

**EVALUACIÓN DEL ÓXIDO DE CALCIO EN LA TRANSESTERIFICACIÓN
DEL ACEITE DE PALMA**

LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**EVALUACIÓN DEL ÓXIDO DE CALCIO EN LA TRANSESTERIFICACIÓN
DEL ACEITE DE PALMA**

LILIANA MARCELA GÓMEZ IBÁÑEZ

**Trabajo de grado para optar al título de
INGENIERA QUÍMICA**

Directora

**Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO D.
Ingeniera Química Ph.D.**

Codirector:

**Prof. ARISTÓBULO CENTENO H.
Ingeniero Químico Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

DEDICATORIA

A Dios quien me ha puesto esta meta y me ha dado la oportunidad de crecer como profesional y como ser humano.

A mi madre por su compañía, comprensión y ayuda incondicional en esta meta que Dios ha puesto en mi vida. Por su inmenso sacrificio para hacer realidad nuestro sueño.

A mi padre y a toda mi familia por su apoyo constante.

A mi mejor amigo quien ha estado incondicional en los momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus agradecimientos a:

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por formar profesionales éticos y responsables con esta sociedad.

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS, CICAT, por la oportunidad de vincularme y formarme como ingeniera química.

SONIA GIRALDO, Ingeniera Química Ph.D. Profesora de la Escuela de Ingeniería Química y Directora de Proyecto de grado, por su apoyo, orientación y principalmente por su compromiso constante para realizar esta meta.

ARISTÓBULO CENTENO, Ingeniero Químico Ph.D Profesor de la Escuela de Ingeniería Química y Co-Director del proyecto de grado, por su orientación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	14
1.1 ESTADO DEL ARTE	15
2. PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CAO	19
2.1.1 CALCINACIÓN	19
2.1.2 FORMACIÓN DE METÓXIDO DE CALCIO	20
2.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	20
2.3 EFECTO DEL TERBUTANOL COMO COSOLVENTE	22
2.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	22
2.4.1 REUSO DEL CATALIZADOR	22
2.4.2 PRUEBA DE DISOLUCIÓN DEL CATALIZADOR	22
2.5 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	23
2.5.1 BASICIDAD	23
2.5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CAO	24
3.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	27
3.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA MÍNIMA DE REACCIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO DE METIL ÉSTERES	27
3.2.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR SOBRE EL RENDIMIENTO A METIL ÉSTERES	28
3.2.3 EFECTO DE LA RELACIÓN METANOL/ACEITE SOBRE EL RENDIMIENTO A METIL ÉSTERES	29
3.3 EFECTO DE LA ADICIÓN DE TERBUTANOL COMO COSOLVENTE EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON ACEITE DE PALMA	30
3.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR	31

3.5 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	32
3.6.1 BASICIDAD	32
3.5.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	33
4. CONCLUSIONES	35
5. RECOMENDACIONES	36
BIBLIOGRAFIA	37

LISTA DE FIGURAS

Pág.

- Figura 1. Mecanismo de reacción en la transesterificación de aceite de palma con CaO [12]. _____ 16
- Figura 2. Efecto de la calcinación y la activación del CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol/aceite = 6,9, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $t_{act} = 1,5\text{h}$. _____ 25
- Figura 3. Efecto de la temperatura de activación del CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol/aceite = 6,9, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $t_{act} = 1,5\text{h}$. _____ 26
- Figura 4. Efecto del tiempo de activación de CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol/aceite = 6,9, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$. _____ 27
- Figura 5. Efecto de la temperatura de transesterificación sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, relación molar alcohol/aceite = 6,9, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$, $t_{act} = 1,5\text{h}$. _____ 28
- Figura 6. Efecto del % de CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con relación molar alcohol/aceite = 6,89, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$, $t_{act} = 1,5\text{h}$, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$. _____ 29
- Figura 7. Efecto de la relación molar metanol/aceite sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,5% en peso de CaO, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$, $t_{act} = 1,5\text{h}$, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$. _____ 30
- Figura 8. Efecto de la adición de terbutanol en la mezcla de reacción, sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,5% en peso de CaO, relación molar terbutanol/metanol = 0,38, $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$, $t_{act} = 1,5\text{h}$, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$. _____ 31
- Figura 9. Efecto del reuso del CaO en la transesterificación de aceite de palma sobre el rendimiento a metil ésteres. _____ 32

Figura 11. Espectro Infrarrojo de CaO activado y sin activar. _____ 34

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Basicidad de CaO y CaO activado. _____	33

RESUMEN

TITULO: Evaluación del óxido de calcio en la transesterificación de aceite de palma.¹

AUTOR: Liliana Marcela Gómez Ibáñez²

PALABRAS CLAVES: CaO activado, cosolvente y estabilidad.

DESCRIPCIÓN

Con el objetivo de evaluar la activación del óxido de calcio con metanol en la transesterificación con aceite de palma. Se analizó el efecto del CaO activado y CaO sin activación. Los resultados mostraron un tiempo de latencia en el CaO sin activación, el cual se atribuyen a la formación de metóxido de calcio en el progreso de la reacción. Se analizó el efecto de calcinación en la activación donde este tratamiento térmico no generó diferencias considerables en rendimiento de metil ésteres.

Se evaluaron algunos parámetros de reacción como: relación molar metanol/aceite, porcentaje de catalizador y temperatura de reacción. Se determinó una temperatura de reacción de 60°C, relación molar metanol/aceite de 6,9 y 0,5% en peso de CaO. En las pruebas de estabilidad, no hubo disolución del CaO activado y tampoco presentó desactivación en los dos reusos. El catalizador sólido básico, metóxido de calcio tiene una alta fortaleza básica y larga vida útil. Debido a esto el metóxido de calcio es un catalizador atractivo para la transesterificación del aceite de palma con metanol.

En este estudio, la caracterización física y química del metóxido de calcio fue investigada con el fin de evaluar su desempeño como un excelente catalizador sólido básico por titulación hammett y espectroscopía infrarroja, además se analizó la influencia del terbutanol como cosolvente y se encontró que no genera aumento en la velocidad de reacción.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte

ABSTRACT

TITLE: Evaluation of calcium oxide in the transesterification of palm oil.³

AUTHOR: Liliana Marcela Gómez Ibáñez⁴

KEY WORDS: CaO activated, cosolvent and stability.

DESCRIPTION

In order to assess the activation of calcium oxide with methanol in the transesterification of palm oil. We analyzed the effect of CaO activated and CaO without activation. The results showed a latency in the CaO without activation, which are attributed to the formation of calcium methoxide in the progress of the reaction. We analyzed the effect of calcination on the activation where this heat treatment did not produce significant differences in methyl esters yield.

We evaluated some parameters such as: molar ratio methanol / oil, the percentage of catalyst and reaction temperature. We determined a reaction temperature of 60°C, molar ratio methanol / oil of 6,9 and 0,5% by weight of CaO. In the stability tests, there was no dissolution of CaO on and off also presented in the two reuses. The solid basic catalyst, calcium methoxide has a high strong basicity and long lifetime. Because of this the calcium methoxide is an attractive catalyst for the transesterification reaction of palm oil with metanol

In this study, physical and chemical characterizations of calcium methoxide were investigated to assess its performance as an excellent solid base catalyst using some instrumental methods, for Hammett titration and infrared spectroscopy also analyzed the influence of tert-butyl alcohol as cosolvent and found to not generate increased reaction rate.

³ Project of degree

⁴ Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte

1. INTRODUCCIÓN

Una de las alternativas a la mitigación del impacto ambiental generado por combustibles fósiles, es la producción y uso de biodiesel, esta transformación se lleva a cabo con reacciones de esterificación y transesterificación, siendo la transesterificación el método comercialmente más utilizado, sin embargo sigue generando grandes costos lo que conlleva a uno de sus mayores problemas [1].

Esta situación se ve reflejada en la búsqueda de nuevas tecnologías de producción como es la implementación de catalizadores heterogéneos, quienes simplifican y hace mucho más económico el proceso de producción de biodiesel debido a la fácil separación de productos y reactivos, eliminación de problemas de corrosión y tratamiento de desechos líquidos [2].

Catalizadores básicos heterogéneos como el CaO se destacan por su actividad catalítica, bajo impacto ambiental y estabilidad. Investigadores como Zhu y col [3] reportan un buen desempeño del CaO en la obtención de alquil ésteres con aceite de jatrofa a 70°C. Gryglewicz [4] analiza su escasa solubilidad en el medio de reacción y kouzu y col [5] no reportan desactivación del catalizador inclusive en el cuarto ciclo de reacción. Por todo, lo descrito anteriormente permite pensar en el CaO como un potencial catalizador para la transesterificación del aceite de palma. Existen formas de mejorar su actividad catalítica, entre las cuales encontramos calcinación y activación de óxido de calcio con metanol, en donde el CaO se comporta como precursor para la formación de metóxido de calcio [6].

El objetivo de este trabajo de investigación es estudiar los parámetros más relevantes que afectan la actividad catalítica del CaO en la reacción de transesterificación del aceite de palma con metanol. Específicamente, evaluar el efecto que causa la activación del catalizador: su calcinación y su estabilidad.

Igualmente se desea estudiar algunos parámetros de reacción como: relación alcohol/aceite, porcentaje de catalizador y temperatura de reacción, y efecto de un cosolvente.

1.1 ESTADO DEL ARTE

En torno a los problemas económicos y ambientales que presentan los catalizadores homogéneos en la transesterificación, surgen los procesos con catalizadores heterogéneos, los cuales se muestran como la mejor alternativa al reemplazo de los catalizadores homogéneos, ya que presentan velocidades de reacciones altas, insolubilidad del catalizador en el medio de reacción, larga vida, resistencia a altas temperatura, mayor facilidad en el proceso de separación y recuperación. [3-5].

Entre los catalizadores básicos estudiados recientemente se encuentran los óxidos alcalinotérreos como el MgO, CaO, ZnO entre otros, sin embargo existen varios estudios sobre la modificación de sus características para aumentar su actividad catalítica, Igor y col [7] estudiaron los óxidos (Na, Mg y Ca) los cuales se comportan como precursores para formar metóxidos de sodio, magnesio y calcio en la transesterificación de triglicéridos. Estos autores encontraron que el óxido de calcio se comporta como un catalizador heterogéneo presentando altos rendimientos de metil tributirina a partir de tributirina y metanol, mientras el metóxido de magnesio y sodio se comportan como catalizadores homogéneos.

Una manera de mejorar la actividad catalítica del CaO es mediante la calcinación [8-10], puesto que este tratamiento térmico elimina moléculas de H₂O y CO₂ atmosférico, responsables del envenenamiento del catalizador. Liu y col [6] encuentran que el CaO en presencia de metanol forma Ca(OCH₃)₂ en pequeñas cantidades, estos autores evaluaron parámetros de reacción como relación alcohol/aceite, cantidad de CaO y temperatura de reacción, concluyendo sobre la

influencia de estos en la reacción de transesterificación del aceite de soya. Por otra parte Kawashima y col [11] evaluaron los parámetros de activación del óxido de calcio con metanol en la transesterificación del aceite de colza. La formación del metóxido de calcio resultado de esta reacción se presenta en tres etapas, como se muestra en la Fig.1.

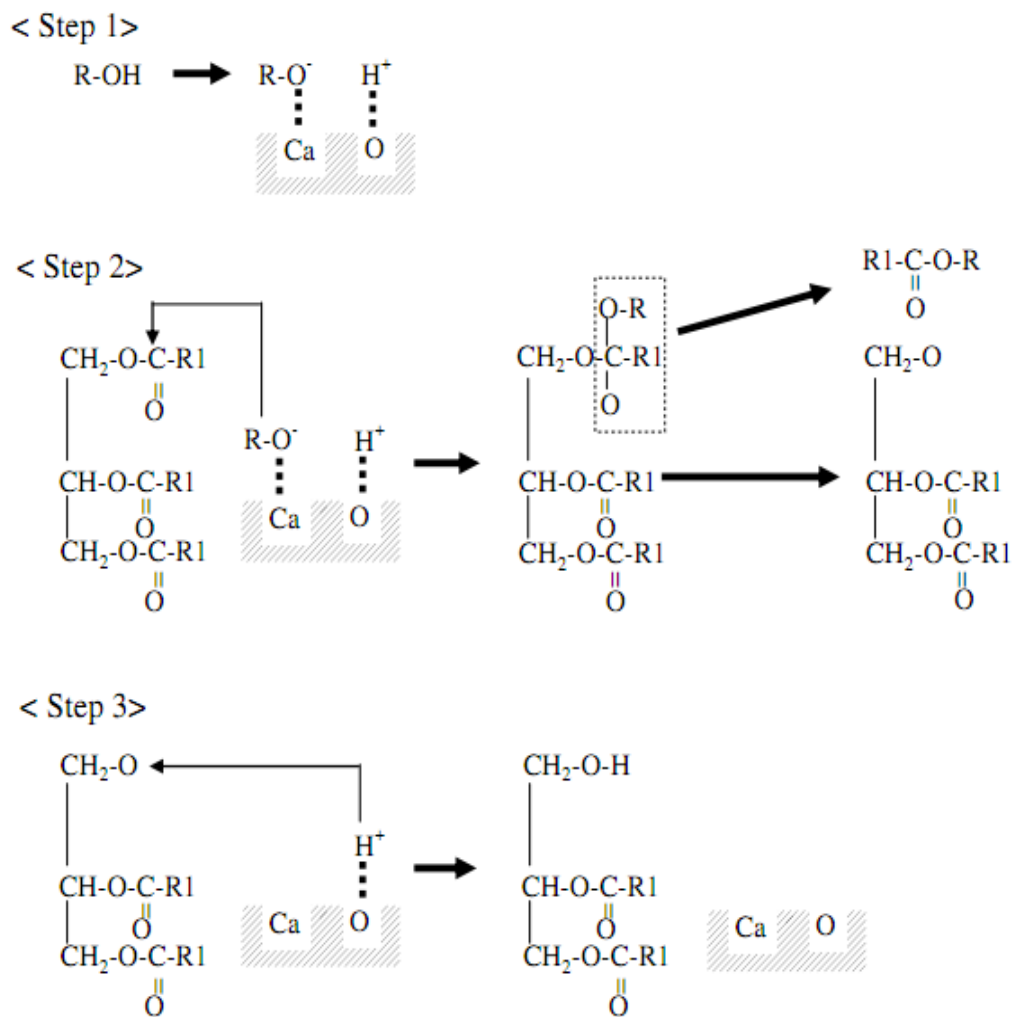


Figura 1. Mecanismo de reacción en la transesterificación de aceite de palma con CaO [12].

En el primer paso, el catalizador alcalino reacciona con metanol, produciendo las dos especies activas O^- y Ca^+ quienes forman CH_3O^- y H^+ en la superficie del

sólido. En el segundo paso, el ataque nucleofílico del grupo metóxido al grupo carbonilo del triglicérido genera un intermediario tetraédrico, del cual se forma el metil éster y el anión del diglicérido, en el tercer paso se regenera el CaO. El CaO reacciona con una segunda molécula de metanol comenzando otro ciclo catalítico. De igual forma diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo a metil ésteres y glicerol [12].

El Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) ha realizado varios estudios sobre la producción de biodiesel con catalizadores básicos sólidos. Los primeros análisis se realizaron con MgO y ZnO en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, presentándose una mayor actividad catalítica con MgO que con ZnO [13]. Como continuación a los trabajos realizados, Becerra y col [14-15] modificaron el MgO con metales alcalinos (Li, Rb y Cs) con el fin de mejorar la actividad catalítica y los evaluaron en la transesterificación de triacetina, obteniéndose un incremento en la basicidad con Cs y Rb, sin embargo, no lograron aumentar la actividad catalítica. El incremento de la basicidad en el MgO por medio de su modificación con metales alcalinos y en búsqueda del aumento de la actividad catalítica, Flores T. y Ramírez R. [16] modificaron el MgO con Li, Na, Rb, Cs y Ba, obteniendo un incremento en la actividad catalítica y en la basicidad con Na y Li pero no la estabilidad de estos catalizadores.

Por otro lado se modificó la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con metales alcalinos y se evaluó en la transesterificación con triacetina [17], estos catalizadores no fueron estables en el medio de reacción. Becerra y col [18] prepararon y evaluaron hidrocalcitas y CaO, y encontraron que el CaO presenta la mayor estabilidad, actividad catalítica y fortaleza básica.

En este trabajo de grado, se decidió evaluar la activación del óxido de calcio con metanol en la transesterificación del aceite de palma. Específicamente, se evalúa la influencia de la calcinación sobre la activación del metóxido de calcio, y se

encontraron las condiciones más favorables para la activación del CaO como temperatura y tiempo de activación (T_{act} y t_{act}). Igual se determinó las condiciones más favorables para la transesterificación con el metóxido de calcio, como lo son la temperatura de reacción (T_{rxn}), la relación molar alcohol/aceite y el porcentaje de catalizador. Se analizó el efecto de un cosolvente y se evaluó la estabilidad del catalizador mediante reacciones de reuso y pruebas de disolución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Con el propósito de establecer las condiciones de activación del CaO y de la reacción de transesterificación del aceite de palma con metanol se realizó el siguiente esquema experimental:



2.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CaO

Se analizaron varias condiciones para activar el CaO, se analizó el efecto de la calcinación antes de la reacción con el metanol para formar metóxido de Ca y se determinaron las condiciones de activación.

2.1.1 Calcinación: La calcinación del CaO se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, se calcinaron 248 g de CaO (pureza >97% Merck) previamente pulverizado (diámetro de partícula 280 μm). Se inició a 25°C, con una rampa de 2°C/min se llevó hasta 500°C, en la cual se mantuvo durante 8 h, con un flujo de aire seco (Oxígenos de Colombia, grado 4,7) de 50 ml/min. Una vez terminada la calcinación se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, manteniendo el catalizador con el mismo flujo de aire seco. Luego se activó el catalizador en un

reactor tipo *batch* y se evaluó mediante la reacción de transesterificación del aceite de palma (donado por C.I Saceites S.A).

2.1.2 Formación de metóxido de calcio: La formación de metóxido de Calcio se realizó *in situ*. Se utilizó un balón de 120 ml con tres bocas como reactor *batch* con sistema de condensación, muestreo, control de temperatura y agitación magnética.

Se pusieron en contacto el CaO, calcinado o sin calcinar con metanol en una relación molar metanol/CaO igual a 72,2 , (0,019 g de CaO/mL metanol), esta mezcla se mantuvo con agitación magnética (570 rpm). Se varió el tiempo de contacto (1,5 y 16 h) y la temperatura (25, 40 y 60°C). Seguidamente se adicionó el aceite de palma refinado para comenzar la reacción de transesterificación.

Para analizar las condiciones de activación y determinar la influencia de la calcinación del CaO en su activación se utilizó una relación molar alcohol/aceite igual a 6,9 y una T_{rxn} de 60°C.

2.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Para todas las reacciones de transesterificación se utilizó aceite de palma. La composición de ácidos grasos del aceite de palma utilizado es la siguiente: 43,2% de ácido palmítico, 42,0% de ácido oleico, 9,2% de ácido linoleico, 4% de ácido esteárico y trazas de otros ácidos grasos. Con el propósito de establecer las condiciones de reacción para medir la actividad intrínseca, se realizaron reacciones a 60°C variando la cantidad de CaO (2, 1, 0,53, 0,5 y 0,252% en peso de la mezcla de reacción) y la relación molar alcohol/aceite (6,9, 10 y 22,3). También se determinó la mínima temperatura de reacción con base en la mínima temperatura en la cual el aceite de palma se encuentra en estado líquido, puesto que a temperatura ambiente (25°C) es casi un sólido.

Una vez terminada la activación del CaO (25, 40 y 60°C) se subió la temperatura hasta la temperatura de reacción y se adicionó el aceite precalentado a esta misma temperatura para comenzar la reacción de transesterificación.

Durante la reacción de transesterificación se tomaron muestras de 1,5 ml a 0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 h para su análisis. Cada muestra se dejó decantar y se analizó la capa menos densa rica en metil ésteres mediante cromatografía de gases. Para el análisis cromatógrafico se disolvieron 60 µl de la capa menos densa (metil ésteres) en 800 µl de n-hexano (pureza>96%, Merck) y 2% en peso de dodecano (pureza >99%, Sigma-Aldrich).

Se utilizó un cromatógrafo HP 6890 provisto de una columna capilar HP-INNOWAX, 30m x 0.32 mm x 0.25 µm, equipado con un detector FID y un puerto de inyección *Split/Splitless*. La programación de temperatura del horno fue: 90°C durante 4 min, seguida de una rampa de 50°C/min hasta 220°C durante 4 min, finalmente una rampa de 10°C/min hasta 230°C durante 9 min.

Para cuantificar los metil ésteres productos de la reacción, se utilizó una curva de calibración realizada con patrones, una mezcla de metil ésteres (Supelco). La actividad catalítica se expresa como el rendimiento a metil ésteres de aceite de palma así:

$$\% \text{ RENDIMIENTO} = \frac{g \text{ METIL ESTERES}}{g \text{ ACEITE}}$$

2.3 EFECTO DEL TERBUTANOL COMO COSOLVENTE

Con el objetivo de aumentar la solubilidad del sistema de reacción, se analizó el efecto de la adición de terbutanol como cosolvente. Se activó el catalizador y se realizó la reacción de transesterificación con las siguientes condiciones: relación molar metanol/aceite igual a 6,9; relación molar terbutanol/metanol igual a 0,38 , esta es la mínima relación molar a la cual la mezcla de reacción forma una sola fase, 0,5 % de CaO basado en el peso del aceite y metanol, la temperatura de reacción fue 60°C. Se realizaron tres reacciones, la primera reacción se realizó para tiempo de reacción de 0,5 h, la segunda para un tiempo de 1 h y la tercera para un tiempo de 5 h. Para la cuantificación de los ésteres metílicos fue necesario retirar el terbutanol de la mezcla final, para tal efecto se utilizó un sistema de rotoevaporación con vacío a 60°C.

2.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

Para analizar la estabilidad del metóxido de Ca se realizaron reacciones con reuso del catalizador y se determinó si se disolvía en el medio de reacción.

2.4.1 Reuso del catalizador: Después de una reacción a 60°C con 0,5% de CaO basado en el peso de la mezcla de reacción y relación molar metanol/aceite igual a 6,9, se recuperó el catalizador separándolo por medio de centrifugación, seguidamente se limpió con n-hexano mediante extracción Soxhlet durante 2 h. El catalizador se volvió a ensayar en una nueva reacción a las mismas condiciones de la primera, este procedimiento se realizó dos veces consecutivas.

2.4.2 Prueba de disolución del catalizador: Se realizó la reacción de transesterificación a las mismas condiciones que la reacción de reuso, una vez la reacción alcanzó un tiempo de 2h, se tomó una muestra para determinar la cantidad de ésteres metílicos y se detuvo la reacción. Se retiró el balón de la

plancha de calentamiento, se esperó 10 min a que la mezcla de reacción se enfriara y se centrifugó para retirar el catalizador. Esta solución se llevó a condiciones de reacción sin catalizador por 1 h para determinar si cambiaba la concentración de metil esteres por efecto de una posible disolución del catalizador.

2.5 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

2.5.1 Basicidad: Se midió la basicidad del CaO y del CaO activado mediante el método de titulación Hammett [18]. Se utilizaron tres indicadores para medir la fortaleza básica: azul de bromotimol ($7,2 < H_+ < 9,3$), fenolftaleína ($9,3 < H_+ < 15$) y 2,4-dinitroanilina ($15 < H_+ < 18,4$).

Se preparó una solución de indicador con 1 mg de titulante por 1 ml de metanol. Se mezcló 0,1 g de CaO previamente activado (ver numeral 2.1.2) con 3 ml de la solución del indicador, se agitó utilizando una placa con agitación magnética (500 rpm) durante 1 h, finalmente se dejó estabilizar por 2 h. Si después de estas dos horas de estabilización el catalizador cambia de color a su forma básica, se encuentra dentro del rango de fortaleza básica dado por el titulante.

Una vez determinada la fortaleza básica (rango H_+) del catalizador, se determinó el número de sitios básicos, se mezcló 0,1 g de catalizador con 2 ml de solución de indicador aplicando agitación magnética (500 rpm) por 1 h, después se disminuye la velocidad de agitación y se titula con 0,01 M de ácido benzoico hasta obtener cambio de color a su forma ácida. La cantidad de sitios básicos se determinó así:

$$\text{Número de sitios básicos} = \frac{\text{mmol de Acido Benzoico}}{\text{g CaO}}$$

2.5.2 Espectroscopia Infrarroja (IR): Se tomaron espectros IR al CaO y al CaO activado con el fin de verificar la presencia del metóxido sobre la superficie del CaO. Los espectros de IR se midieron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR Bruker modelo Tensor 27, utilizando la técnica de pastilla de KBr. La técnica de pastilla es aplicable debido a que el catalizador activado en presencia de aire se seca debido a la evaporación del metanol.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN DEL CaO

En la Fig. 2 se examina la actividad del CaO activado y CaO sin activar, además de la influencia de la calcinación en la activación sobre el rendimiento de metil ésteres. Se observa un periodo donde la producción de metil ésteres es lenta en el CaO no activado, sin embargo esta se va incrementando gradualmente a medida que avanza la reacción, este comportamiento también fue observado por Becerra M. [18] quien reportó un periodo de latencia en el inicio de la reacción para la transesterificación de aceite palma con CaO.

Kawashima y col [11] proponen que este periodo de latencia se da debido a la formación de metóxido de calcio sobre la superficie del catalizador. En los resultados obtenidos con CaO activado este periodo de latencia no se presenta, este hecho se puede atribuir a la formación del metóxido de calcio durante la activación.

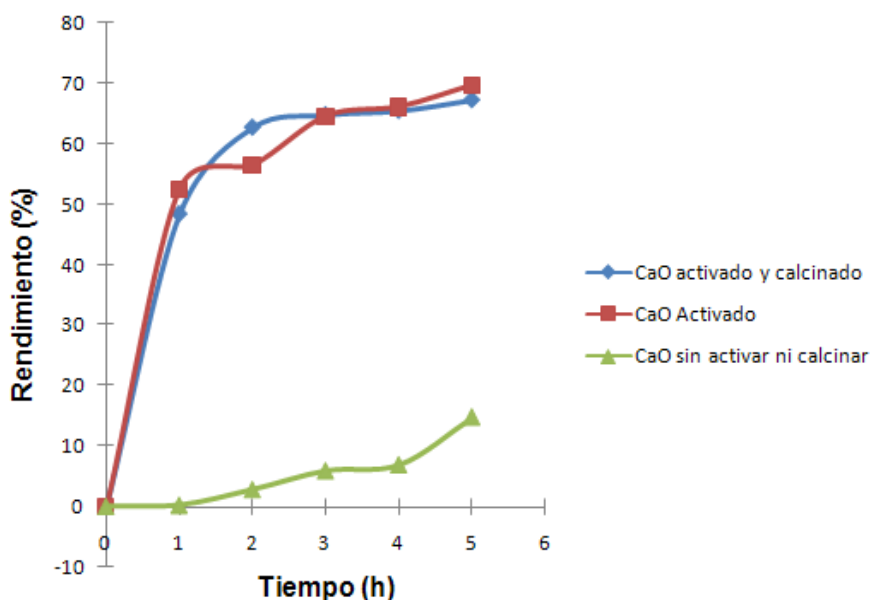


Figura 2. Efecto de la calcinación y la activación del CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol/aceite = 6,89, relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $t_{act} = 1,5\text{h}$.

En la Fig. 2 se observa que calcinar el CaO antes de activarlo no genera diferencias considerables en el rendimiento de metil ésteres. M. Granados y col [12] reportan el envenenamiento del CaO con CO_2 y H_2O al ser expuesto con aire por periodos prolongados y por ende lo calcinan para remover estas moléculas de la superficie del sólido. Sin embargo Liu y col [19-20], reportan una mejora catalítica del CaO con la adición de 2,03% en peso de H_2O , la cual es la donadora de iones OH^- y H^+ que reaccionan en la superficie del CaO, en la transesterificación de aceite de soya con CaO. A partir de lo reportado es posible considerar que cantidades mínimas de agua adsorbidas por el catalizador no afecta negativamente el rendimiento a metil ésteres, y por consiguiente, al parecer es innecesaria la calcinación del CaO antes de activarlo.

En la Fig. 3 se examina el efecto de la temperatura de activación del CaO sobre la formación de ésteres metílicos. El rendimiento de metil ésteres observado en todas las temperaturas de activación fue aproximadamente igual, sin embargo para temperaturas de activación de 60°C y 25°C se encuentra una diferencia

considerable, esto puede ser debido a una disminución de contacto existente entre el CaO y el metanol, puesto que a 60°C parte del metanol se ha volatilizado. Kawashima y col [11] reportan igual formación de ésteres metílicos para T_{act} de 60°C, 40°C y 25°C, en la transesterificación de aceite de colza con CaO a las mismas condiciones de activación del presente trabajo. Según lo anterior se puede concluir que la temperatura de activación óptima en el rango escogido es 25°C.

En la Fig. 4 se presenta el efecto del tiempo de activación en la formación de metil ésteres. Se observa que después de un tiempo de activación de 1,5 h la formación de esteres metílicos se ve afectada pero en una proporción baja. Kawashima y col [11] reportan resultados de tiempo de activación a 24,0 6,0 y 1,5 h donde no existe una diferencia considerable en el rendimiento a metil ésteres a partir de aceite de colza y CaO activado a las mismas condiciones del presente trabajo, según estos resultados es posible que después de 1.5 h de activación el metóxido de Ca este casi formado sobre la superficie del catalizador y por ende no aumente la producción de esteres metílicos en una proporción mayor.

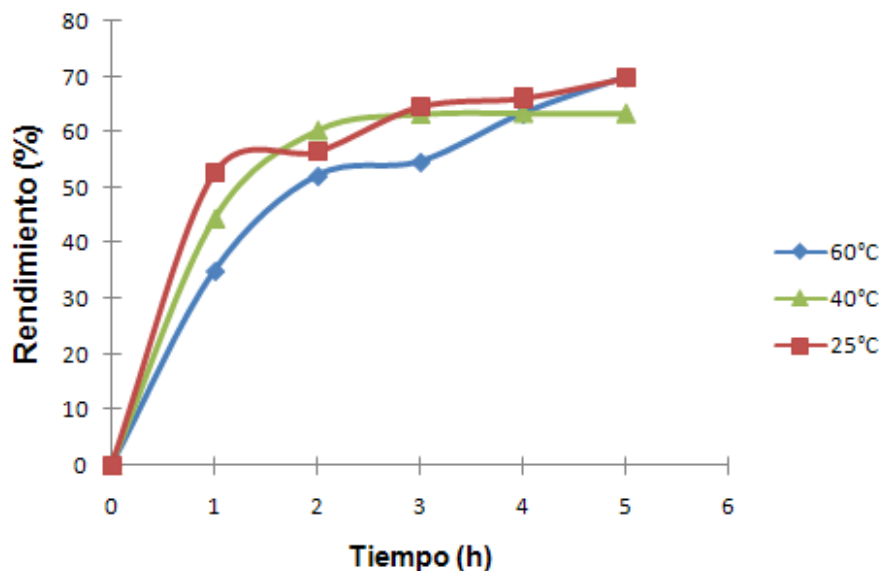


Figura 3. Efecto de la temperatura de activación del CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con 0.53% en peso de CaO, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol/aceite = 6,9 , relación molar alcohol/catalizador = 72,24, $t_{act} = 1.5$ h.

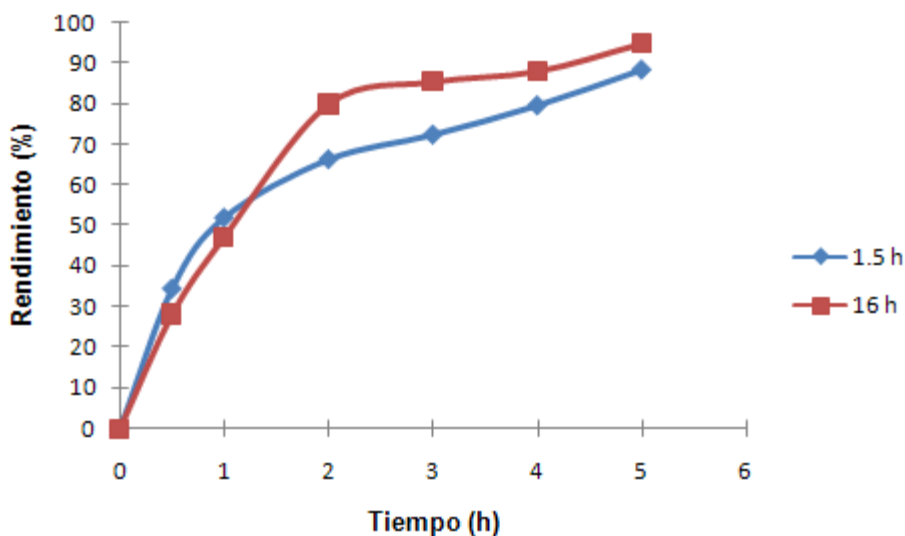


Figura 4. Efecto del tiempo de activación de CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$, relación molar alcohol/aceite = 6.89, relación molar alcohol/catalizador = 72,24 , $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$.

3.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

3.2.1 Efecto de la temperatura mínima de reacción sobre el rendimiento de metil ésteres: En la Fig. 5 se presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento a metil ésteres. Los resultados indican que la reacción llevada a 45°C no presenta velocidades ni rendimientos altos comparados con la de 60°C , esto se debe a que el aumento de la temperatura no solo mejora la velocidad de la reacción sino también mejora la miscibilidad de las fases y por ende disminuye la limitación difusional que afectan la transferencia de masa entre los reactivos. Lo anterior es acorde a lo reportado por X. Liu y col [6] quienes obtuvieron resultados de rendimiento de metil ésteres bajos para temperaturas de reacción de 40 y 50°C en comparación con 60 y 70°C en la transesterificación de aceite de soya con CaO. Basados en lo descrito anteriormente el proceso de homogenización se ve favorecido a mayor temperatura por ende se decidió utilizar una temperatura de reacción de 60°C , no se escogió una temperatura mayor

puesto que sobrepasa la temperatura de ebullición del metanol a presión atmosférica (64,7 °C).

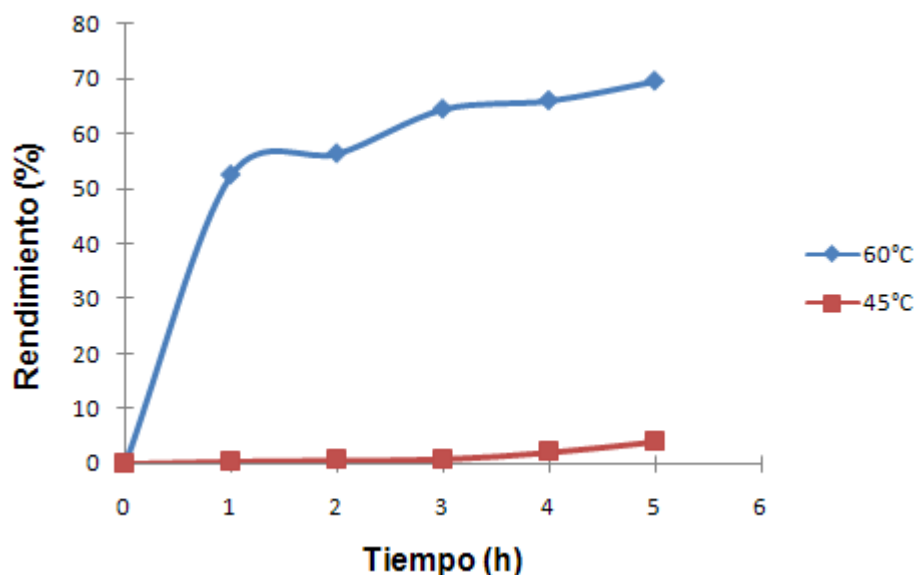


Figura 5. Efecto de la temperatura de transesterificación sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,53% en peso de CaO, relación molar alcohol/aceite = 6,9 , relación molar alcohol/catalizador= 72,24, $T_{act} = 25^{\circ}C$, $t_{act} = 1.5$ h.

3.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador sobre el rendimiento a metil ésteres: En la Fig. 6 se presentan los resultados del efecto de la cantidad de catalizador en la formación de ésteres metílicos. Se observa que el rendimiento a metil ésteres es aproximadamente igual para porcentajes de catalizador de 1 y 2, este comportamiento es debido a la predominancia de las restricciones difusionales externas. Liu y col [6] reportan problemas de difusión para porcentajes de catalizador de 4, 2 y 1 mientras que para 0,75 y 0,5 no, evaluados en la transesterificación de aceite colza con metóxido de calcio. Lo anterior nos confirma que el sistema de reacción presenta problemas de difusión externos con 1 y 2% de CaO. Con el fin de evitar estos problemas difusionales, se decidió tomar 0,5% en peso de CaO ya que con esta cantidad no presenta problemas de difusión y además es una concentración donde se puede apreciar los cambios de las demás variables.

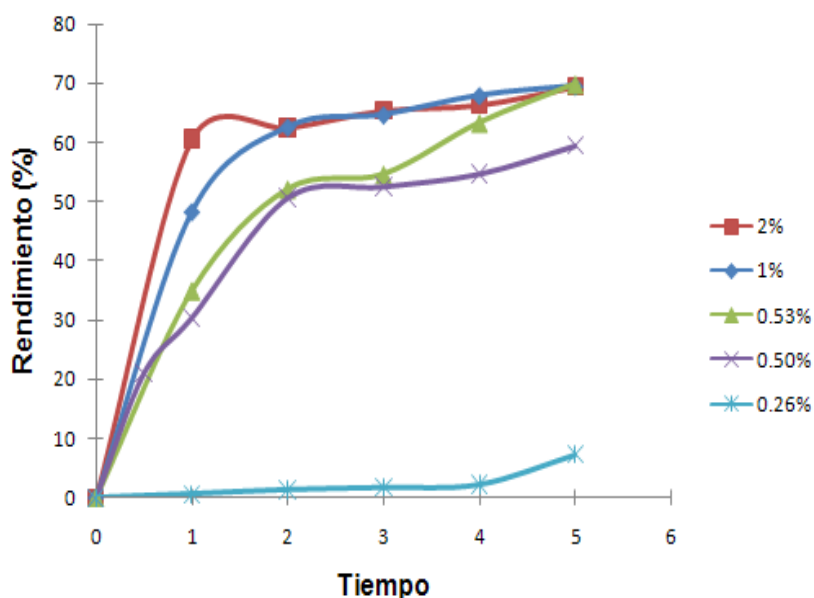


Figura 6. Efecto del % de CaO sobre el rendimiento a metil ésteres con relación molar alcohol/aceite = 6,89 , relación molar alcohol/catalizador= 72,24, $T_{act} = 25^{\circ}C$, $t_{act} = 1,5$ h, $T_{rxn} = 60^{\circ}C$.

3.2.3 Efecto de la relación metanol/aceite sobre el rendimiento a metil ésteres: En la Fig 7. Se presenta la influencia de la relación alcohol/aceite sobre el rendimiento de metil ésteres. Según la reacción de transesterificación para producir 1 mol de metilesteres se necesitan 3 moles de alcohol (metanol), sin embargo, se necesita un exceso de metanol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos. Por otra parte si se utiliza una relación muy alta de metanol/aceite se dificulta la separación de la glicerina debido al incremento de la solubilidad, y si la glicerina se mantiene en la solución la reacción se revierte y por ende se disminuye el rendimiento de metilesteres [21]; este hecho es de notarse en la relación alcohol/aceite=22.19 (Figura 7). Con respecto a las relación de 6.9 y 10 no existe mucha diferencia por tanto la relación que se escogió fue alcohol/aceite igual a 6,9.

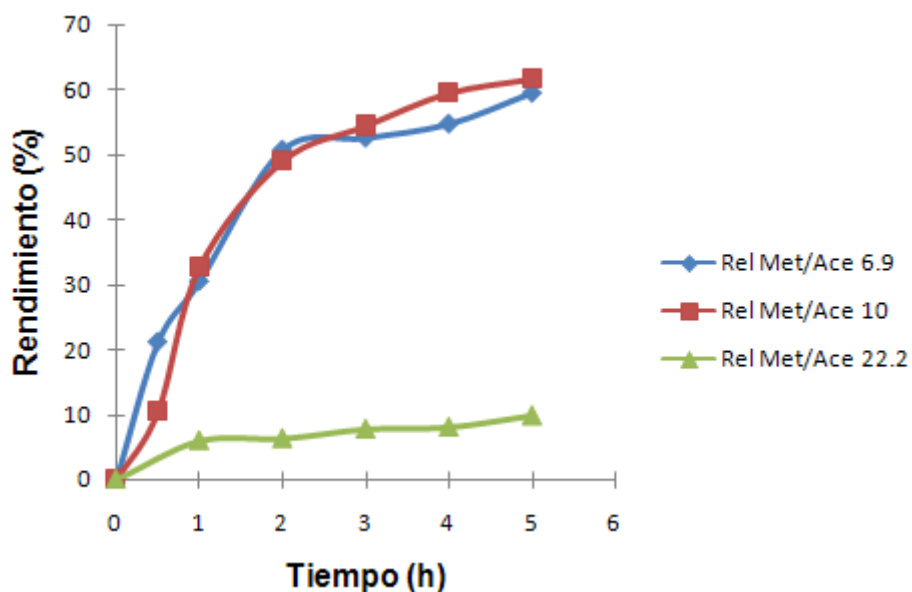


Figura 7. Efecto de la relación molar metanol/aceite sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,5% en peso de CaO, relación molar alcohol/catalizador=72,24, $T_{act}=25^{\circ}C$, $t_{act}=1,5h$, $T_{rxn}=60^{\circ}C$.

3.3 EFECTO DE LA ADICIÓN DE TERBUTANOL COMO COSOLVENTE EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON ACEITE DE PALMA

El metanol y el aceite de palma son insolubles entre sí, por ende la mezcla de reacción debe ser agitada mecánicamente para mejorar la transferencia de masa o utilizar un cosolvente para incrementar la solubilidad de los reactivos. En la Fig. 8 se presenta la influencia del terbutanol como cosolvente en la formación de metil ésteres. Como resultado se encuentra una disminución en el rendimiento de metil ésteres para 0,5 y 1 h de reacción, este efecto se explica en la formación de glicerol y de su permanencia en la mezcla de reacción debido al cosolvente, ya que el glicerol al ser un compuesto altamente polar entra en competencia con el metanol, y tiende a adsorberse sobre la superficie del catalizador, impidiendo la interacción del metanol, por lo tanto el progreso de la reacción se va obstaculizando. Liu y col [22] encuentran una disminución de rendimiento al adicionar hexano, tolueno y tetrahidrofurano en la transesterificación con grasa de ave. Según esto la adición de un cosolvente puede afectar negativamente la

velocidad de reacción, y no siempre tiende a aumentarla como plantean algunos autores [23].

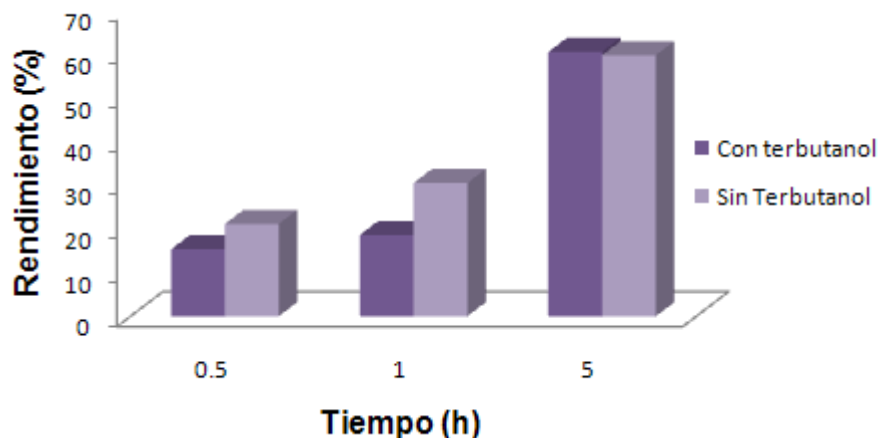


Figura 8. Efecto de la adición de terbutanol en la mezcla de reacción, sobre el rendimiento a metil ésteres con 0,5% en peso de CaO, relación molar terbutanol/metanol = 0,38, $T_{act} = 25^{\circ}\text{C}$, $t_{act} = 1,5\text{h}$, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$

3.4 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

En la Fig. 9 se presenta el efecto del reuso sobre el rendimiento de metil ésteres. Se observa que en ninguno de los dos reusos del CaO existe desactivación para 2h de reacción, alcanzando rendimientos de ésteres metílicos similares en cada reuso. Igualmente autores como X. Liu y col [6] reportan que después de 20 reusos el metóxido de Ca no pierde actividad catalítica en la transesterificación con aceite de soya.

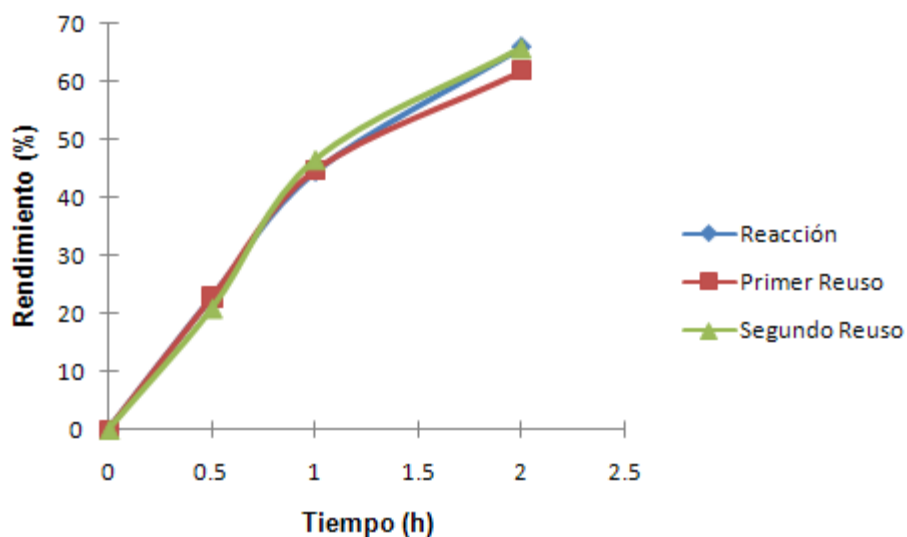


Figura 9. Efecto del reuso del CaO en la transesterificación de aceite de palma sobre el rendimiento a metil ésteres.

Además se determinó el grado de disolución del catalizador en la mezcla de reacción, se encontró que no hubo incremento en el rendimiento de metil ésteres entre la reacción que se detuvo a las 2h y la que se dejó por 1h sin catalizador, confirmando que no hubo disolución del catalizador y por tanto la catálisis fue heterogénea. Se puede asegurar entonces que el óxido de calcio activado presenta una alta estabilidad.

3.5 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

3.6.1 Basicidad: En la Tabla 1. Se reporta la basicidad del CaO y CaO activado. Activar el CaO otorga al sólido mejores características básicas que el CaO sin activar, generando un aumento en la cantidad de sitios básicos en los rangos $7,2 < H_+ < 9,3$ y $9,3 < H_+ < 15$ pero no genera mayor fortaleza básica que la que presenta el CaO sin activar, ver Tabla 1. Además, Kawashima y col [11] reportan la basicidad del metóxido calcio en un rango de 11,1 a 15,0 usando indicadores Hammett, es decir la basicidad que se obtiene en este trabajo no difiere demasiado con la de la literatura.

Óxido de Calcio activado		
Basicidad (mmol/g)	Indicador	H _p
7.5	Azul de Bromotimol	7.2<H _p <9.3
11.9	Fenolftaleína	9.3<H _p <15
Óxido de Calcio		
Basicidad (mmol/g)	Indicador	H _p
2.4	Azul de Bromotimol	7.2<H _p <9.3
2.6	Fenolftaleína	9.3<H _p <15

Tabla 1. Basicidad de CaO y CaO activado.

3.5.2 Espectroscopia Infrarroja: La técnica FT-IR se empleó para identificar los cambios en los grupos funcionales que conforman la estructura del CaO luego de realizar la activación. En la Fig. 10 se muestran los espectros infrarrojos del CaO activado y sin activar, se encuentran bandas características importantes como lo son: una banda intensa y ancha en la región 3000-3700 cm⁻¹ corresponde a los iones OH⁻ del metanol presente en el catalizador activado y una banda aguda en 3610-3640 cm⁻¹ que corresponde a iones OH⁻ del H₂O adsorbidas en la superficie del catalizador sin activar, C-OH flexión en el plano en 1200-1500 cm⁻¹ característico del metanol, una banda -CH entre 2800-3000(cm⁻¹) correspondiente al CH₃ del alcohol, el grupo funcional C-O es característico del ion metóxido presente en el catalizador activado y se encuentra entre 2000 y 1500 cm⁻¹ [6]. Comparando los espectros, se puede concluir que existe formación del ión metóxido sobre la superficie del CaO.

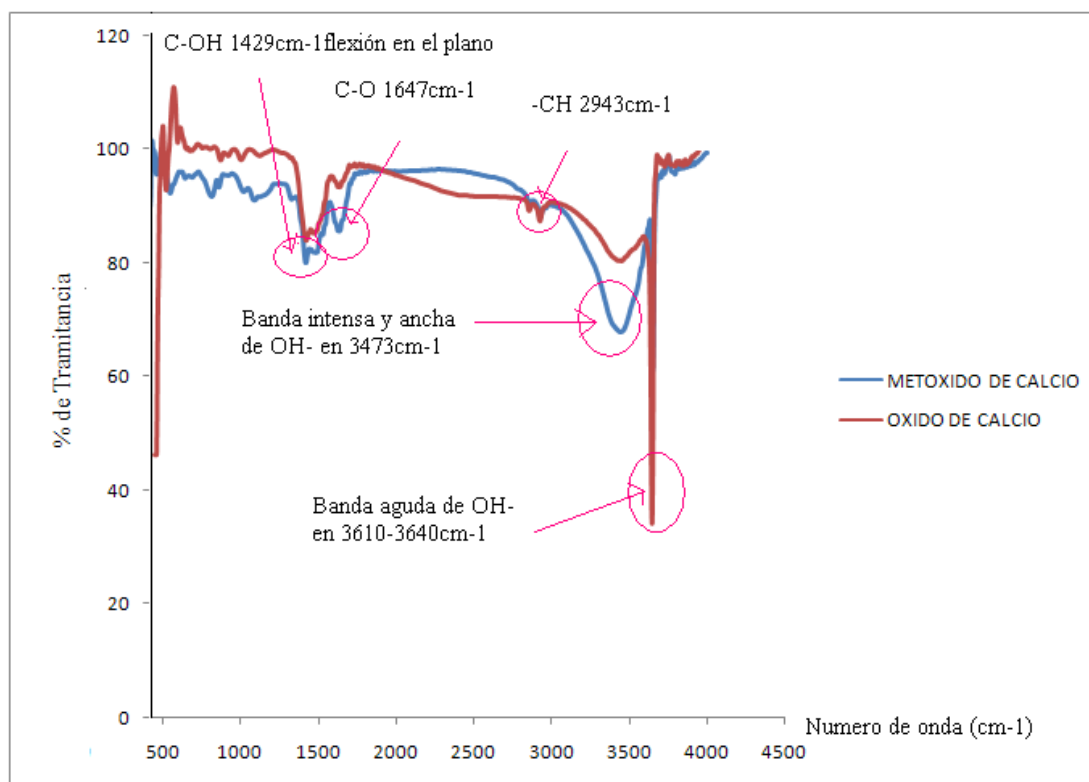


Figura 10. Espectro Infrarrojo de CaO activado y sin activar.

4. CONCLUSIONES

Se encontró que al realizar la activación del CaO con metanol, se aumenta considerablemente la obtención de metil esteres del aceite de palma. Además, es un catalizador estable puesto que no se disuelve en la mezcla de reacción y no se desactiva durante reacciones consecutivas.

Se demostró que la activación del CaO con metanol antes de la reacción de transesterificación del aceite de palma, aumenta el número de sitios básicos disponibles para la reacción, lo cual se debe a la formación del ion metóxido sobre la superficie del mismo.

5. RECOMENDACIONES

Realizar una investigación más profunda sobre la influencia de cosolventes en el aumento o disminución de la velocidad de reacción en la producción de ésteres metílicos.

BIBLIOGRAFIA

1. DI SERIO, M., *et al.* Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalyst* 239 (2005) 111-115.
2. MAN K., Lam; KEAT T., LEE and ABDUL R., Mohamed. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518
3. ZHU H., WU Z., CHEN Y., ZHANG P., DUAN S., LIU X., MAO Z., Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, *China J. Catal.*, 27 (2006).391-396
4. GRYGLEWICZ S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technol.*, 70 (1999) 249-253.
5. KOUZU M., KASUNO T., TAJIKA M., YAMANAKA S., HIDAKA J., Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Appl. Catal. A*, 334 (2008)357-365 .
6. LIU X., PIAO X., WANG Y., ZHU S., H. He, Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel*, 87 (2008) 1076-1082
7. IGOR N., ABDELHAMID Sayari. Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium, and calcium methoxides. *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 45–52.
8. LIU X., H. He, WANG Y., ZHU S., PIAO X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel*, 87 (2008) 216–221.
9. KOUZU M., KASUNO T., TAJIKA M., SUGIMOTO Y., YAMANAKA S., HIDAKA J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87 (2008) 2798-

2806.

10. ARZAMENDI G., ARGUIÑARENA E., CAMPO I., ZABALA S., GANDÍA L.M., Alkaline and alkaline- earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 305-313.
11. KAWASHIMA A., MATSUBARA A., HONDA K., Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 696-700.
12. GRANADOS M.L, POVES M.D.Z, ALONSO D.M, MARISCAL R., GALISTEO F.C, MORENO-TOST R., SANTAMARÍA J., FIERRO J.L.D, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317–326.
13. MUÑOZ D., JIMÉNEZ A., GIRALDO S.A y CENTENO A., “Sólidos básicos como catalizadores para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma”, en: *Actas del XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, FISOCAT y SBCat*, Gramado, Rio Grande do Sul (Brasil), Sep. 17-22, 2006.
14. BECERRA M., GIRALDO S. CENTENO A. Búsqueda de catalizadores básicos para la producción de biodiesel. *Información Tecnológica*. 21 N. 4 (2010) 57-66.
15. BECERRA M., LÓPEZ J.E, CENTENO A. y GIRALDO S.A, “Producción de biodiesel y glicerina limpia empleando catálisis básica heterogénea”, *Rev. ION*, 21 (1) (2008) 31-38.
16. FLÓREZ T. Y RAMÍREZ R. Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su evaluación en la producción de ésteres metílicos. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2009.
17. CAMACHO D. Y MARÍN N. Modificación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con metales alcalinos y su evaluación en reacciones de transesterificación. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química. Universidad industrial de Santander, 2008.
18. BECERRA M., CENTENO A., GIRALDO S., “Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst”, *Rev. Fac.*

Ing. Univ. Antioquia, N.º 57 (Enero, 2011) 7-13.

19. BOONYAWAN Y., PARNCHEEWA U., BUPPA P., PAWNPRAPA K. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresource Technology* (2010).
20. LIU X., HE H., WANG Y., ZHU S., PIAO S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 87 (2008) 216-221.
21. LIU X., WANG Y., ZHU S., HE H., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catal. Commun* 8(7), 1107-1111.
22. LIU Y., LOTERO E., GOODWIN Jr., MO X., Transesterification of Poultry fat with methanol using Mg-Al hydrocalcite derived catalyst, *Appl. Catal. A*, 331, 138-148(2007).
23. CASAS H., FERNÁNDEZ C., RAMOS M., PÉREZ A., RODRÍGUEZ J., Optimization of the reaction parameters for fast pseudo single-phase transesterification of sunflower oil, *Fuel* 89 (2010) p.650-658.