

**MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y BÁSICAS DEL MgO  
PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIACETÍN.**

**JULIA EDITH LÓPEZ ROMERO**

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

**2008**

**MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y BÁSICAS DEL MgO  
PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIACETÍN**

**JULIA EDITH LOPEZ ROMERO**

**Trabajo de grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Directora:**

**Profesora SONIA AZUCENA GIRALDO D**

**Co- Director:**

**Profesor ARISTÓBULO CENTENO H**

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

**2008**

## **AGRADECIMIENTOS**

Llegar a esta etapa de mi vida, es sin duda fruto de la dedicación personal, sin desconocer el apoyo de todas aquellas personas que contribuyeron con el crecimiento integral de mi vida. Este es el momento preciso para agradecer a todos los seres humanos que me han ayudado y transmitido sus conocimientos.

Con gran respeto y admiración agradezco a los profesores de la Universidad Industrial de Santander, al equipo de personas pertenecientes al Grupo de Investigación en Catálisis, es claro que sin su guía, el camino a recorrer sería más difícil.

Nuestros agradecimientos y reconocimientos:

Al Ph. D. Ing. Sonia Azucena Giraldo, tutor que siguió de manera cercana y dedicada el proyecto.

Al Ph. D. Ing. Aristóbulo Centeno, codirector que supervisó cada etapa del proyecto.

A todos sinceramente, mi gratitud.

Al padre Celestial, por ser la luz que me guía.  
A mi madre Beissy Romero Mejía por su apoyo y amor incondicional.  
A mis hermanos porque me han manifestado su afecto.  
A mis amigas, amigos y demás personas que han contribuido a mi crecimiento en  
las diversas etapas de mi vida.  
Con dedicación y cariño para todos ustedes...  
Julia.

## CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	5
2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	5
2.1.1 Primera serie.....	5
2.1.2 Segunda serie.....	6
2.2 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	7
2.3 CARACTERIZACIÓN.....	7
2.3.1 Análisis termogravimétrico.....	7
2.3.2 Propiedades texturales.....	7
2.3.3 Determinación de las características básicas de los catalizadores....	8
2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	8
2.4.1 Sistema de reacción.....	8
2.4.2 Condiciones y procedimiento de reacción.....	9
2.4.3 Expresión de resultados.....	10
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	12
3.1.1. análisis termogravimétrico.....	12
3.1.2 Propiedades texturales de los catalizadores.....	13
3.1.3 Basicidad y fortaleza de los sitios básicos de los catalizadores.....	14
3.1.3.1 Efecto del procedimiento de preparación del MgO.....	14
3.1.3.2 Efecto de la modificación del MgO con metales alcalinos y variando la cantidad de metal.....	15
3.1.3.3 Efecto de la activación de los catalizadores.....	17
3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	18
3.2.1 Efecto del tipo de preparación del MgO.....	19
3.2.2 Efecto de la activación en la actividad de los catalizadores MgO.....	20
3.2.3 Efecto de modificación del MgO con metales alcalinos.....	21
3.2.4 Efecto de la activación en los catalizadores modificados con metales alcalinos.....	23

4. SELECTIVIDAD HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	27
5. CONCLUSIONES.....	30
BIBLIOGRAFÍA.....	31
ANEXOS.....	33

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Condiciones de reacción.....	9
Tabla 2. Características texturales de los catalizadores.....	14

## LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Esquema de reacción de transesterificación de triacetin con etanol.....	2
Figura 2. Esquema de reacción de transesterificación del triacetin con etanol asumiendo un solo paso.....	3
Figura 3. Termogramas (TGA) de los precursores $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ y algunos catalizadores.....	12
Figura 4. Características básicas del MgO preparado por diferentes métodos.....	15
Figura 5. Influencia del tipo de metal alcalino y cantidad del metal en la basicidad de los catalizadores.....	16
Figura 6. Influencia de la activación en la fortaleza y basicidad del MgO-Cial.....	17
Figura 7. Influencia de la activación en la basicidad y fortaleza del los catalizadores modificado con metales alcalinos.....	18
Figura 8. Influencia del método de preparación del MgO en el comportamiento catalítico de la transesterificación del triacetín.....	19
Figura 9. Influencia de la activación en el comportamiento catalítico de los catalizadores (MgO-Cial, MgO-P(II), MgO-N(II)).....	20
Figura 10. Influencia de la modificación con metales alcalinos del MgO-P en la actividad catalítica.....	22
Figura 11. Influencia de la activación en la actividad catalítica del MgO modificado con metales alcalinos.....	23
Figura 12. Selectividad a 60% de conversión hacia el producto principal y los productos intermedios, mostrada por los catalizadores de la serie 2 activados....	27

## LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A. Indicadores usados para determinar la basicidad y fortaleza de los sitios básicos.....	34
ANEXO B. Líneas de tendencia para determinar la constante de velocidad de reacción de los catalizadores Mgo-Cial, MgO-N(I), MgO-P(I), MgO-H(I).....	35
ANEXO C. Línea de tendencia de las curvas usadas para determinar la constante de velocidad de los catalizadores de la serie (1) activados y sin activar.....	36
ANEXO D. Influencia de la activación en la velocidad de reacción de los catalizadores (MgO-Cial, MgO-P(II), MgO-N(II)).....	37
ANEXO E. Líneas de tendencia para determinar la constante de velocidad para los catalizadores modificados con metales y activados.....	38
ANEXO F. Tabla de las constantes de velocidad de todos los catalizadores probados en reacción.....	39
ANEXO G. Selectividad al producto principal y a los intermedios. (catalizador MgO-P(III)Li(1)).....	40
ANEXO H. Selectividad al producto principal y a los intermedios. (Catalizador MgO-P(III)Li(0,5)).....	41
ANEXO I. Selectividad al producto principal y a los intermedios. (Catalizador MgO-P(V)Cs(1)).....	41
ANEXO J. Selectividad al producto principal y a los intermedios. (Catalizador MgO-P(IV)Rb(1)).....	43

## RESUMEN

**TITULO:** MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y BÁSICAS DEL MgO PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIACETÍN.\*

**LÓPEZ ROMERO JULIA EDITH\*\***

**e-mail:** julealomao@hotmail.com

**Palabras claves:** Biodiesel, transesterificación, óxido de magnesio, metales alcalinos, basicidad,

**Descripción:** Con el objetivo de determinar la influencia de las características superficiales, texturales y básicas, del MgO en reacciones de transesterificación, se prepararon diferentes muestras de MgO con diferentes características texturales y básicas. Estas características se obtuvieron: mediante tratamientos hidrotérmicos, variando algunas condiciones de preparación, modificándolo con metales alcalinos (Li, Rb y Cs) y aplicando un tratamiento de activación. Las propiedades texturales se determinaron mediante las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>. El número de sitios y su correspondiente fuerza básica se determinaron por el método de Hammett Bertolacini.

En primer lugar, los resultados muestran que el tratamiento hidrotérmico aumenta el área superficial. La actividad catalítica del MgO en la reacción de transesterificación de triacetin decrece con la introducción de Rb<sup>+1</sup>, Cs<sup>+1</sup>, Li<sup>+1</sup>, aunque las propiedades básicas aumentan como en el caso de la impregnación con Rb y Cs. La impregnación con Li disminuye las propiedades básicas. Por último el procedimiento de activación de los catalizadores aumentó sus propiedades básicas tanto el número de sitios como su fuerza, generando con esto el aumento de la actividad catalítica y el progreso de la reacción se dirige hacia la formación del producto principal.

En esta investigación se utilizaron catalizadores sólidos que reducen las etapas de separación y purificación de los productos, disminuyendo efluentes y consumo de reactivos, con el fin de crear alternativas renovables y amigables con el medio ambiente.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Directora: Ph.D. Sonia Azucena Giraldo

Co- Director Ph. D. Aristóbulo Centeno H.

## ABSTRACT

**TITLE: MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF TEXTURE AND BASIC OF THE MgO FOR TRIACETIN TRANSESTERIFICATION. □**

**Authors: LOPEZ ROMERO JULIA EDITH\*\***

**Keywords: Biodiesel, transesterification, Magnesium oxide, alkaline metals, basicity.**

**Description:** Aiming to determine the influence of superficial-textural and basic-characteristics of the MgO in transesterification reactions, MgO samples having different textural and basic characteristics were prepared. Different characteristics were obtained by either using hydrothermal treatments, changing preparation conditions, or modifying MgO with alkaline metals (Li, Rb, and Cs), and applying an activation treatment. Textural properties were determined by N<sub>2</sub> adsorption isotherms. The number of sites and their correspondent basic force were determined by the Hammett Bertolacini method.

Results show that the hydrothermal treatment increases the superficial area. The MgO catalytic activity during triacetin transesterification decreases with the introduction of Rb<sup>+1</sup>, Cs<sup>+1</sup>, Li<sup>+1</sup>, even though their basic properties increase as in Rb and Cs impregnations. The Li impregnation decreases its basic properties. Furthermore, the activation procedure of catalysts increased their basic properties—number of sites and force—causing a catalytic activity increase and directing the reaction towards the formation of its final product.

In this research were used solid catalysts that reduce the stages of separation and purification products, reducing effluent and reagent consumption, in order to create alternative renewable and environmentally friendly.

---

\*Project of degree □

\*\*Faculty of Physicochemical Engineerings, School of Chemical Engineering.

Director: Ph. D. Sonia Azucena Giraldo

Co- Director Ph. D. Aristóbulo Centeno H.

## 1. INTRODUCCIÓN

Muchas causas han hecho necesaria la realización de nuevas investigaciones orientadas a la búsqueda de combustibles alternativos, renovables y amigables con el medio ambiente; entre estas se pueden mencionar: los recursos provenientes de la energía fósil tradicional son limitados, la emisión de gases contaminantes causantes del efecto invernadero, la demanda creciente de energía.

Una de las mayores promesas en materia de exploración es la conversión de aceites vegetales (VOS) y aceites animales que en su mayor proporción contienen triglicéridos (TGS), en mezclas de ésteres alquílicos de ácidos grasos, a los que la American Society for Testing Material (ASTM) les asignó como nombre Biodiesel.

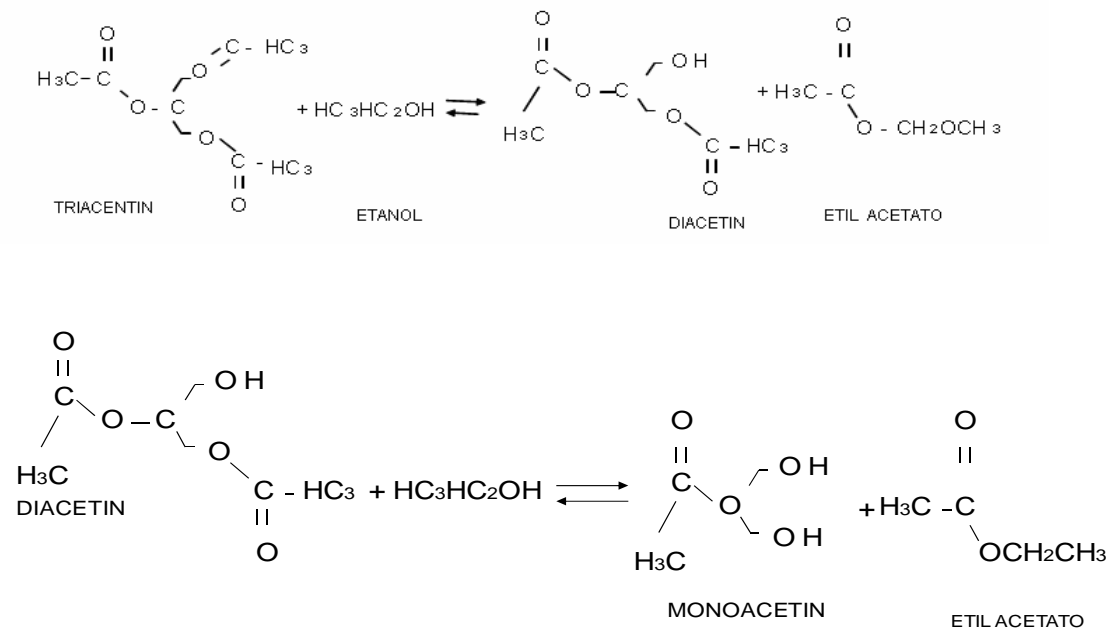
La obtención de los ésteres alquílicos se hace tradicionalmente a través de procesos que utilizan catálisis básica en un medio de reacción homogéneo. Durante estos procesos se requieren etapas de neutralización del catalizador, lavado y purificación de los productos, produciéndose efluentes contaminantes provenientes de las etapas de neutralización y lavado de las corrientes; otra desventaja de este proceso es la pérdida continua del catalizador.

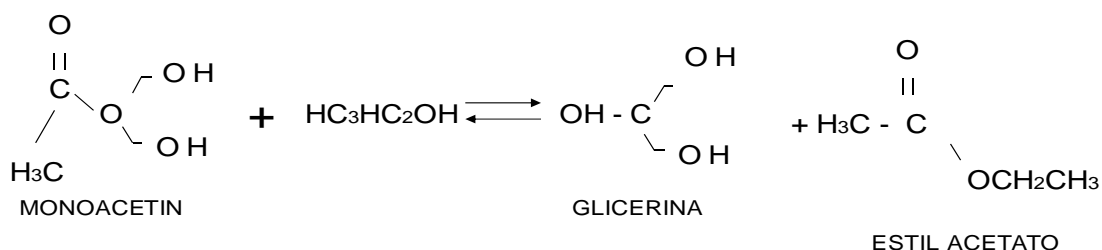
El empleo de catalizadores sólidos reduciría las etapas de separación y purificación de los productos, disminuyendo efluentes y consumo de reactivos, lo que constituye una alternativa desde el punto de vista ambiental favorable, las mejoras al proceso son evidentes puesto se disminuye el costo de producción. Desde el punto de vista económico la industria estaría interesada en tener un proceso eficiente y rentable, por tanto estos catalizadores deben tener características texturales y básicas tales que garanticen una producción

comparable con la presentada al utilizar catalizadores básicos en fase homogénea.

La reacción de transesterificación del triacetín, molécula modelo, se lleva a cabo mediante tres pasos [1]: en el primero una mol de triacetín reacciona con una mol de etanol, para producir diacetín y etil acetato; en el segundo el diacetín reacciona con otra mol de etanol para dar paso al monoacetín y al etil acetato; en el tercero el monoacetín resultante reacciona con otra mol de etanol para formar el subproducto glicerina y otra mol de etiléster; el esquema de la reacción se muestra en la Fig. 1.

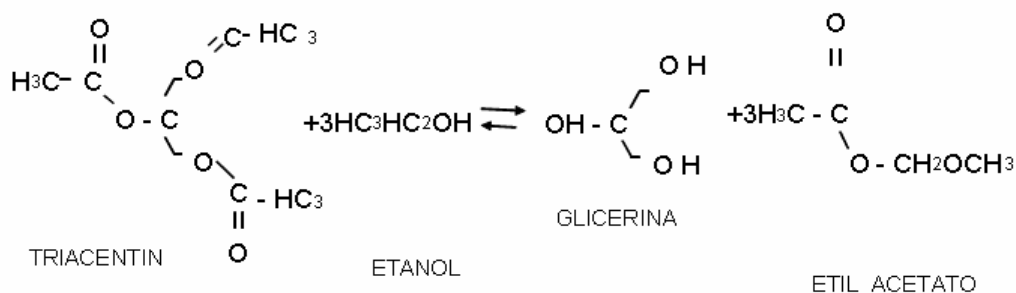
**Figura 1. Esquema de reacción de transesterificación de triacetin con etanol**





Asumiendo que la reacción se lleva en un solo paso, se puede resumir como se indica en la figura 2.

**Figura 2. Esquema de reacción de transesterificación del triacetin con etanol asumiendo un solo paso**



El objetivo general de este trabajo de grado fue determinar el efecto de diferentes tratamientos o modificaciones del MgO sobre su comportamiento catalítico en la reacción de transesterificación del triacetin con etanol. Con la adecuada fundamentación teórica se desarrollaron dos series de catalizadores; con diferentes características de superficie (texturales y básicas); en la primera se obtuvieron tres MgO, en la segunda, un MgO que se modificó con Li, Rb y Cs. Los objetivos específicos fueron determinar la influencia de las características texturales y básicas del catalizador sobre su comportamiento catalítico. Estas características se variaron: mediante tratamientos hidrotérmicos, cambiando algunas condiciones de preparación, introduciendo metales alcalinos, y mediante activación. Las características texturales se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, las características básicas mediante el método de

Hammett Bertolacini [1]. También se utilizó una análisis termogravimétrico (TGA) de las sales precursoras.

Los resultados obtenidos en este trabajo de grado demuestran el logro de los objetivos propuestos. Se determinó que las propiedades texturales y básicas del MgO influyen en la actividad catalítica. El tratamiento hidrotérmico realizado al MgO aumentó el área superficial y disminuye la basicidad del sólido, la calcinación del óxido a temperaturas superiores a 973 K disminuye tanto el área superficial como las propiedades básicas. La modificación del MgO con metales alcalinos como Rb y Cs aumentó las propiedades básicas pero disminuyeron la actividad catalítica. La modificación con Li disminuyó las propiedades texturales y básicas y por consiguiente la actividad catalítica. La activación de los catalizadores aumentó tanto el número de sitios básicos como su fuerza generando el aumento de la actividad catalítica en la reacción de transesterificación del triacetín con etanol.



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Se prepararon dos series de catalizadores con base en MgO: en la primera se prepararon tres MgO variando el método de preparación con el propósito de modificar sus propiedades texturales y superficiales, y en la segunda, se modificó el MgO con óxidos de metales alcalinos, variando el tipo de metal y su cantidad.

**2.1.1 Primera serie.** Se partió del MgO (Merck) comercial (MgO-Cial) este se sometió al siguiente tratamiento hidrotérmico descrito por Bancquart et.al [2]: 8 g de MgO se rehidrataron con 80 ml de agua destilada, seguidamente se evaporó el exceso de agua mediante rotoevaporación (100 rpm) y una temperatura entre 353 y 373 K durante 6 h aproximadamente. Luego, en un sistema de flujo con aire (Oxígenos de Colombia, pureza 4,5) de 30 ml/min, el sólido se calcinó en dos etapas: a 623 K durante 2 h y a 773 K durante 8 h. La temperatura se aumentó a razón de 2 K/min. Se prepararon dos muestras de este catalizador que se denominaron MgO-H(I) y MgO-H(II).

Se preparó otro MgO a partir del Mg(OH)<sub>2</sub> (Carlo Erba, Comercial) siguiendo el procedimiento descrito por Di Cosimo et al [3,4]: se tomaron 11 g, se calcinaron en una mufla a 873 K por 3 h, posteriormente, el material obtenido se sometió al mismo tratamiento hidrotérmico descrito anteriormente. El catalizador obtenido se denomina MgO-P. Se prepararon 5 muestras de este catalizador variando las condiciones (velocidad y temperatura) del tratamiento hidrotérmico que se distinguen por el número romano MgO-P(I-V).

De acuerdo con el método descrito por Putanov et al. [5,6], se preparó un tercer catalizador a partir de MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el cual se sintetizó agregando una solución

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2 M) a una solución de  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2,5 M) a 313 K. El precipitado se lavó y secó durante aproximadamente 12 h a una temperatura entre 353 y 370 K. El sólido obtenido se calcinó en flujo de aire (30 ml/min) a 973 K por 3 h. Se prepararon dos muestras de este catalizador que se denominaron MgO-N(I o II).

**2.1.2 Segunda serie.** Las muestras MgO-P(III-V) se modificaron con Li, Rb y Cs. En primer lugar, se prepararon dos catalizadores con 1% de Cs y de Rb mediante impregnación húmeda incipiente con soluciones acuosas de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99% de pureza),  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99% de pureza). Para el caso del catalizador con Cs, denominado MgO-P(V)Cs(1), se pusieron en contacto 4,2 g del sólido con 9 ml de solución durante 12 h, posteriormente se secó en una estufa durante 12 h a 358 K y presión atmosférica. Seguidamente, se calcinó en la mufla a 923 K durante 3 h. Para el caso del catalizador con Rb, denominado MgO-P(IV)Rb(1), se procedió de igual forma que para el caso del catalizador con Cs, excepto por el tiempo de contacto de la solución con el sólido que fue de 4 h.

También, se prepararon catalizadores a partir del MgO-P(III) con 0,5% y 1% de Li mediante impregnación húmeda a partir de una solución acuosa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Merck, 99% de pureza). La cantidad de agua en la que se disolvió el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se calculó teniendo en cuenta la solubilidad del carbonato; se utilizó una relación en volumen agua/MgO-P =10 y se dejó en contacto bajo agitación durante 12 h; luego se evaporó el agua en un rotoevaporador a (100 rpm) y 353 K durante 0,6 h, posteriormente a 358 K durante 2 h, seguidamente, este se calcinó en una mufla a 1073 K durante 3 h [7,8]. Los catalizadores resultantes se denotaron: MgO-P(III)Li(0,5) y MgO-P(III)Li(1).

## **2.2 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.**

La activación de los catalizadores se hizo con el objetivo de modificar las características básicas del catalizador. Una muestra del catalizador se colocó en un reactor de cuarzo a 973 K durante 12 h bajo un flujo de N<sub>2</sub> (Oxígenos de Colombia, grado 5,0) a 30 ml/min [9-10-11]. Luego, el catalizador se dejó enfriar y se pasó a evaluación evitando el contacto con el medio ambiente. Los catalizadores sometidos a este tratamiento se identifican con la letra A al final de su sigla.

## **2.3 CARACTERIZACIÓN.**

**2.3.1 Análisis termogravimétrico.** Se realizó análisis termogravimétrico a las sales precursoras (carbonatos), al MgO-P(I) y al MgO-Cial, con el objetivo de determinar su temperatura de descomposición. Los termogramas se realizaron en un equipo TA Instrument TGA 2050; la muestra del sólido se introdujo en una cápsula de platino y se sometió a un calentamiento desde 303 hasta 1273 K, y a una velocidad de calentamiento de 10 K/min en atmósfera de O<sub>2</sub> (Oxígenos de Colombia, grado 5,0) con un flujo de 50 ml/min.

**2.3.2 Propiedades texturales.** Las Características texturales (área superficial BET, volumen total de poros (VTP) y tamaño de poros (DP)) de los catalizadores preparados se midieron con base en las isotermas de adsorción-desorción medidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome). Se utilizó como adsorbato N<sub>2</sub> (Aga Fano, grado UAP).

El análisis se realizó a una muestra de catalizador entre 0,2 y 0,3 g; la cual, previamente, se sometió a desgasificación en vacío a 373 K durante 12 h.

**2.3.3 Determinación de las características básicas de los catalizadores.** El número y fuerza de los centros básicos de todos los catalizadores se determinó por el método Hammett-Bertolacini [11,12], el cual consiste en la valoración de la superficie con ácido benzoico en presencia de un indicador ácido-base. Se tomaron entre 0,05 y 0,15 g de catalizador y se suspendieron en benceno (Carlo Erba 99.8%), se adicionaron tres gotas de indicador. Esta suspensión se tituló con una solución acuosa de ácido benzoico (Carlo Erba 99,5%)  $5,732 \times 10^{-3}$  M, hasta observar el cambio de color del indicador en la superficie del catalizador. En el punto de viraje las concentraciones básica [B<sup>-</sup>] y ácida [BH] del indicador son iguales; entonces en la función de Hammett resulta  $H_{-} = Pka$ . Se utilizaron varios indicadores con diferentes valores de Pka para determinar la fortaleza de los sitios básicos, y los  $\mu$ mol de solución titulante usada corresponden a la cantidad de sitios básicos en el catalizador [11, 12].

Los indicadores usados para determinar la basicidad y fortaleza básica de los catalizadores se muestran en el anexo 1.

## **2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA**

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

**2.4.1 Sistema de reacción.** La reacción se llevó a cabo en un balón con tres bocas de 250 ml, en una de las bocas se adaptó un condensador (fluido de refrigeración: agua a temperatura menor que la del medio ambiente, impulsada por una bomba sumergible) para evitar pérdidas de mezcla reaccionante, también se adaptó un termopozo para constante monitoreo de la temperatura. Se uso un baño de aceite mineral para mantener la temperatura del sistema constante y una placa de calentamiento y agitación magnética. La reacción se siguió por cromatografía gaseosa.

**2.4.2 Condiciones y procedimiento de reacción.** La carga inicial del reactor estaba compuesta de: etanol anhidro (Merck 99,9% de pureza), cuya densidad es de 0,790-0,793 a 20°C, triacetin (Sigma-Aldrich, 99% pureza), tolueno (Merck, 99% de pureza) utilizado como estándar interno en el análisis cromatográfico, y catalizador. Las condiciones de reacción se determinaron con el MgO-Cial mediante reacciones preliminares teniendo en cuenta de evitar limitaciones difusionales y obtener una conversión de triacetín tal que se pudieran detectar los cambios de comportamiento de los demás catalizadores. Las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción.

Variables	Valor
Temperatura	60 °C
Presión	Atmosférica
Porcentaje de catalizador	3% del peso masa reacción
Agitación	1250 rpm
Etanol/Triacetin	10/1 (molar)
Volumen de reacción	120 ml
Cantidad de Triacetin	29.3 ml (33.92 g)
Cantidad de etanol	90.6 ml (71.63 g)
Volumen de tolueno.	2.4 ml
Tiempo de reacción	4 h.

La muestra que se tomó cuando el sistema reaccionante alcanzó la temperatura de reacción (60°C) se consideró la muestra a tiempo cero. Las muestras de la mezcla de reacción se tomaron en los tiempos dados por la siguiente serie {5, 10,15, 25, 35, 45, 60, 75, 95, 115, 145, 175 min.}, cada vez se tomaron 0,5 ml de los cuales 51 µml se diluyeron en 2-propanol hasta 1 ml. El análisis de las

muestras se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890 serie GC system con un detector FID y una columna capilar HP Innowax (3 m x 0,32 mm x 0,25 μm). Se utilizó como fase móvil He. Un μl de la muestra se inyectó en la columna. La temperatura del inyector y del detector frontal se fijaron en 255 y 260°C, respectivamente. El horno se programó para mantener una temperatura de 343 K durante 4 min, seguida de una rampa de 20 K/min hasta 513 K manteniendo esta temperatura durante 4 min. [1].

**2.4.3 Expresión de resultados.** El comportamiento de los catalizadores se expresa mediante la conversión del triacetín o la constante cinética de reacción, y la selectividad.

La constante de velocidad de reacción ( $K_{pp}$ ) se calculó suponiendo que la reacción es de primer orden con respecto al triacetín y que procede en un solo paso, ignorando las reacciones intermedias, mediante la ecuación (1).

$$\frac{\ln[Tri]_0 - \ln[Tri]_t}{W} = k_{pp} \cdot f(t/V) \quad (1)$$

Donde:  $[Tri]_0$  y  $[Tri]_t$  son las concentraciones inicial (en el tiempo  $t = 0$ ) y en un tiempo  $t$  cualquiera respectivamente,  $W$  es el peso del catalizador.

En la ecuación (1), el tiempo de reacción se corrige mediante la función  $f(t/V)$  que tiene en cuenta el cambio de volumen durante la reacción debido a la toma de las muestras [13], esta función esta dada por la ecuación (2).

$$f(t/V) = \sum_{j=1}^n \frac{t_j - t_{j-1}}{V_j} \quad (2)$$

Donde:  $t_j$  es el tiempo en el que se toma la muestra  $j$ ;  $t_{j-1}$  es el tiempo en el que se tomó la muestra inmediatamente anterior y  $V_j$  el volumen de reacción cuando se toma la muestra  $j$ .

La selectividad ( $S_i$ ) hacia uno de los productos ( $i =$  étil acetato, monoglicerido o diglicerido) se calculó a isoconversión mediante la ecuación (3):

$$S_i = \frac{C_i}{C_{ETIL} + C_{MONO} + C_{DIA}} \quad (3)$$

Donde,  $C_{ETIL}$ ;  $C_{MONO}$  y  $C_{DIA}$  son las concentraciones de: etil acetato, monoglicerido y diglicerido respectivamente.

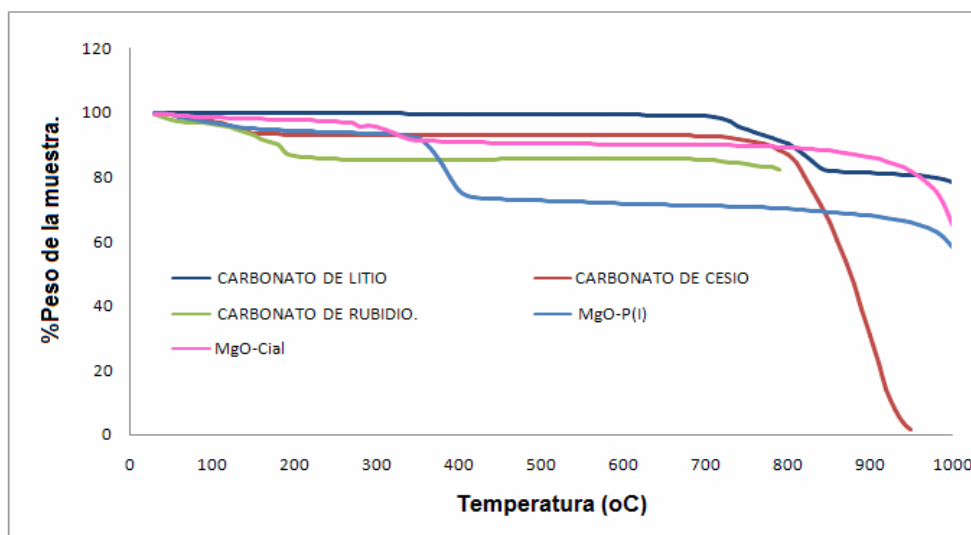
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

**3.1.1. análisis termogravimétrico.** En la Fig. 3 se muestran los termogramas, de las sales precursoras  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , utilizadas para la preparación de los catalizadores, y de los catalizadores  $\text{MgO-P(I)}$  y  $\text{MgO-Cial}$ . En la Figura se observa que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es estable hasta una temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , se evidencia una pérdida de su peso pequeña entre  $700$  y  $900^\circ\text{C}$ . El catalizador  $\text{MgO-Cial}$  presenta una baja pérdida de peso entre  $200$ - $300^\circ\text{C}$  y el  $\text{MgO-P(I)}$  perdió peso entre  $300$ - $500^\circ\text{C}$ .

Los catalizadores impregnados con las soluciones de carbonatos se calcinaron a temperaturas entre  $600$ - $800^\circ\text{C}$ , los carbonatos no presentaron descomposición completa en este rango de temperatura, por lo tanto es posible que en la estructura del catalizador haya presencia de carbonatos.

Figura 3. Termogramas (TGA) de los precursores  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  y algunos catalizadores



**3.1.2 Propiedades texturales de los catalizadores.** En la Tabla 2 se muestran las características texturales de todos los catalizadores preparados. En esta Tabla se observa que los catalizadores MgO-H(I) y MgO-H(II), obtenidos después del tratamiento hidrotérmico de MgO-Cial tienen un área superficial grande y el tamaño de los poros varía de acuerdo con el área obtenida. Las cinco muestras correspondientes a MgO-P(I-V) presentan características texturales variadas:  $A_{\text{BET}}$  entre 54 y 170 m<sup>2</sup>/g,  $V_p$  entre 0,2 y 0,5 cm<sup>3</sup>/g y  $D_p$  entre 62 y 136 Å, demostrando así que estas son muy sensibles a las condiciones de secado durante el tratamiento hidrotérmico. Se obtiene mayor  $A_{\text{BET}}$  cuando el secado se realiza de manera lenta y a baja temperatura.

Los catalizadores MgO-P(III)Li(1), MgO-P(III)Li(0,5) calcinados a 1073 K presentaron una disminución en el área superficial y en el tamaño de los poros, comparados con el  $A_{\text{BET}}$  de su precursor (MgO-P(III)). Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Tanabe et al. [12]. Estos investigadores comprobaron que catalizadores sometidos a temperaturas superiores a 873 K el  $A_{\text{BET}}$  del catalizador disminuía considerablemente. Esto puede ser debido a las migraciones superficiales de los iones O<sup>2-</sup>, y al aumento del tamaño de los cristales, fenómeno estudiado por Ito, Tomoyasu et la. [9].

**Tabla 2. Características texturales de los catalizadores**

CATALIZADOR*	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ ( $\text{Å}$ )
Mg(OH) <sub>2</sub>	2,45	0,014	114,03
MgO-Cial.	21,49	0,074	68,72
MgO-H(I)	110,83	0,59	106,91
MgO-H(II)	120,97	0,39	62,70
MgO-N(I).	48,01	0,34	140,36
MgO-N(II).	37,33	0,27	138,20
MgO-P(I)	65,56	0,22	135,69
MgO-P(II)	91,03	0,33	73,33
MgO-P(III)	54,33	0,30	111,30
MgO-P(IV)	106,16	0,20	106,70
MgO-P(V)	169,93	0,53	62,30
MgO-P(V)Cs(1)	94,88	0,412	81,46
MgO-P(IV)Rb(1)	61,99	0,22	67,84
MgO-P(III)Li(0,5)	4,94	0,02	65,16
MgO-P(III)Li(1)	3,24	0,01	83,59

\*C; H; N y P: indican diferente método de preparación del MgO. El número entre paréntesis indica: romano, muestra y arábigo, % en peso del metal correspondiente.

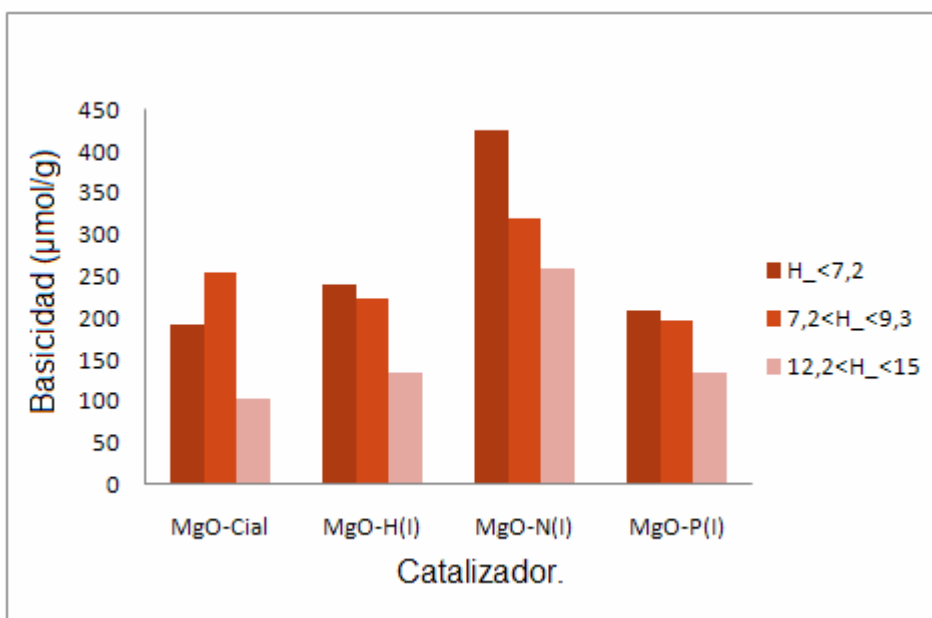
Otro factor que pudo contribuir a la mayor disminución en el  $A_{\text{BET}}$  del catalizador con Li comparado con los que tienen Rb o Cs es el método de incorporación del metal al MgO utilizado (impregnación húmeda, impregnación seca). El volumen de agua agregado hidrata la estructura del óxido y la velocidad de secado del sólido puede causar fisuras o rompimiento de los poros.

### 3.1.3 Basicidad y fortaleza de los sitios básicos de los catalizadores.

**3.1.3.1 Efecto del procedimiento de preparación del MgO.** En la Fig. 4 se presentan las características básicas, de los cuatro MgO obtenidos por diferentes métodos de preparación. En esta figura se observa que el catalizador MgO-N(I) es el que tiene mayor cantidad de sitios básicos en los tres intervalos de fuerza básica medidos. La explicación a este comportamiento es la forma de preparación del catalizador que incluye los precursores, el secado y calcinación del mismo. Este catalizador preparado a partir de precursores orgánicos muestra mayor carga básica, por tanto su estructura debe tener mayor cantidad de  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ , ubicado en

los defectos, la calcinación de este a 973 K aumenta el número de sitios, debido a la vibración y estiramiento de los enlaces Mg—O, generando que las cargas del oxígeno se concentren a su alrededor adquirido mayor electronegatividad y poder de electrodonación lo cual se traduce en el aumento de la basicidad y fuerza básica del sólido.

Figura 4. Características básicas del MgO preparado por diferentes métodos.

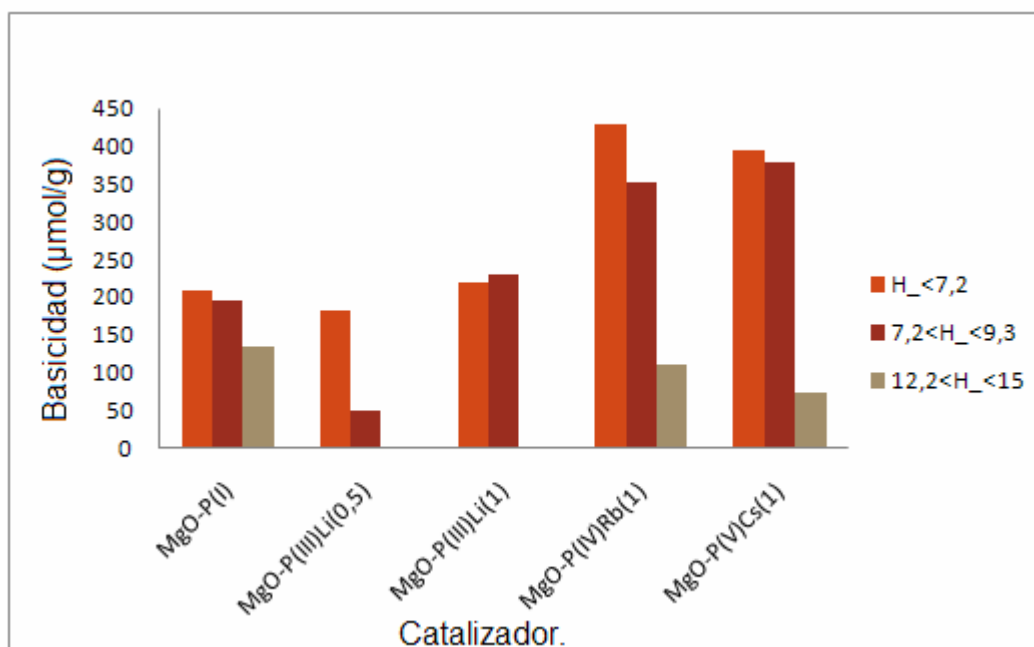


**3.1.3.2 Efecto de la modificación del MgO con metales alcalinos y variando la cantidad de metal.** En la Fig. 5 se muestra la basicidad de los catalizadores correspondientes a los de la serie 2.

En la Fig. 5 se observa que tanto el Rb como el Cs impregnados sobre el MgO aumentan el número de sitios básicos con fortaleza  $H_<7,2$  y  $7,2<H_<9,3$  y disminuyen los sitios  $12,2<H_<15$ . También se observa que la cantidad de Li varía las características básicas del catalizador, al aumentar el Li desde 0,5 a 1%, la cantidad de sitios con fuerza básica entre 7,2 y 9,3 aumenta considerablemente.

El aumento en el número de sitios básicos y la fortaleza de los catalizadores con Cs y Rb se puede atribuir a la reorganización de la estructura generada por el tamaño atómico de los metales, para estos casos el  $\text{Rb}^{+1}$  y el  $\text{Cs}^{+1}$  tienen un radio mayor al del  $\text{Mg}^{2+}$ , la reorganización causa descompensación de cargas parciales del  $\text{O}^{2-}$  quien adquiere mayor posibilidad de electrodonación, característica de los sitios básicos de la estructura de los óxidos después de la modificación con este tipo de metales [3].

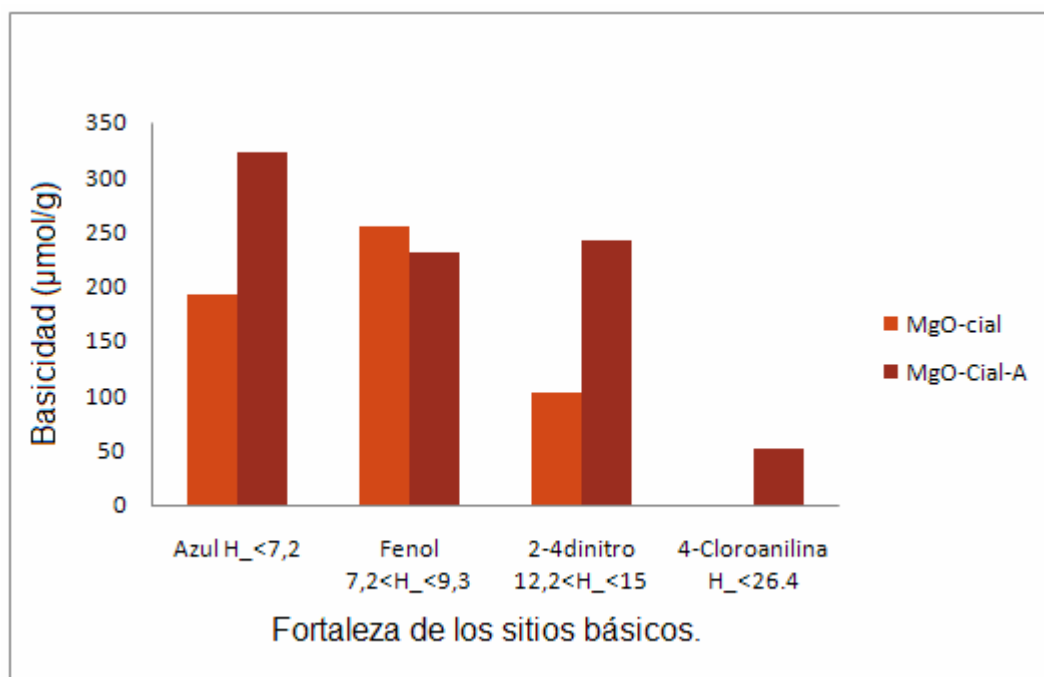
Figura 5. Influencia del tipo de metal alcalino y cantidad del metal en la basicidad de los catalizadores.



La disminución en las propiedades básicas MgO-P(III)Li(0,5) y las diferencias en la basicidad con el MgO-P(III)Li(1) se puede explicar teniendo en cuenta dos factores: La temperatura de calcinación ( $800^{\circ}\text{C}$ ) disminuye la basicidad debido a la migración de los átomos  $\text{O}^{2-}$  y al aumento del tamaño de los cristales; la cantidad de litio impregnada aumenta el número de sitios básicos de la misma fuerza puesto que es posible que en la estructura se distribuya más cantidad de átomos de litio en los intersticios formando redes de enlaces con el  $\text{O}^{2-}$  siendo menos probable su migración y aglomeración de los cristales.

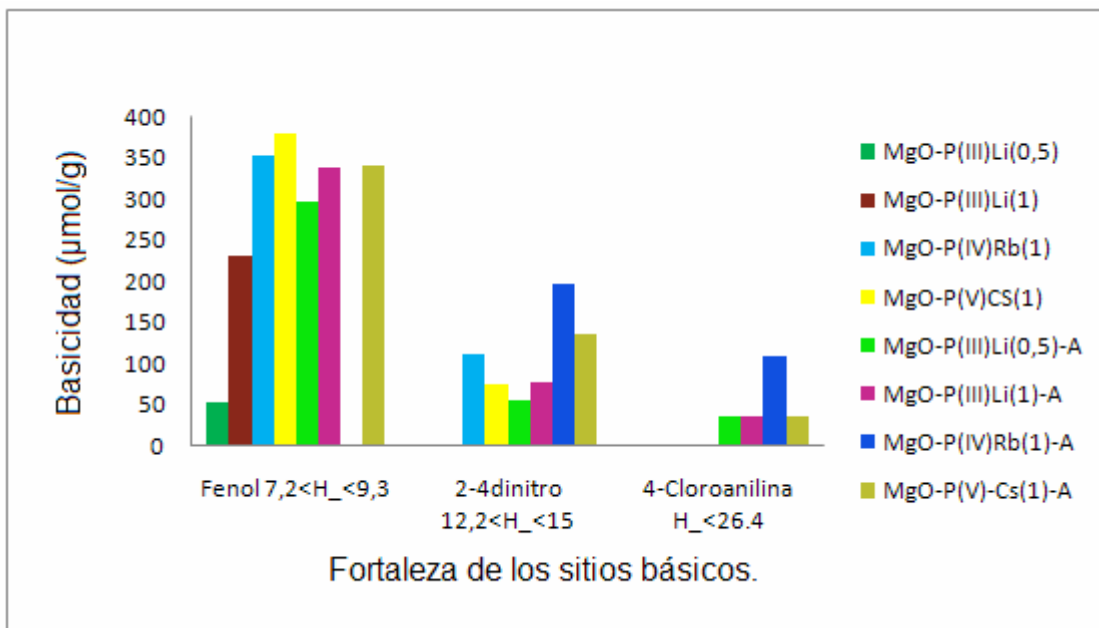
**3.1.3.3 Efecto de la activación de los catalizadores.** En la Fig. 6 se presenta el efecto de la activación sobre el MgO-Cial. En la Fig. 7 se presenta el efecto de la activación sobre los catalizadores modificados con Li, Rb y Cs.

**Figura 6.** Influencia de la activación en la fortaleza y basicidad del MgO-Cial.



En estas figuras se observa claramente que la activación del catalizador aumenta tanto el número de sitios básicos, como la fortaleza básica de estos, reflejado con la aparición de sitios de mayor fuerza  $H_<26,4$  y el aumento de los de menor fuerza  $H_<7,2$ ,  $7,2<H_<9,3$  y  $12,2<H_<15$ , que se puede dar por la remoción superficial del  $CO_2$  y los demás contaminantes que desactivan el MgO.

Figura 7. Influencia de la activación en la basicidad y fortaleza de los catalizadores modificados con metales alcalinos



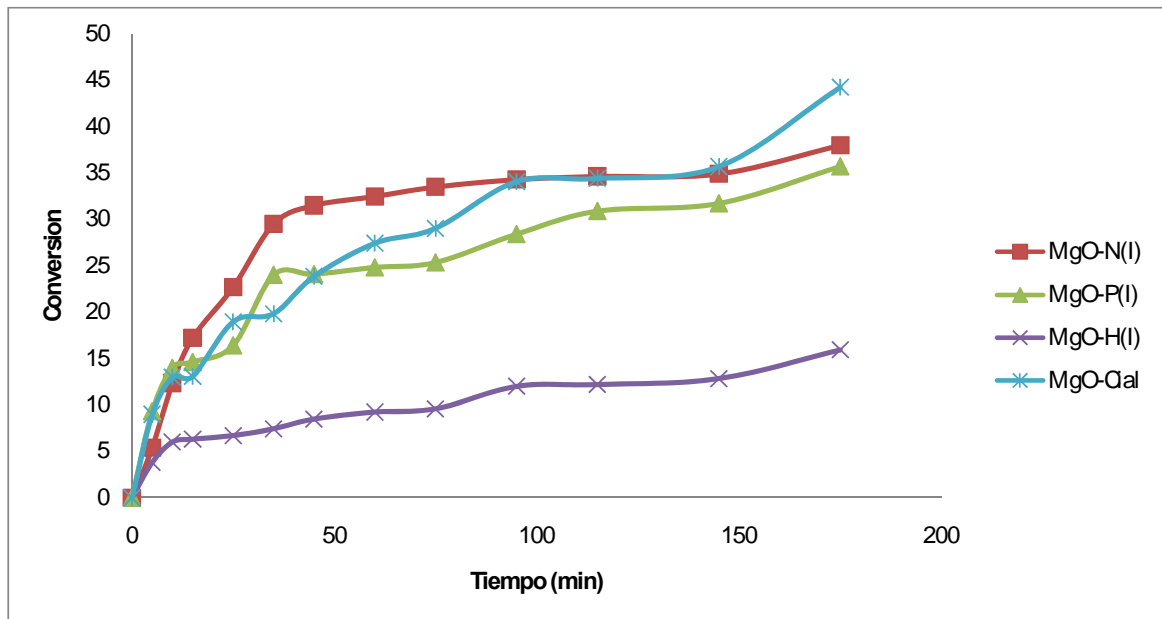
Adicionalmente en la Fig.7 se observa que los catalizadores MgO-P(V)Cs(1) y MgO-P(IV)Rb(1) tienen sitios más fuertes y en mayor cantidad, que los catalizadores (MgO-P(III)Li(0,5), MgO-P(III)Li(1)), cuando se activaron estos catalizadores el MgO-P(IV)Rb(1)-A presentó sitios 12,2 < H\_ < 15, H\_ < 26,4 en mayor cantidad, mientras que los catalizadores (MgO-P(III)Li(0,5)-A, MgO-P(III)Li(0,5)-A) aumentaron casi en el doble la carga básica de los sitios (7,2 < H\_ < 9,3), el MgO-P(V)Cs(1)-A disminuyó la carga de sitios 7,2 < H\_ < 9,3 mientras que aumentó los de 12,2 < H\_ < 15.

### 3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.

Los resultados de la actividad catalítica se presentan por grupos de reacciones con el fin de analizar el efecto de: el método de preparación, la presencia y contenido de metales alcalinos (Li, Cs y Rb) y la activación de los catalizadores preparados.

**3.2.1 Efecto del tipo de preparación del MgO.** Muestras de los diferentes MgO preparados (Serie 1) se ensayaron en la transesterificación del triacetín. En la Fig.8 se presentan los resultados de esta evaluación.

**Figura 8. Influencia del método de preparación del MgO en el comportamiento catalítico de la transesterificación del triacetín**



En esta figura se observa que el MgO-Cial presenta mayor conversión después de tres horas de reacción, el MgO-P(I), MgO-N(I) exhibieron una conversión cercana al anterior, mientras que el MgO-H(I) presenta la actividad catalítica más baja. El MgO-P(I) presentaba mayor área superficial que el MgO-N(I) (ver Tabla 2), conseguida por el procedimiento hidratación que fue aplicado, también este tratamiento fue realizado al MgO-H(I) quien presentó la menor actividad. Se puede decir, que en este caso, hay otras características, diferentes a las texturales que determinan el comportamiento catalítico.

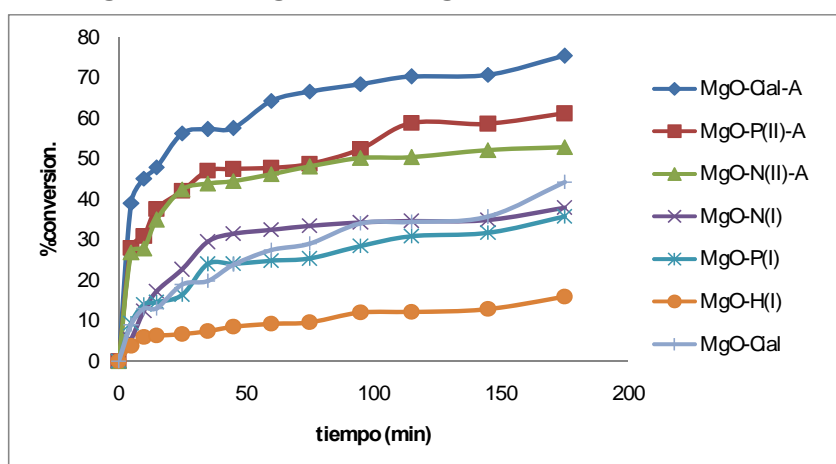
En la Fig. 8, también se observa que el MgO-N(I) muestra la mayor actividad en los primeros 35 min., comparado con el MgO-Cial que presentó una mayor

conversión a las 3 h de reacción. En la figura del anexo B se puede apreciar con detalle lo anteriormente mencionado.

En general el comportamiento catalítico se debe a las características texturales y químicas de los catalizadores. El MgO-N(I) que presenta la mayor actividad catalítica, se puede explicar por la mayor cantidad de sitios básicos (ver Fig., 4) y un radio de poros más grande que los demás catalizadores permitiendo con esto la entrada y el desplazamiento de la moléculas (ver Tabla 2). La actividad catalítica baja exhibida por MgO-H(I) puede ser debida a la disminución en el diámetro de los poros. Con este catalizador se esperaba una mayor actividad como lo describe la literatura [2], puesto que el área superficial disponible para la reacción aumentó. Posiblemente una de las causas de esta disminución sea que la distribución de los sitios básicos disponibles para la reacción disminuyó.

**3.2.2 Efecto de la activación en la actividad de los catalizadores MgO.** En la Fig. 9 se presenta la actividad catalítica de los catalizadores activados de la primera serie.

Figura 9. Influencia de la activación en el comportamiento catalítico de los catalizadores (MgO-Cial, MgO-P(II), MgO-N(II)).



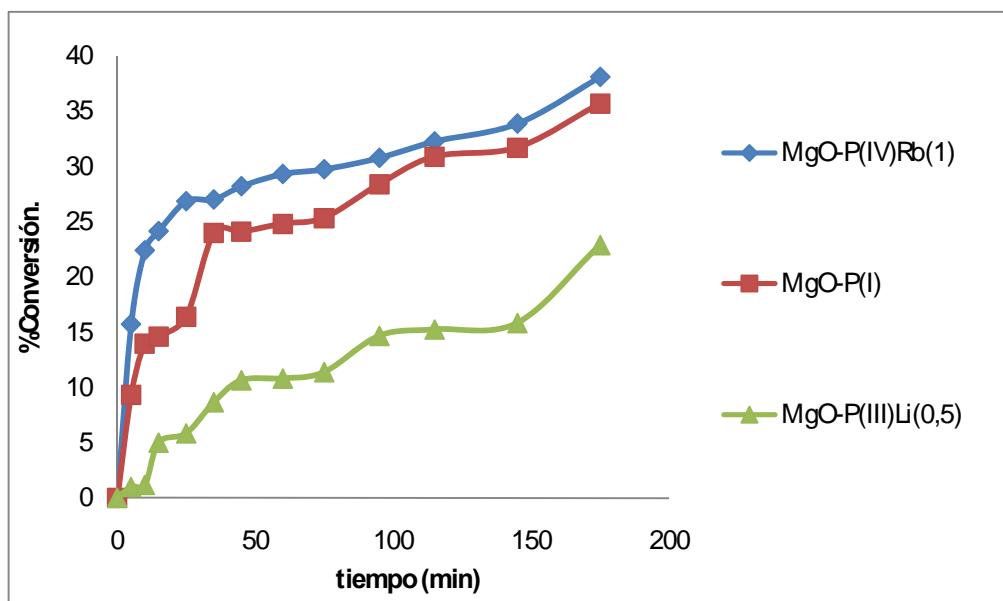
En esta figura se observa que al activar los catalizadores, (MgO-Cial-A, MgO-P(II)-A, MgO-N(II)-A) la conversión del triacetín aumentó al comienzo de la reacción; esta actividad es el doble, comparada con la de estos mismos catalizadores sin activar. Es de notar que, en este conjunto de catalizadores, el MgO-Cial-A presentó la mejor actividad catalítica.

El comportamiento mostrado por las diferentes muestras de MgO después de la activación se puede atribuir a que en la estructura del MgO aumenta la presencia de los sitios activos  $Mg^{2+}O^{2-}$ , ubicado en los defectos de coordinación tres (con tres electrones ubicados en el plano) y de coordinación cuatro (con dos electrones ubicados en el plano). A una misma temperatura de activación se detecta sobre la superficie, sitios básicos con estado similar de coordinación, puesto que se debe conservar la neutralidad de la superficie, la deshidroxilación de la superficie y la tendencia de la estructura a organizarse. Observando los datos de basicidad mostrados en la Fig. 7, se indica que para los catalizadores activados el número de sitios básicos con fuerza básica similar aumentaron ( $7,2 < H_+ < 9,3$ ) y aparecieron unos con fuerza básica mayor ( $12,2 < H_+ < 18,2$ ). Con este comportamiento se confirma que el efecto de la activación en los catalizadores es aumentar tanto el número como la fuerza básica de los sitios activos y por consiguiente su actividad.

El comportamiento de paralelidad de las curvas y líneas de velocidad de reacción se deben a que con el procedimiento de activación aparecen sitios de mayor fuerza ( $12,2 < H_+ < 18,2$ ) y aumentan los sitios básicos de una misma fortaleza ( $7,2 < H_+ < 9,3$ ) como se menciona anteriormente. En los anexos CyD las velocidades de reacción y las curvas de que describen la cinética en los primeros 35 min de reacción.

**3.2.3 Efecto de modificación del MgO con metales alcalinos.** En la Fig.10 se presentan los resultados de la evaluación de los catalizadores modificados con Li y Rb sin activar.

Figura 10. Influencia de la modificación con metales alcalinos del MgO-P en la actividad catalítica.

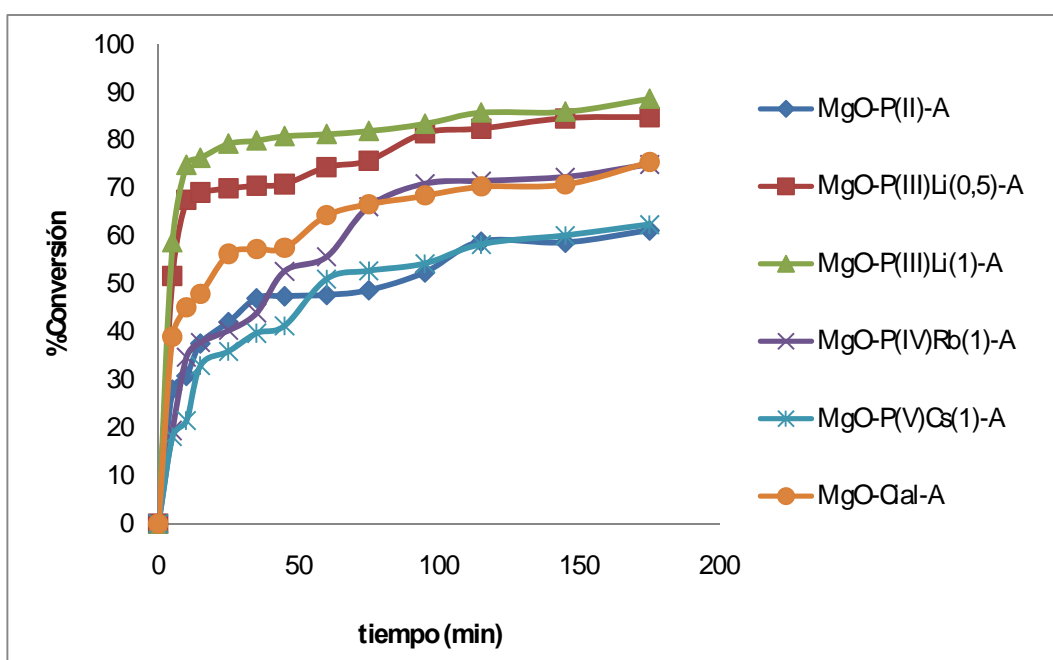


La figura 10 muestra que la modificación con metales alcalinos no mejora la actividad catalítica del MgO, algunos de los factores que influyeron en este comportamiento son la impregnación húmeda con carbonatos, la calcinación a altas temperaturas que genera en la estructura del MgO migración de los iones  $O^{2-}$ , a causa de que el agua en los poros provenientes de los tratamientos anteriores empezó a hacer un ciclo de adsorción –desorción, aumentando el tamaño de los cristales, provocando con este comportamiento la disminución del área superficial y el tamaño de los poros. Lo anterior se observa en los resultados BET (ver Tabla 2), donde el área superficial de los óxidos calcinados por encima de una temperatura de 873 K como MgO-P(III)Li(1), MgO-P(III)-Li(0,5) fue afectada. Otro factor es la basicidad, en el caso del MgO-P(III)Li(0,5) disminuyó en comparación con el MgO-P(I); en cuanto al MgO-P(IV)Rb(1) la inestabilidad de los sitios básicos en la estructura del MgO generado por la reorganización de las cargas o la presencia de átomos de rubidio en la superficie debido a que su tamaño atómico impidió la entrada de este a los intersticios de la red, pudo haberse ocasionado la lixiviación del metal en el transcurso de la reacción. Puesto que su

comportamiento es contradictorio, debería exhibir mejor actividad catalítica por tener mayor basicidad que los otros catalizadores (ver figura 7).

**3.2.4 Efecto de la activación en los catalizadores modificados con metales alcalinos.** En la Fig. 11 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores, pertenecientes a la serie 2 sometidos al tratamiento de activación.

Figura 11. Influencia de la activación en la actividad catalítica del MgO modificado con metales alcalinos.



En esta figura se observan algunos fenómenos interesantes:

- La activación de los catalizadores mejora la actividad catalítica.
- La cantidad de metal impregnado no genera cambios significativos en la conversión y por tanto en la velocidad de reacción; el MgO-P(III)Li(1)-A en comparación con el (MgO-P(III)Li(0,5)-A) con menos cantidad de metal, presentó la misma actividad catalítica.
- El MgO-Cial-A presentó mejor actividad que MgO-P(II)-A, MgO-P(V)Cs(1)-A MgO-P(IV)Rb(1)-A.
- La acelerada actividad exhibida durante la primera hora de reacción.

- Las curvas de conversión vs. Tiempo después de dos horas de reacción presentan cambios de pendiente haciéndose paralelas al eje horizontal, esto significa que la conversión empieza a ser constante debido a la posible desactivación del catalizador.

La activación de los catalizadores aumentó la basicidad y generó sitios de mayor fuerza ( $P_{ka} = -H$ ), (Ver Figs. 6 y 7), según la literatura [9] se debe a la ubicación de los sitios básicos con la siguiente estructura básica común:  $O_{Lc}^{2-} \text{--} Mg_{Lc}^{2+}$ , en los defectos de coordinación 3 y coordinación 4, en los cuales se encuentran electrones atrapados por el potencial de Madelung, en las cavidades superficiales del MgO; cuando se activa a una temperatura dada, los sitios básicos tienen una misma estructura y se ubican en un defecto determinado de la red cristalina, generando un tipo de sitio. La temperatura de activación fue 923 K, según la literatura científica [9] los sitios generados en mayor cantidad son de fuerza básica baja, mientras los de fuerza mayor aparecen en menor cantidad, si se observan los datos experimentales (ver Figs. 6 y 7) este es el fenómeno presentado que contribuye a una excelente actividad catalítica.

Los catalizadores MgO-P(III)Li(1)-A, MgO-P(III)Li(0,5)-A, presentan un comportamiento diferente, tienen un área superficial baja y un tamaño de poros pequeño que no permitiría la entrada a la molécula debido a su tamaño como se muestra en la Tabla 2, según la literatura [9] la activación contrapone el efecto de aglomeración generado por la calcinación a altas temperaturas, por tanto se puede estar presentando una regeneración y ordenación de la superficie que permita el contacto de las moléculas con los sitios básicos. La basicidad que poseían estos catalizadores antes de la activación era baja en comparación con los demás catalizadores de la serie 2 (ver Figs. 6 y 7), conservando coherencia con lo señalado en la literatura, donde se expone que el átomo de Li genera sobre cualquier estructura, la presencia de cationes débilmente electronegativos, desfavoreciendo la reacción [2,3] (ver figura 11). Cuando estos catalizadores

fueron activados los sitios básicos de fuerza baja  $7,2 < H_{\text{b}} < 9,3$  aumentaron (ver Figs.6 y 7), así mismo aparecieron los de mayor fortaleza básica en pequeñas cantidades, esta de acuerdo con lo citado en la literatura, hasta el punto donde se aumentaron los sitios básicos debido a que la superficie del catalizador esta compuesta por sitios básicos  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ ; al impregnar el metal la superficie es mixta, con sitios básicos donde hay presencia del ion  $\text{Li}^+$  alterando las propiedades ácido-base de la superficie, puesto que este compensa las cargas negativas del oxígeno, generando un sitio ácido-base. La activación reorganiza la estructura ubicando los sitios  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  en los defectos de coordinación 3, el átomo de litio se coloca en uno de los electrones atrapados por el potencial de Madelung, quedando encapsulado debido a la fuerte atracción electronegativa de las cargas, además su tamaño atómico permitió con más facilidad entrar a los poros aumentando la basicidad y fortaleza. Lo que condujo a concluir que la reacción se está dando en la superficie, en sitios con fuerza básica  $7,2 < H_{\text{b}} < 9,3$ .

La desactivación del catalizador puede ocurrir según lo estudiado por LIU, Yijun et al [14], por la presencia de grupos OH en los compuestos intermedios y subproducto (glicerina); estos grupos son atraídos por fuerzas electroestáticas de los sitios básicos generados por la activación, la molécula se ubica en el sitio disminuyendo el espacio para la posible entrada del etanol y desactivandolo totalmente. Los sitios generados por la activación, según la literatura[9] son altamente activos para la descomposición de  $\text{CO}_2$  y la adsorción de  $\text{H}_2$ , la presencia de las moléculas mencionadas en el aire (atmósfera de reacción) es otro factor contribuyente en la desactivación del catalizador.

En el anexo E se muestra una figura con las curvas realizadas para el cálculo de las constantes de velocidad, así como una representación gráfica de la velocidad de reacción de estas, donde se puede observar que la activación aumenta la pendiente, pero mantiene la paralelidad de las rectas, que es una confirmación de

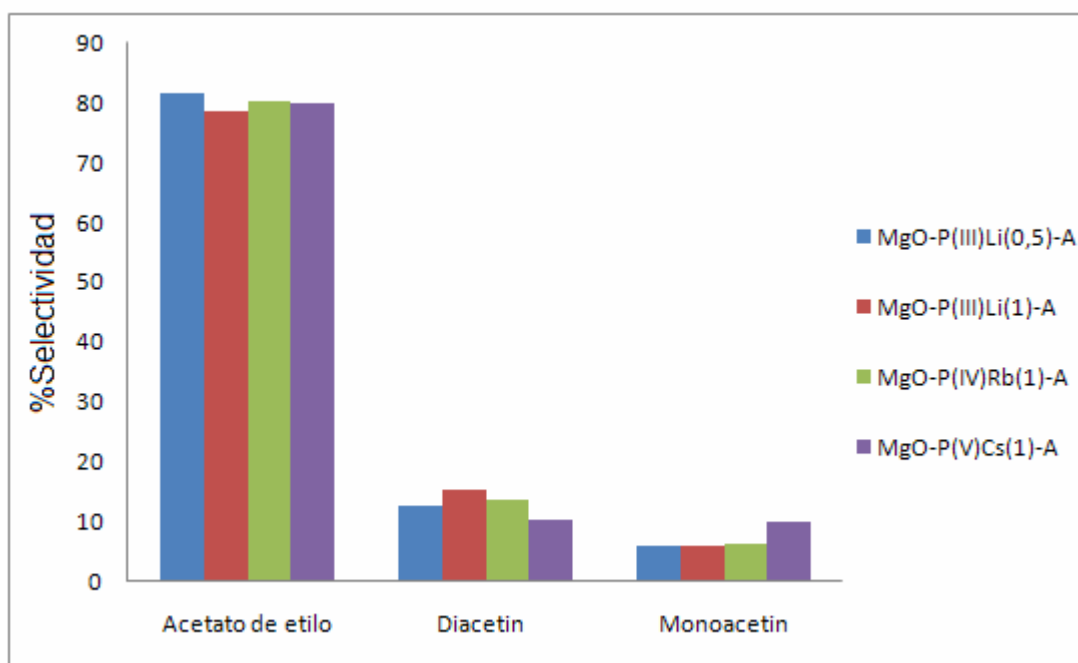
que la activación aumenta la presencia de sitios básicos de la misma fuerza, pero en diferente cantidad (ver Fig. 7).

En general se puede decir que la activación aumenta la velocidad inicial de reacción, lo que puede ser demostrado por el incremento en la constante de velocidad, vista en la tabla del anexo F donde se evidencian las diversas constantes halladas.

#### 4. SELECTIVIDAD HACIA LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

La Fig. 12 presenta los resultados de la selectividad hacia los productos de reacción (acetato de etilo, diglicerido y monoglicerido) a isoconversión (60%), con los catalizadores de la serie 2 después de ser activados.

Figura 12. Selectividad a 60% de conversión hacia el producto principal y los productos intermedios, mostrada por los catalizadores de la serie 2 activados.



En general la conversión se orientó hacia el producto principal etil acetato (etil ester), los 4 catalizadores activados prácticamente presentan la misma selectividad al producto principal (80%) y alrededor de un 12% al diglicerido y un 8% al monoglicerido. No se observan diferencias apreciables con el tipo de metal alcalino (Li,Rb, Cs), y el contenido de Li de 0,5 a 1% disminuye levemente la selectividad al acetato y aumenta en la misma proporción al diglicerido, se debe resaltar que los catalizadores MgO-P(III)Li(0,5)-A y MgO-P(III)Li(1)-A presentaron esta conversión en los primeros minutos de reacción, mientras MgO-P(V)Cs(1)-A

y MgO-P(IV)Rb(1)-A evidenciaron este comportamiento después de las dos horas de reacción.

La selectividad a los diferentes productos se pudo haber presentado por el tipo de sitio básico dado en la superficie, permitiendo la formación de productos intermedios, después del ataque nucleofílico (donde se forma la molécula diglicerido) el sitio atrae hacia la superficie esta molécula dando mayor posibilidad a un ataque por parte del ión etóxido en otros de sus grupos funcionales (C=O), para dar paso al monoglicerido.

Esto se relaciona con los datos experimentales de la Fig. 7 que muestran que el MgO-P(V)Cs(1)-A disminuyó el número de sitios básicos  $7,2 < H_{\text{b}} < 9,3$  y aumentó los de fortaleza básica  $12,2 < H_{\text{b}} < 15,0$  y  $H_{\text{b}} < 26,4$ ; igualmente en el MgO-P(IV)Rb(1)-A se presentó un incremento en el número de sitios básicos con fortaleza  $12,2 < H_{\text{b}} < 15,0$  y  $H_{\text{b}} < 26,4$ ; estos sitios de mayor fuerza son los que posiblemente actúan (como se menciona en el párrafo anterior), los cuales dirigen la reacción hacia la formación de productos intermedios; arrojando datos de selectividad mayores para estos.

Nótese que en la Fig.7 los catalizadores modificados con Li y activados (MgO-P(III)Li(0,5)-A y MgO-P(III)Li(1)-A) incrementaron el número de sitios con fortaleza  $7,2 < H_{\text{b}} < 9,3$  y la presencia de una gran cantidad de estos en la superficie dirigió la reacción de la siguiente manera: la molécula del triacetin se transformó en diacetin; un grupo OH entró a formar parte de su estructura y por tanto esa rama de la molécula se volvió polar, lo que hizo menos probable que el etóxido atacara los otros enlaces carbonilos del diacetin, debido a que los sitios de fuerza  $7,2 < H_{\text{b}} < 9,3$  no atraen hacia la superficie esta molécula, entonces el etóxido atacó a un enlace carbonilo de la molécula de triacetin y debido a que por cada molécula de triacetin descompuesta a productos intermedios, se forma una molécula de etil

acetato, la selectividad de la reacción se dió hacia este, confirmando lo mostrado por los catalizadores (MgO-P-Li(0,5)-A y MgO-P-Li(1)-A).

En los anexos F,G , H y I, se muestra la selectividad de cada catalizador hacia los diferentes productos, en función de la conversión durante la reacción.

## 5. CONCLUSIONES

- ✓ Durante las pruebas preliminares para conseguir las condiciones de reacción se evidenció que la proporción etanol/triacetín es una de las variables que afecta significativamente la reacción de transesterificación de triglicéridos con etanol, debido a que el exceso de etanol aumenta la velocidad de reacción.
- ✓ El óxido de Magnesio (MgO) funciona como catalizador en la reacción de transesterificación de triacetín con etanol.
- ✓ Los tratamientos hidrotérmicos aplicados al MgO-cial aumentan el área superficial, disminuyen la fortaleza básica. Estos catalizadores muestran una baja actividad catalítica, lo que indica que no es recomendable aplicar este procedimiento.
- ✓ La modificación del MgO-P con metales alcalinos (Cs) y (Rb) por impregnación húmeda incipiente, aumenta la basicidad, sin embargo no se incrementa la actividad catalítica en la reacción de transesterificación.
- ✓ La activación (tratamiento con N<sub>2</sub> a 973 K) incrementa las propiedades básicas tanto en el número de sitios como su fuerza básica. aumentando la actividad catalítica, específicamente por la presencia de una gran cantidad de sitios básicos de fuerza baja  $7,2 < H_{\text{L}} < 9,3$  que favorecen la reacción de transesterificación de triacetín con etanol.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **LÓPEZ, Dora. E; JAMES, G; GOODWIN, Jr ; BRUCE, David A; LOTERO, Edgar.** Appl. Catal A: General 295(2005) 97-105.
2. **BANCQUART Sebastian; VANHOVE, Céline; YANNICK, Poulloux; BARRAULT, Joël.** Appl. Catal A: General: 218(2001) 1-11.
3. **Di COSIMO, J.I; DIEZ, V.K; APESTEGUIA, C.R.** J. Catal 178 (1998) 449-510.
4. **DI COSIMO, J.I; DÍEZ V.K; Apesteuguía C.R.** Appl. Catal A: General 137(1996) 149-166.
5. **PUTANOV Paula; KIS, Erne; BOSKOVIC, Goran.** Appl. Catal. 73 (1991) 17-26.
6. **CORMA, A; IBORRA S; MIQUEL S; PRIMO, J. J.** Catal. 173(1998)315-312(1998).
7. **ARAMENDIA, María A; BORAU, Victoriano; JIMÉNES, César; MARINAS, José M; RUIZ, José R., URBANO, Francisco J.** Appl. Catal A: General 244(2003) 207-215.
8. **KUROKAWA, Hideki; KATO, Tatsuro; KUWUABARA, Tetsuo; UEDA, Wataru; MORO-OKA, Yoshihiko; I KAWA, Tsuneo;** J. Catal. 126(1990) 208-218.
9. **ITO, TOMOYASU; KURAMOTO, M; YOSHIOKA, M; TOKUDA, Taneki.** J. Phys. Chem. 87 (1983) 4411-4416.
10. **RADIVOJEVIC, D; SESHAN, K; LEFFERTS, L.** Appl. Catal A: General 301(2006) 51-58.
11. **BERANEK, L; BLOCK, J.H; BURCH, R; DELMON, B; GRAVELLE, P.C; MCKEE, C.S; PAJARES J.A., TAMARU, J.C., VEDRINE J.C.** International Union Of Pure And Applied Chemistry Physical: Manual De Metodos Y Procedimientos Para Caracterización De Catalizadores

**12. TANABE, koso; YAMAGUCHI, Tsutomo; TAKESHITA, Tsuneichi.** J. Res .Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., Vol.16, N<sub>o</sub> 1.pp.425 to 447 (1968).

**13. TANABE, Koso; MISONO, Makoto; ONO, Yoshio; HATTORI, Hideshi.** New Solid Acid and Bases: Their Catalytic Properties. Japan: Elsevier, 1989.

**14. GEVERT, B.S; OTTERSTEDT, J-E; MASSOTH.** Appl Catal., 31(1987) 119-131.

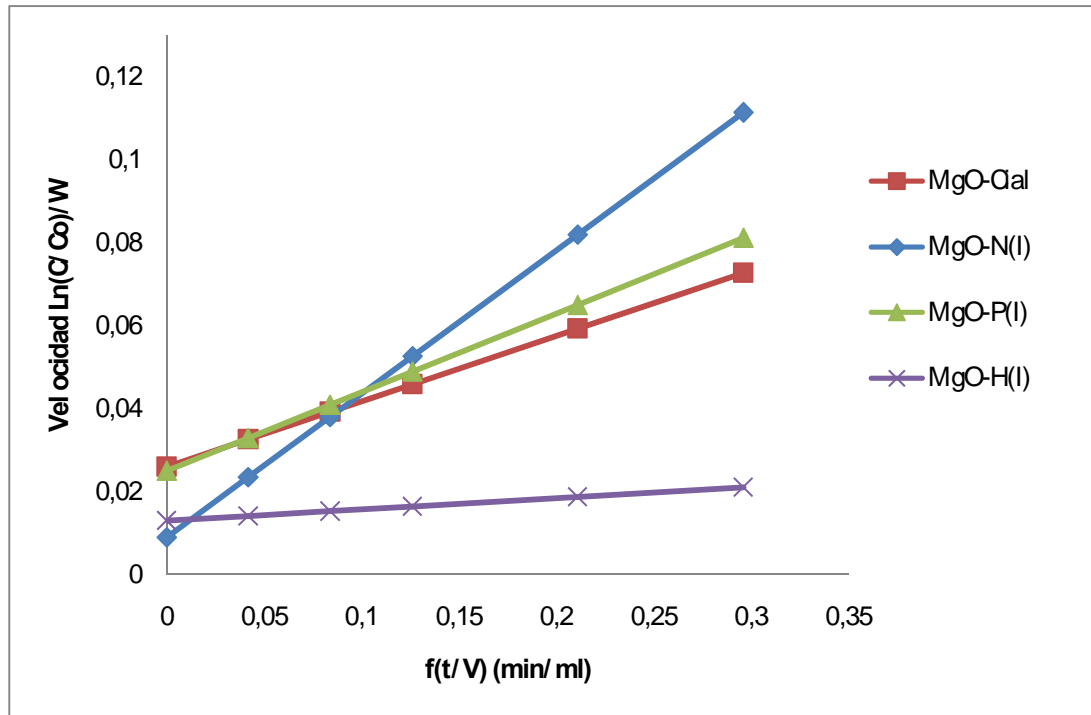
**15. LIU, Yijun; LOTERO, Edgar; GOODWING Jr, JAMES, G; LU, Changqing.** J. Catal., 246 (2007) 428-433.

## **ANEXOS**

ANEXO A. Indicadores usados para determinar la basicidad y fortaleza de los sitios básicos.

Indicador	Color		Función de Hammett
	Ácido	Básico.	(H <sub>0</sub> /Pka)
<b>Azul de bromotimol</b>	<b>Amarillo</b>	<b>Azul</b>	<b>7,2</b>
<b>Fenolftaleína</b>	<b>Incoloro.</b>	<b>Rojo</b>	<b>9,3</b>
<b>2-4-6-Trinitroanilina</b>	<b>Amarillo.</b>	<b>Naranja.</b>	<b>12,2</b>
<b>2-4-dinitroanilina</b>	<b>Amarillo.</b>	<b>Violeta.</b>	<b>15</b>
<b>4-Cloro-2-nitroanilina</b>	<b>Amarillo</b>	<b>Naranja</b>	<b>17,2</b>
<b>4-nitroanilina</b>	<b>Amarillo</b>	<b>Naranja</b>	<b>18,4.</b>
<b>4-cloroanilina.</b>	<b>Incoloro</b>	<b>Rosa</b>	<b>26,5</b>

**ANEXO B. Líneas de tendencia para determinar la constante de velocidad de reacción de los catalizadores MgO-CaI, MgO-N(I), MgO-P(I), MgO-H(I).**

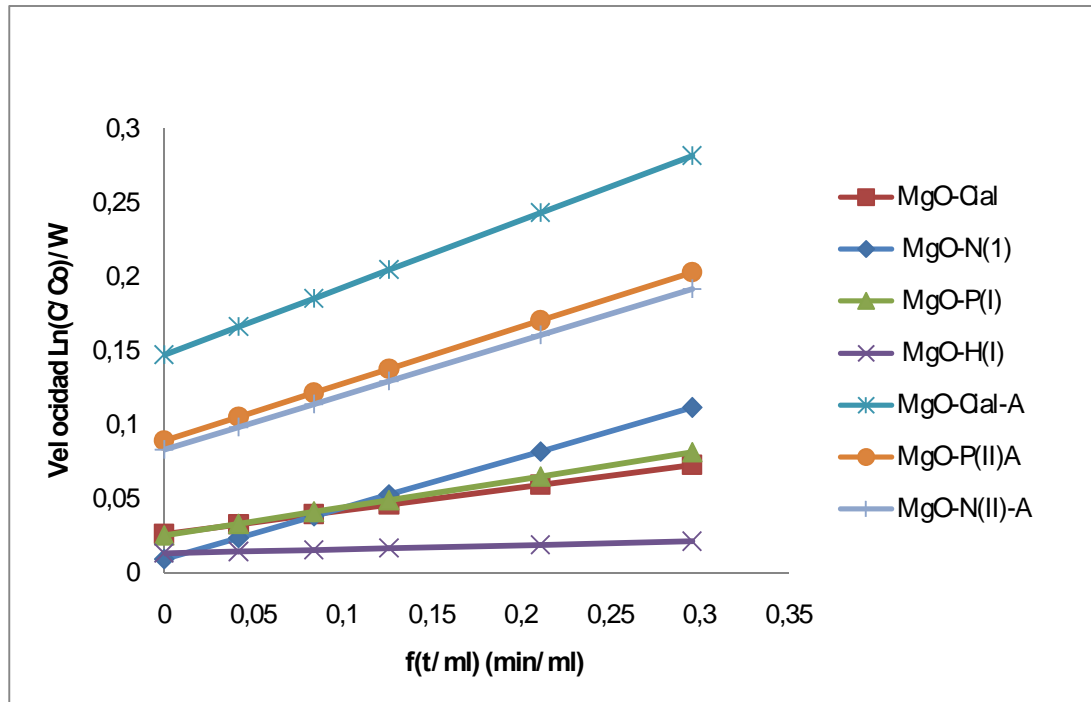


Velocidades iniciales de reacción.

Condiciones reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mostradas en el pag(9).

$f(t/V)$ = función de corrección del volumen. EC (2) pag (10).

ANEXO C. Línea de tendencia de las curvas usadas para determinar la constante de velocidad de los catalizadores de la serie (1) activados y sin activar.

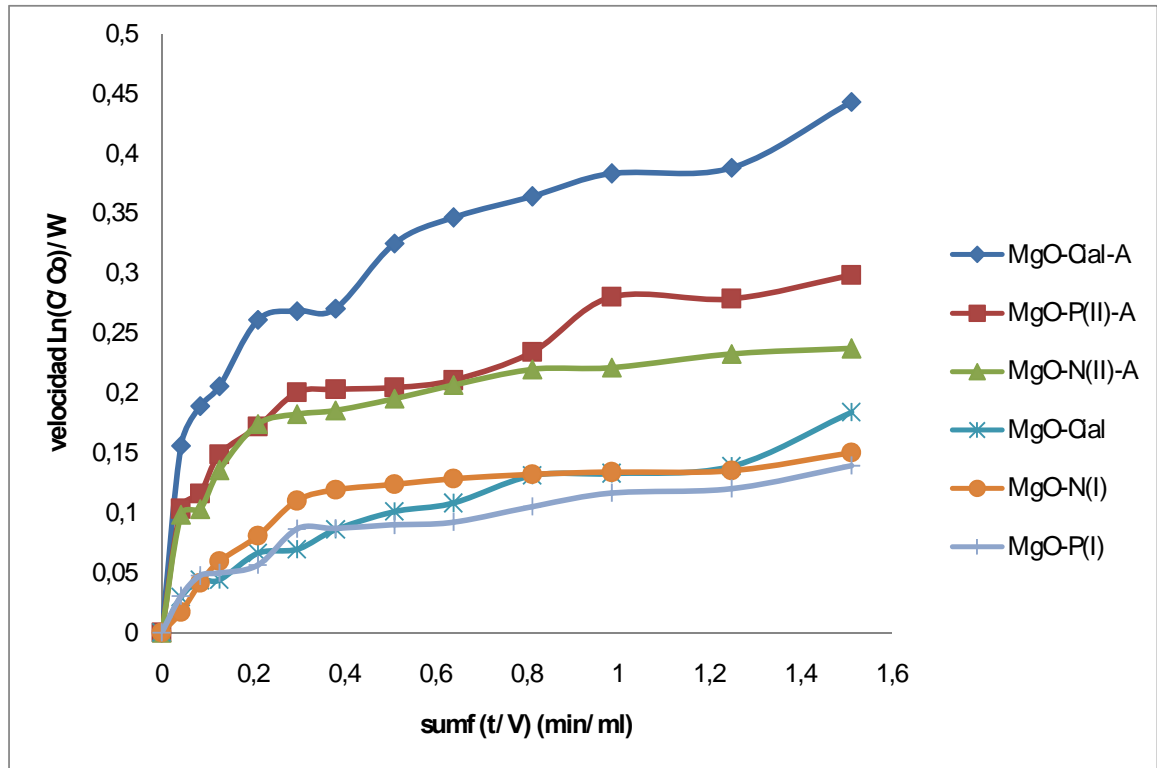


Velocidades iniciales de reacción.

Condiciones reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mostradas en el pag(9).

f(t/V)= función de corrección del volumen. EC (2) pag (10).

**ANEXO D. Influencia de la activación en la velocidad de reacción de los catalizadores (MgO-Cal, MgO-P(II), MgO-N(II)).**

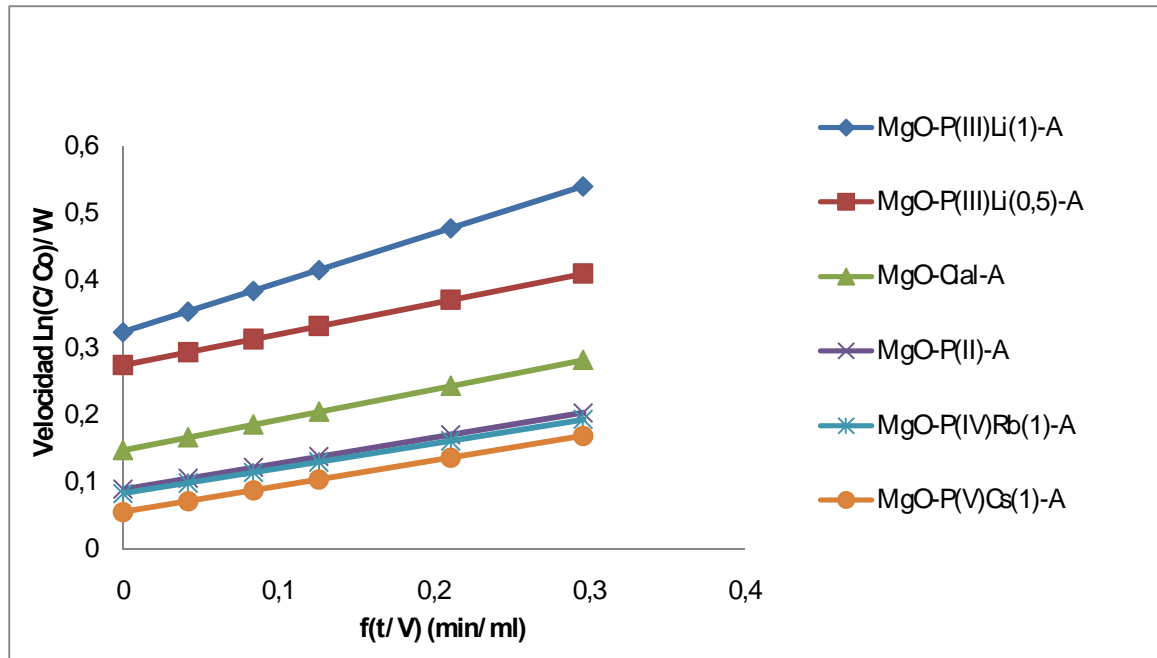


Velocidades iniciales de reacción.

Condiciones reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mostradas en el pag(9).

$f(t/V)$ = función de corrección del volumen. EC (2) pag (10).

## ANEXO E. Líneas de tendencia para determinar la constante de velocidad para los catalizadores modificados con metales y activados



Velocidades iniciales de reacción.

Condiciones reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mencionadas en la pag (9).

f(t/V)= función de corrección del volumen. EC (2) pag (10).

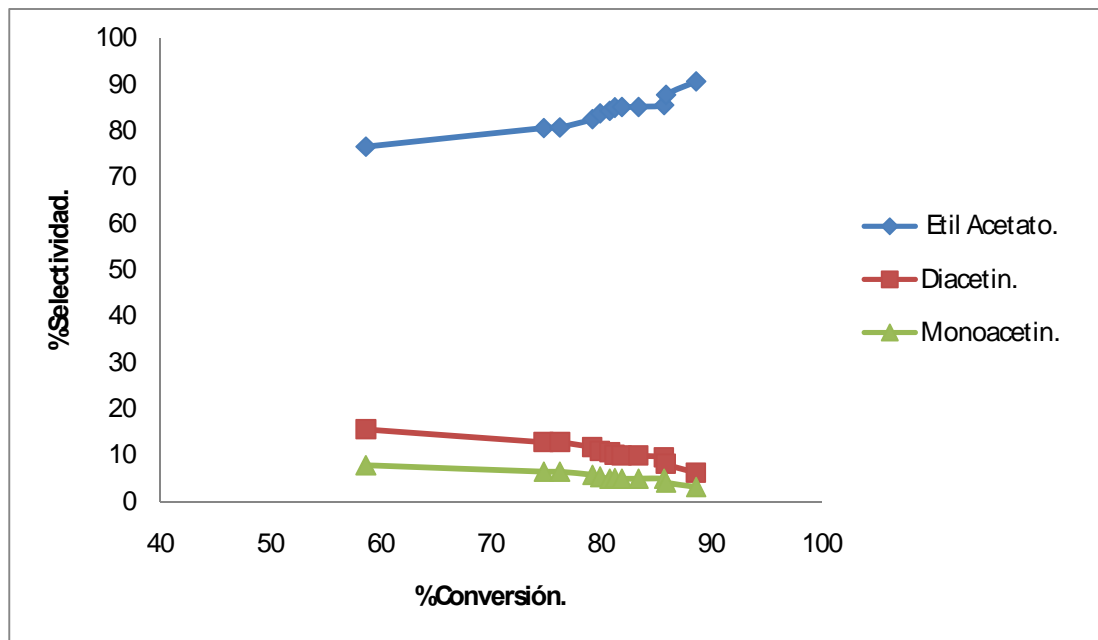
**ANEXO F. Tabla de las constantes de velocidad de todos los catalizadores probados en reacción**

Catalizador.	Kpp (ml min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
MgO-Cial-A	0,455
MgO-P(II)-A	0,385
MgO-N(II)-A	0,367
MgO-Cial	0,158
MgO-N(I)	0,346
MgO-P(I)	0,190
MgO-P(III)Li(0,5)	0,101
MgO-P(III)Li(0,5)-A	0,460
MgO-P(IV)Rb(1)-A	0,372
MgO- P(IV)Rb(1)	0,157
MgO-P(V)Cs(1)-A	0,384
MgO-H(1)	0,038

Condiciones de reacción= Las establecidas para el desarrollo experimental mostradas en la pag (9).

Constantes de la velocidad inicial de reacción .

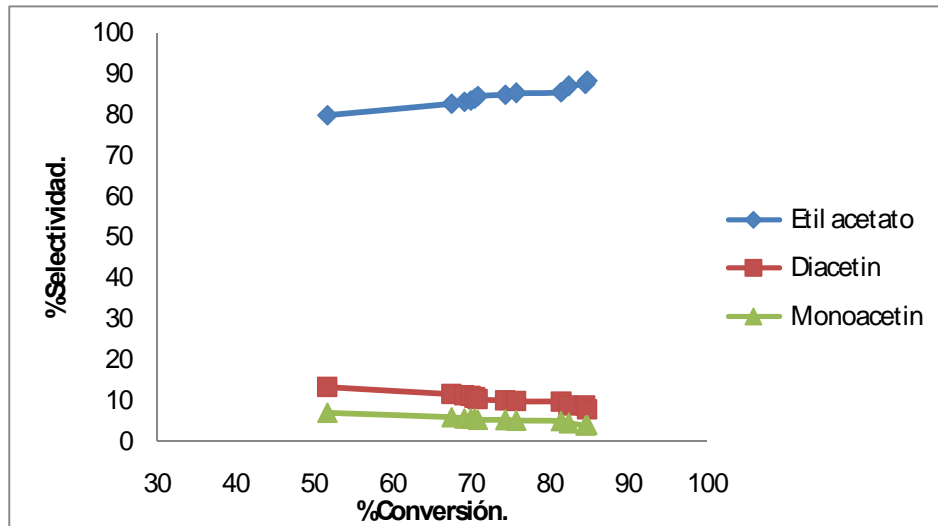
**ANEXO G. Selectividad al producto principal y a los intermedios.  
(catalizador MgO-P(III)Li(1))**



Seleccctividad= se calculó con la ecuación (3)

Condiciones de reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mencionadas en la pag (9).

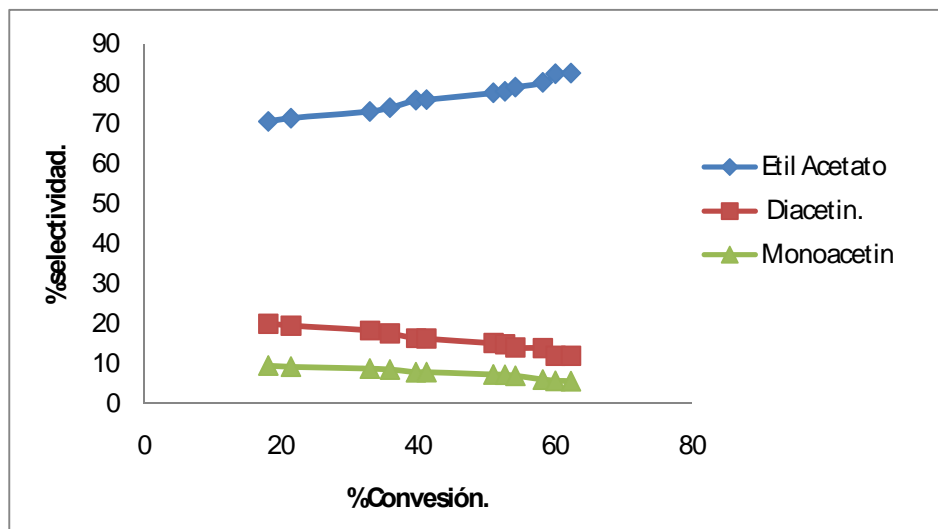
**ANEXO H. Selectividad al producto principal y a los intermedios.  
(Catalizador MgO-P(III)Li(0,5))**



Seleccitividad= se calculó con la ecuación (3)

Condiciones de reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mencionadas en la pag (9).

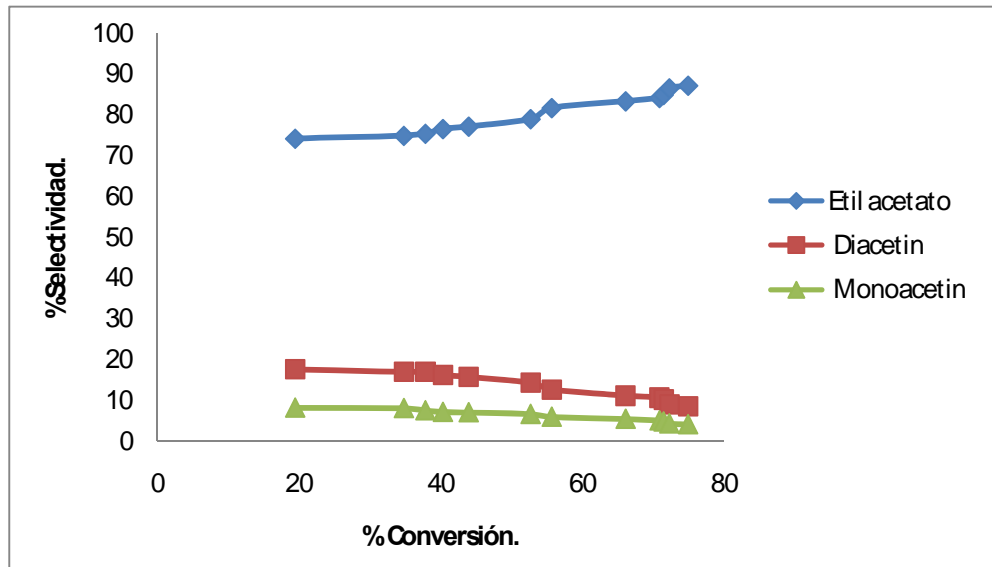
**ANEXO I. Selectividad al producto principal y a los intermedios.  
(Catalizador MgO-P(V)Cs(1)).**



Selecectividad= se calculó con la ecuación (3)

Condiciones de reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mencionadas en la pag (9).

**ANEXO J. Selectividad al producto principal y a los intermedios.  
(Catalizador MgO-P(IV)Rb(1))**



Selecectividad= se calculó con la ecuación (3)

Condiciones de reacción= Las establecidas para todo el desarrollo experimental mencionadas en la pag (9).