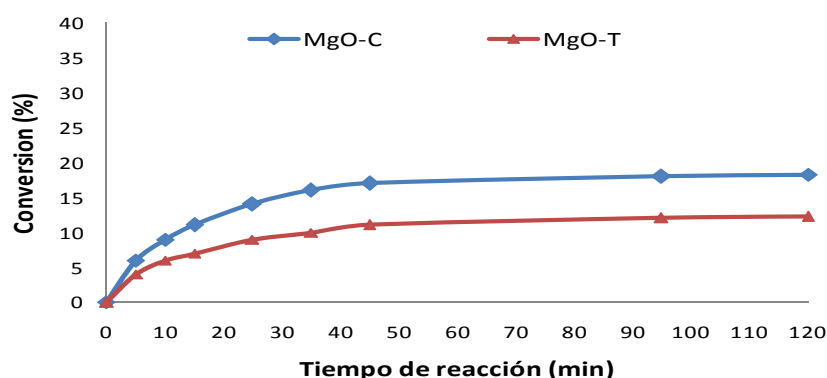
**Figura 10.** Conversión de triacetina con MgO-C. Evaluación de la desactivación por adición de una nueva carga de catalizador. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador

La desactivación de los sitios básicos del catalizador puede ocurrir según lo estudiado por Liu y col [19], por la presencia de grupos OH en la estructura de los productos intermedios (diacetina y monoacetina) y final (glicerina) que pueden estar siendo atraídos por los mismos sitios básicos haciendo que el grupo hidroxilo se aloje en estos sitios disminuyendo el espacio para la entrada de las moléculas reactantes (etanol y triacetina) desactivándolo completamente.

### 3.3. EVALUACIÓN CATALITICA

#### 3.3.1. Influencia del tratamiento hidrotérmico en la conversión de triacetina.

En la Figura 11 se presentan los resultados de actividad del MgO antes y después del tratamiento hidrotérmico. Se observa que con ningún catalizador se supera el 30% de conversión. El MgO-T a pesar de tener un área superficial superior y un número de sitios básicos 4 veces mayor que el MgO-C, presenta una actividad catalítica más baja.



**Figura 11.** Conversión de Triacetina en presencia de MgO-C y MgO-T. T=60°C, Carga= 3% peso de Catalizador

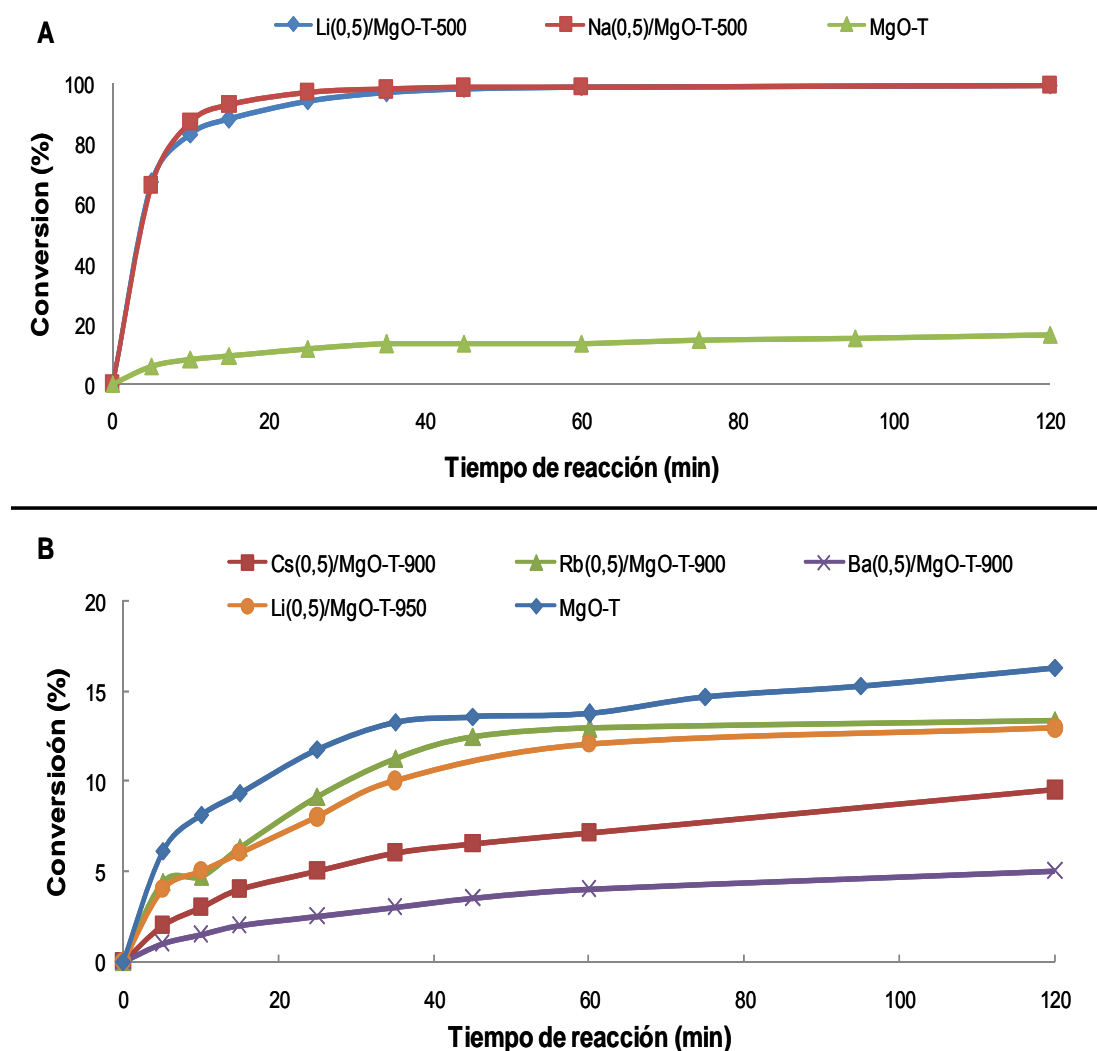
A pesar de haber mejorado las características básicas y texturales del MgO-T por el tratamiento hidrotérmico usando una temperatura de calcinación de 500°C (ver Figs. 3A y 5) en comparación con el MgO-C, es posible que esta temperatura no fue suficiente para eliminar impurezas que probablemente fueron adsorbidos con mayor fuerza en la superficie quedando en el catalizador y conllevando a una disminución de la actividad catalítica como se observa en la Figura 11.

### **3.3.2. Efecto de los metales incorporados en el MgO en la conversión de triacetina.**

Se realizaron las reacciones con los catalizadores modificados con los diferentes metales sobre el MgO-T como se muestra en la Figura 12.

Los catalizadores modificados con Ba, Rb, Cs y Li que fueron calcinados a temperaturas superiores a 900°C (ver Fig. 12B), no mostraron un efecto mayor al 15% en la conversión de triacetina después de 40 minutos de reacción, es decir, que la conversión en todos ellos empieza a ser constante posiblemente por la desactivación del catalizador. A los 35 minutos de reacción, se observa

que el catalizador modificado con Rb a esta misma temperatura de calcinación, tiene mayor pendiente en comparación con los catalizadores Ba(0,5)/MgO-T-900, Cs(0,5)/MgO-T-900 y Li(0,5)/MgO-T-950 mostrando mayor velocidad de reacción y por tanto mejor actividad catalítica, consecuente con su comportamiento básico ya que éste presenta mayor cantidad de sitios activos en el rango de  $9,3 < pK_a < 15,0$  (ver Fig. 6). La actividad catalítica de ellos es menor a la presentada por el MgO-T, probablemente debido a que la cantidad de sitios básicos de los catalizadores modificados con metales disminuye en el rango de fortaleza  $pK_a < 7,2$  (ver Fig. 6).

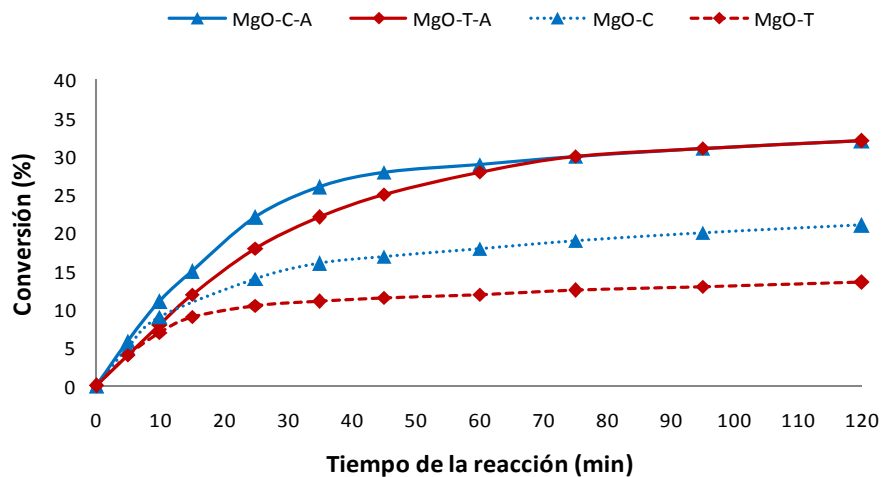


**Figura 12.** Conversión de triacetina con catalizadores de MgO-T modificados con diferentes metales. **A.** Na y Li calcinado a 500°C. **B.** Cs, Rb, Li y Ba calcinado a 900°C. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.

En el caso del Li(0,5)/MgO-T-500 (ver Fig. 12A) no se encuentra una correlación entre el área superficial, el número de sitios básicos y su elevada actividad catalítica ya que presenta un valor muy bajo ( $8,34 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en su área superficial (ver Fig. 3A) y una cantidad de sitios básicos menor a la presentada por el catalizador MgO-T (ver fig. 6). Se debe comprobar si la alta actividad catalítica presentada está relacionada con una posible lixiviación del metal, lo que indicaría que la reacción se está desarrollando en un sistema homogéneo. Aunque el catalizador modificado con Na, presentó un mayor número de centros básicos, una alta fuerza básica (ver Fig. 6) y una mayor área superficial de los catalizadores estudiados ( $119,75 \text{ m}^2/\text{g}$ ), su elevada velocidad de reacción podría indicar lixiviación del Na y por tanto se debe corroborar su estabilidad en el medio de reacción.

### ***3.3.3. Efecto de la activación de los catalizadores en la conversión de triacetina.***

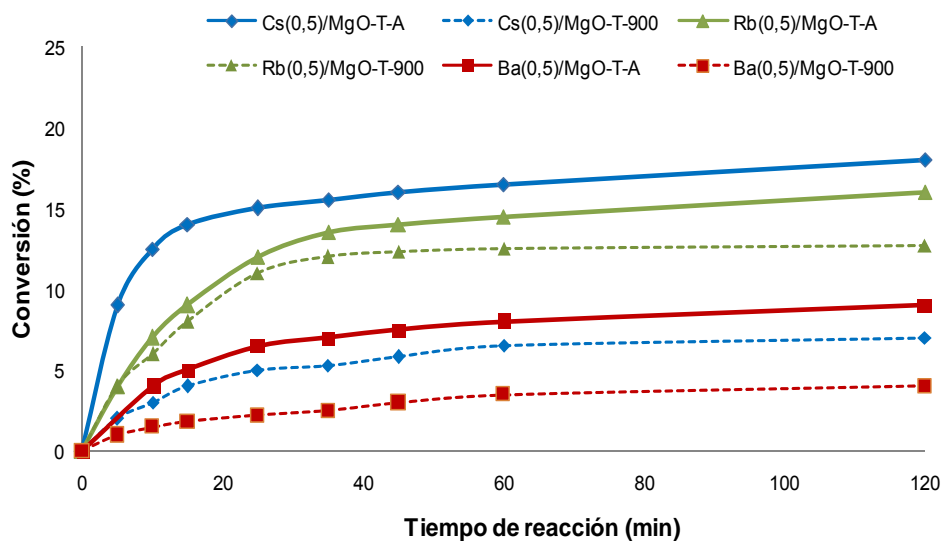
En la figura 13 se muestra los resultados obtenidos para la conversión de triacetina con MgO-C y MgO-T activados con nitrógeno. Se observa que los catalizadores activados (MgO-C-A y MgO-T-A) presentan una velocidad de reacción mayor, lo que se convierte en una mayor actividad catalítica en comparación con los catalizadores sin activar. En el caso del MgO-C-A se atribuye este aumento en la actividad catalítica al incremento en la cantidad de sitios de fuerza básica  $\text{pK}_a < 7,2$ , y para el MgO-T-A a la presencia de sitios básicos en el rango de fortaleza  $7,2 < \text{pK}_a < 9,3$  (ver Fig. 7).



**Figura 13.** Conversión de triacetina con MgO-C y MgO-T activados con nitrógeno

En la figura 14 se presentan los catalizadores con metales activados en flujo de  $N_2$  y se observa la misma tendencia mostrada anteriormente. Estos catalizadores alcanzan mayor actividad catalítica comparada con el respectivo catalizador sin activar. Se destaca el comportamiento del catalizador Cs(0,5)/MgO-T-A ya que presenta mayor velocidad de reacción haciendo que la actividad catalítica se duplique en comparación con el catalizador Cs(0,5)/MgO-T. Este comportamiento se puede explicar, por la presencia de sitios en el rango de  $7,2 < pK_a < 9,3$  y al incremento de la cantidad de sitios activos en  $pK_a < 7,2$  como resultado de la activación del catalizador (ver Fig. 8).

El catalizador Rb(0,5)/MgO-T-A, presenta mayor actividad catalítica sin mostrar desactivación, comparado con el catalizador sin activar, debido al aumento en los sitios básicos en la fortaleza de  $pK_a < 7,2$ ,  $7,2 < pK_a < 9,3$  y  $9,3 < pK_a < 15,0$  (ver Fig. 8).

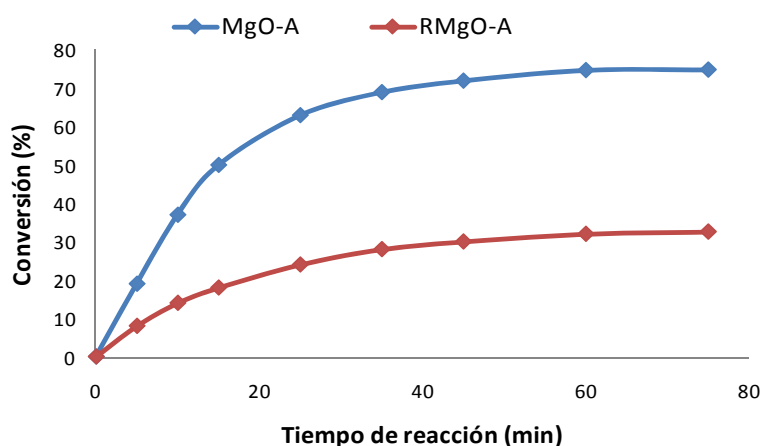


**Figura 14.** Conversión de triacetina con catalizadores de MgO-T Impregnados con Ba, Cs y Rb y activados con nitrógeno. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.

Para el catalizador Ba(0,5)/MgO-T-A, la actividad catalítica aumenta debido al incremento de sitios activos ubicados en el rango de fortaleza  $pK_a < 7,2$  y a la presencia de ciertos sitios de  $7,2 < pK_a < 9,3$ .

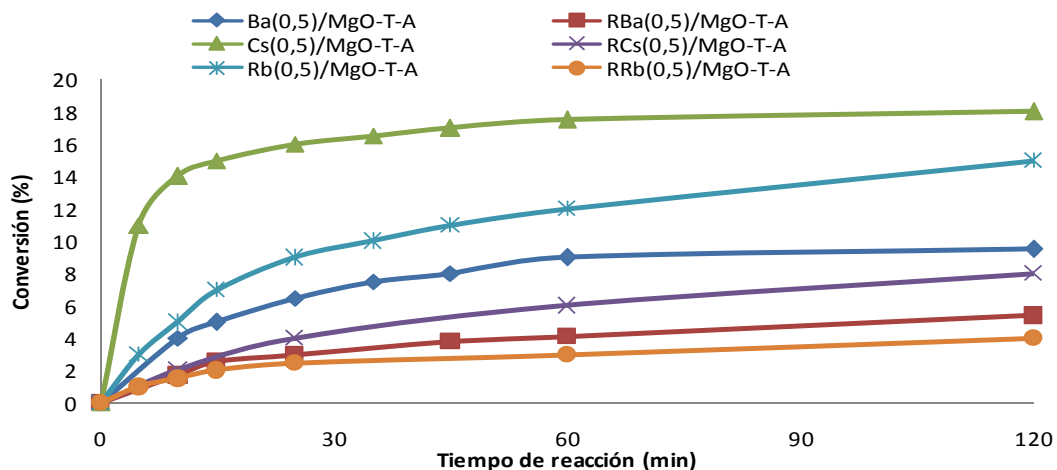
### 3.4 ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

En la Figura 15 se muestra la actividad catalítica del catalizador MgO-C-A y su respectivo reuso. Los resultados obtenidos para MgO-C-A muestran una conversión de triacetina cercana al 80% al ser usado por primera vez. Después de ser lavado y puesto nuevamente en reacción, el catalizador RMgO-C-A presenta una disminución en la velocidad de reacción en los primeros 35 minutos, comparada con la velocidad de reacción que presenta el MgO-C-A al ser usado por primera vez, alcanzando una conversión final aproximada de 30%. La pérdida de actividad posiblemente es por una saturación de sus sitios activos con moléculas remanentes de la reacción.



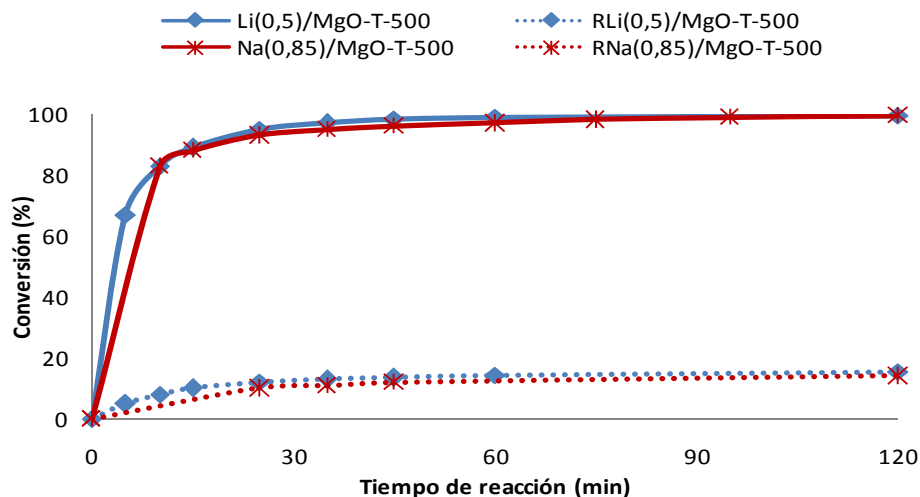
**Figura 15.** Conversión de triacetina con catalizador de MgO-A y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=6% en peso de catalizador.

En la Figura 16 se presentan los resultados de estabilidad para los catalizadores que contienen Ba, Cs y Rb. Se observa que estos catalizadores calcinados a 900°C, presentaron una pérdida de actividad en cada uno de los casos, lo que se manifiesta en una baja conversión de triacetina para las reacciones de reuso. La inestabilidad de los sitios básicos en la estructura del MgO generado por la reorganización de las cargas o la presencia de átomos de gran tamaño atómico que impiden la entrada de estos a los intersticios de la red, pudo haber ocasionado la lixiviación de los metales en la primera reacción, (actividad de los metales en fase homogénea) [20], mientras que para la segunda reacción solo se obtiene una actividad atribuida al MgO-T.



**Figura 16.** Conversión de triacetina con MgO-T modificado con Ba, Cs y Rb y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.

En la Figura 17, se presentan los resultados de estabilidad para los catalizadores que contienen Na y Li. Estos catalizadores calcinados de 500°C presentan un comportamiento favorable para la primera reacción, llegando a conversiones de triacetina de 100% a los 20 minutos de reacción, pero al ser reutilizados la conversión baja considerablemente no superando el 20% y mostrando una baja estabilidad para el reuso. Es importante resaltar que el Li(0,5)/MgO-T-500 presenta una baja área superficial, basicidad y fuerza básica (ver Figs. 3A y 6) en comparación con el Na(0,5)/MgO-T-500 y aún así presenta una conversión similar a éste. Esta similitud en la actividad puede ser atribuida al efecto del metal que se lixivía y no al efecto de su área superficial o a sus características básicas, ya que, las especies activas disueltas se generan de la interacción entre el alcohol etílico y los metales presentes en la superficie del catalizador.

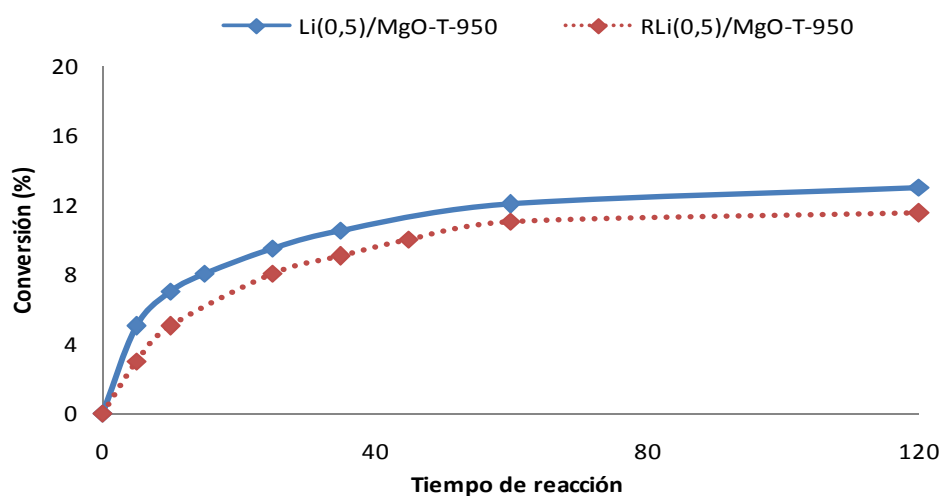


**Figura 17.** Conversión de triacetina con MgO-T modificado con Na y Li y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.

En general la disminución en la actividad catalítica de los catalizadores modificados con metales al ser reusados en comparación con los catalizadores utilizados por primera vez, 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, lo cual generaría una reducción de los sitios activos para posteriores reutilizaciones de los catalizadores.

En la Figura 18 se presentan los resultados catalíticos obtenidos para el MgO-T modificado con Li y calcinado a 950°C. Se observa un aumento en la velocidad de reacción del catalizador Li(0,5)/MgO-T-950 hasta alcanzar una conversión cercana al 12% a los 60 minutos de reacción, a la vez que el catalizador RLi(0,5)/MgO-T-950 alcanza conversión similar en el mismo tiempo de reacción. En este caso, la influencia de la temperatura de calcinación (950°C) garantiza una alta estabilidad del catalizador a pesar de no poseer una alta actividad. Se plantea que el tratamiento a altas temperaturas puede afectar considerablemente el número de centros activos (ver Fig. 6) y por ende la actividad, pero favorece la estabilidad del MgO-T modificado con Li. Hur y col [21], plantearon que el LiOH es estable con el MgO por la formación de unidades Li<sub>2</sub>O sobre la superficie del soporte, el cual forma enlaces altamente

sólidos que no permite reacciones homogéneas al ser calcinados a temperaturas por encima de los 650°C.

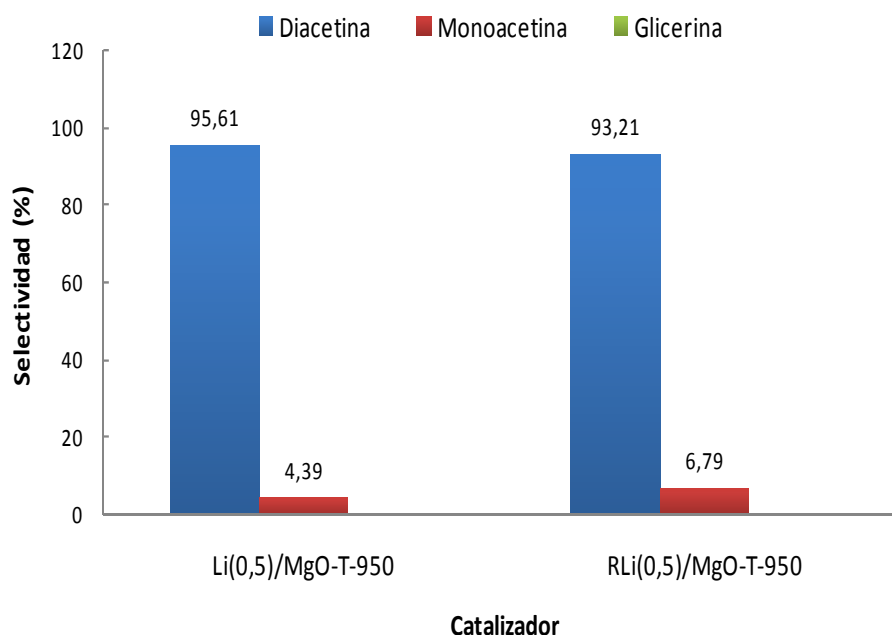


**Figura 18.** Conversión de triacetina con Li(0,5)/MgO-T-950 y su respectivo reuso. T=60°C, Carga=3% en peso de catalizador.

Además cabe mencionar que es posible que se presente una modificación del estado químico superficial del catalizador al aumentar la temperatura de calcinación. Solo mediante tratamiento a altas temperaturas se logra la incorporación del Li, haciendo posible que los iones  $\text{Li}^+$  se difundan en la red del MgO, reemplacen los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y de esta manera se generen sitios activos. La desventaja de esto es que esta movilidad de las especies de Li y las altas temperaturas facilitan la sinterización del MgO [22], la posterior pérdida de área superficial y el bloqueo de los poros, afectando en gran manera la actividad catalítica

### 3.5 SELECTIVIDAD HACIA LOS PRODUCTOS INTERMEDIOS DE LA REACCIÓN.

Se determina la selectividad del catalizador que contiene Li calcinado a 950°C y que presentó estabilidad en el medio de reacción. En la Figura 19 se presentan los resultados de la selectividad hacia los productos intermedios (diacetina, monoacetina) y final de la reacción (glicerina) a 10% de conversión del catalizador fresco y su respectivo reuso



**Figura 19.** Selectividad a 10% de conversión hacia los productos intermedios mostrada por los catalizadores Li(0,5)/MgO-T-950 y RLi(0,5)/MgO-T-950.

Se observa que los catalizadores presentan mayor selectividad hacia la diacetina ( $\approx 94\%$ ), en comparación a la selectividad que exhiben hacia la monoacetina, pero en ambos casos no se presenta selectividad hacia la glicerina, pues a esta baja conversión (10%) aún no se ha formado.

Los catalizadores Li(0,5)/MgO-T-950 y RLi(0,5)/MgO-T-950 presentan la misma tendencia hacia los subproductos de reacción, corroborando con esto, que tienen un comportamiento estable en lo referente a la selectividad de productos, pero es recomendable trabajar en rangos mayores de conversión para poder comparar la tendencia que tiene este catalizador hacia todos los productos de reacción.

#### 4. CONCLUSIONES

- El tratamiento hidrotérmico para el MgO comercial favorece el aumento de las propiedades texturales y básicas del catalizador.
- La activación con Nitrógeno a 500°C para todos los catalizadores de óxido de magnesio preparados, favorece el incremento de la actividad catalítica en la reacción de transesterificación de triacetina.
- El Li(0,5)/MgO-T calcinado a 950°C presenta estabilidad en la actividad catalítica. No se obtienen conversiones altas de triacetina, debido a que la calcinación a 950°C desfavorece las propiedades básicas y texturales del mismo.
- Los catalizadores Na(0,85)/MgO-T y Li(0,5)/MgO-T calcinados a 500°C presentan alta conversión de triacetina, pero su estabilidad permite su uso en una reacción.
- Los catalizadores impregnados con Cs, Rb y Ba calcinados a 900°C no presentan valores relevantes en sus propiedades texturales y básicas lo que hace que en la evaluación catalítica se alcance baja conversión de triacetina.

## 5. RECOMENDACIONES

- Investigar nuevos métodos de impregnación, que permitan garantizar la fijación del metal en la superficie del óxido de magnesio.
- Se recomienda modificar el MgO calcinado a 950°C con un porcentaje de Li mayor al 0,5% en peso y evaluar la estabilidad en su actividad catalítica.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Agudelo, J.R., P.Benjumea y L. Corredor; Biodiesel de aceite de palma: una alternativa para el desarrollo del país y para la autosuficiencia energética nacional, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia: 28, 50-61 (2003).
- [2] Wright, H.J.; Segur, J.B.; Clark, H.V.; Coburn, S.K.; Langdon, E.E.; DuPuis, E.N. Oil & Soap 1944, 145.
- [3] Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. J. Am. Oil Chem. Soc. 1986, 63, 1375.
- [4] Knothe, G., J. Krahl y J. Van Gerpen; The biodiesel Handbook, 1ª edición, 34-69. AOCS Press, Champaign, Illinois (2005).
- [5] Macedo, C., F. Abreu y A. Tavares; A. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. J. Braz. Chem. Soc.: 17 (7) 1291-1296 (2006).
- [6] Albis, A., J. Parra y F. Sanchez; Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. Revista ingeniería e investigación: 25 (2), 71-77 (2005).
- [7] Coluccia S, Tecnch A., Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis, Tokio Japan, 1980.
- [8] Corma. A., and Iborra. S., Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions. Adv. Catal. 49 (2006) 240-241.
- [9] Mifsud. M., Iborra. S., Climent. M.J., "Química sostenible. Empleo de catalizadores heterogéneos para la obtención de productos de alto valor añadido: fármacos, aromas y surfactantes". Tesis doctoral en Química. Universidad Politecnica de Valencia. (2007). Pag 22-23.

- [10] Liu. J., Lotero. E., Goodwind Jr. J.G. and Mo. X., Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Appl. Catal. A: General* 331 (2007) 138–148.
- [11] Di Cosimo, J.I; Díez, V.K; Apesteguía, C.R. Base catalysis for the synthesis  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. *Appl. Catal A: General* 137 (1996) 149-166.
- [12] Jimenez, A.C., D.J. Muñoz., “Utilización de catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma”. Trabajo de grado en Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, (2005).
- [13] Sònia Abellò i Cros. “Synthèse et caractérisation de matériaux basiques pour des réactions d'intérêt industriel”. Tesis Doctoral Université de Montpellier (2005).
- [14] Tanabe, K., Misono. M. and Hattori. H. *New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties.* (Stud. SurJ Sci. Catal., 51), Kodansya-Elsevier, 1989.
- [15] López. J.E., Modificación de las propiedades texturales y básicas del MgO para la transesterificación de triacetina. Trabajo de grado en Ing. Química. Universidad Industrial de Santander. (2008).
- [16] Hee Lee. M., Gon Park. D., Preparation of MgO with High Surface Area, and Modification of Its Pore Characteristics. *Bulk Korean. Chem. Soc.* 2003. Vol. 24, No. 10, pp 1437-1443.
- [17] Díez. V.K., Apesteguía. C.R., Di Cosimo. J.I., Acid–base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. *Catal. Today* 63 (2000) 53–62.
- [18] Hattori. H., Solid base catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47, (2004), 67-81.
- [19]. Liu. Y., Lotero. E., Goodwing. Jr. J.E., Lu. Ch. J. *Catal.* 246 (2007) 428-433.

[20] Lopez. D.E., Goodwind Jr. J.G., Bruce. D. A., Lotero. E., Transterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Appl. Catal. A: General* 295 (2005) 97–105.

[21] Hur. J., Kim. I., Lee. W., Cho. S., Seo. C., Park. S. A Study on the Stability of MgO in a LiCl-Li<sub>2</sub>O Molten Salt System. *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 10, No. 3, (2004) 442-444.

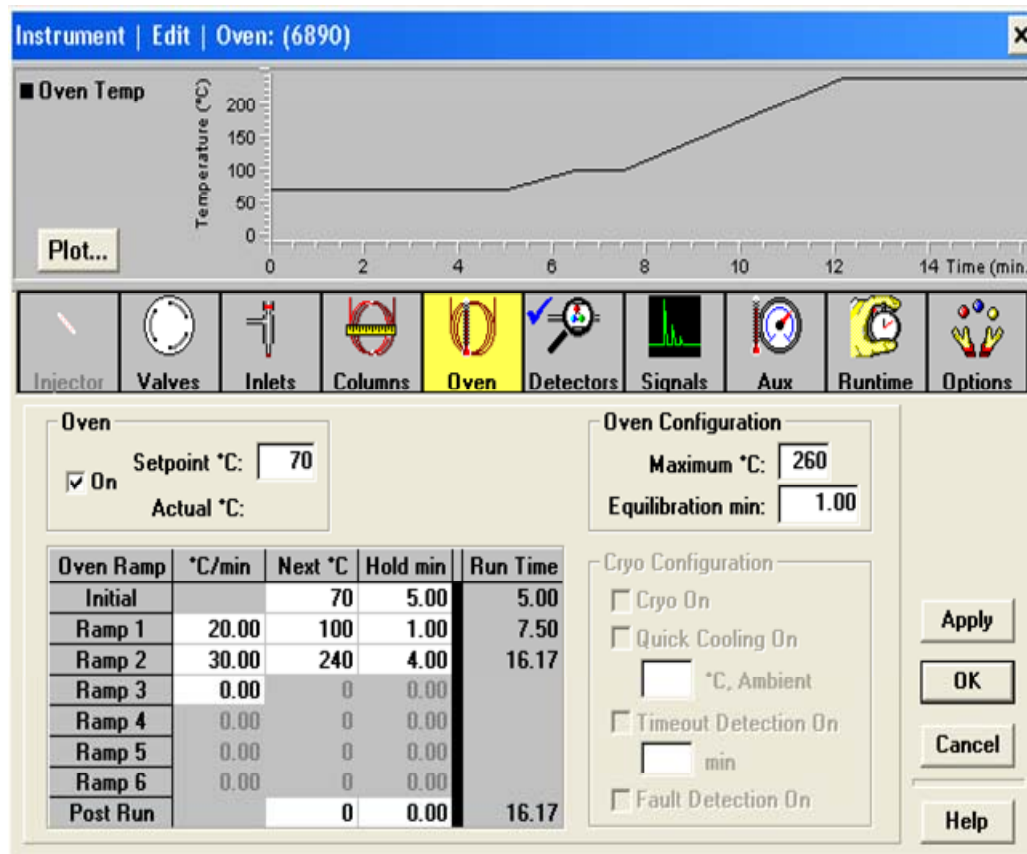
[22] Trionfetti, C., Babich, I. V., Seshan, K., Lefferts, L. Formation of high surface area Li/MgO—Efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation/cracking of propane. *Appl. Catal. A* 310: (2006) 105-113.

## **ANEXOS**

**ANEXO 1. Tabla de los indicadores de Hammett usados para determinar la fuerza básica de los catalizadores.**

INDICADOR	COLOR		FUNCION HAMMETT (H <sub>0</sub> )/pK <sub>a</sub>
	ÁCIDO	BASICO	
<b>Azul de Bromotimol</b>	Amarillo	Azul	7.2
<b>Fenolftaleína</b>	Incoloro	Rojo	9.3
<b>2,4,6-Trinitroanilina</b>	Amarillo	Naranja	12.2
<b>2,4-dinitroanilina</b>	Amarillo	Violeta	15.0
<b>4-cloro-2-nitroanilina</b>	Amarillo	Naranja	17.2
<b>4-nitroanilina</b>	Amarillo	Naranja	18.4
<b>4-cloroanilina</b>	Incoloro	Rosa	26.5

**ANEXO 2. Condiciones para el análisis e identificación de los productos de reacción de transesterificación con triacetina.**



**ANEXO 3. Tabla de las propiedades texturales de los diferentes catalizadores.**

<b>Catalizador</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>
MgO-C	28,45	0,144	202,43
MgO-T	123,4	0,496	158,84
MgO-CA	33,09	0.091	109,49
MgO-TA	168,97	0,419	99,41
Na(0,85)/MgO-T	119,75	0,459	423,793
Ba(0,5)/MgO-T	47,11	0,270	407,36
Li(0,5)/MgO-T	8,34	0,041	420,14
Cs(0,5)/MgO-T	41,70	0,257	434,20
Rb(0,5)/MgO-T	42,65	0,233	424,38
Li(0,5)/MgO-T-950	12,38	0,024	487,41
Ba(0,5)/MgO-TA	48,57	0,341	136,21
Cs(0,5)/MgO-TA	45,17	0,225	418,27
Rb(0,5)/MgO-TA	44,43	0,204	429,47