

**EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA CIRCONIA SULFATADA EN LA
TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS PRESENTES EN EL ACEITE
DE PALMA AFRICANA.**

LEONARDO PARRA VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

**EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA CIRCONIA SULFATADA EN LA
TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS PRESENTES EN EL ACEITE
DE PALMA AFRICANA.**

LEONARDO PARRA VARGAS

**Proyecto de grado en modalidad de trabajo de investigación como requisito
parcial para optar al título de Químico**

DIRECTOR

Ph.D. MARTHA EUGENIA NIÑO GOMEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A mis padres Angel Miguel e Inocencia, por su amor, apoyo e incondicionalidad.

A mi hermano Miguel Arcenio y mi cuñada Jenny Carolina, por sus consejos y apoyo.

A Leonardo y sus amigos, a quienes quiere.

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por la formación académica recibida.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS CICAT, por permitirme hacer parte de esta comunidad y brindarme su apoyo y experiencia.

A la profesora MARTHA EUGENIA NIÑO GOMEZ, por su colaboración, entrega y orientación en el desarrollo de este proyecto.

A COLCIENCIAS, por su apoyo económico.

Al personal de laboratorio de DRX e Infrarrojo, por su colaboración técnica en el desarrollo experimental del proyecto.

A mis familiares y amigos, por brindarme su apoyo incondicional.

A Dios, por darme gran sabiduría e iluminarme todos los días.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	19
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
1.1 Antecedentes generales	21
1.2 Clasificación de los procesos catalíticos	23
1.2.1 Catálisis homogénea	23
1.2.2 Catálisis heterogénea	23
1.2.3 Comparación entre los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos	27
1.3 Catalizadores de circonia sulfatada	27
1.3.1 Variables de preparación	28
1.4 Reacción de transesterificación	30
1.5 Composición del aceite de palma africana	32

1.6 Cuantificación de etilésteres de ácidos grasos	32
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
2.1 Reactivos	34
2.2 Catalizadores de circonia sulfatada	34
2.3 Caracterización	35
2.3.1 Espectroscopia Infrarroja IR-TF	35
2.3.2 Acidez	35
2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)	37
2.3.4 BET	37
2.4 Evaluación catalítica	38
2.4.1 Curva de calibración	39
2.4.2 Efecto de la relación molar aceite:etanol	40
2.4.3 Efecto de la temperatura de reacción	41
2.4.4 Efecto de la cantidad de catalizador	42

2.4.5 Blancos de reacción	42
2.4.6 Reacciones de reutilización	42
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	45
3.1 Caracterización de los catalizadores	45
3.1.1 Espectroscopia IR-TF	45
3.1.2 Fuerza ácida y número de sitios ácidos	47
3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	48
3.1.4 Área superficial BET	49
3.2 Actividad catalítica	50
3.2.1 Curva de Calibración	50
3.2.2 Efecto de la relación molar aceite:etanol	53
3.2.3 Efecto de la temperatura de reacción	57
3.2.4 Efecto del porcentaje en peso de catalizador	60
3.2.5 Blancos de reacción	62
3.2.6 Reacciones de reutilización	62

CONCLUSIONES 65

BIBLIOGRAFIA 67

ANEXOS 75

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama de energía de una reacción química	22
Figura 2. Estructura de la circonia sulfatada	28
Figura 3. Descomposición de la circonia sulfatada a altas temperaturas de calcinación	30
Figura 4. Reacción de transesterificación entre un triglicérido y el etanol	31
Figura 5. Micro reactor Parr 4592	38
Figura 6. Cromatógrafo AGILENT	39
Figura 7. Mezcla de reacción	40
Figura 8. Mezcla de reacción centrifugada	41
Figura 9. Filtración por gravedad del catalizador	43
Figura 10. Secado del catalizador	43
Figura 11. Almacenamiento de todas las mezclas de reacción realizadas	44

Figura 12. Espectros infrarrojos de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}....	45
Figura 13. Difractogramas de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	48
Figura 14. Isotermas de Adsorción de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	50
Figura 15. Componentes presentes en la solución patrón	51
Figura 16. Curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos	52
Figura 17. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el catalizador calcinado a 873K	56
Figura 18. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el catalizador calcinado a 673K	57
Figura 19. Actividad catalítica al variar temperatura para el catalizador calcinado a 873K	59
Figura 20. Actividad catalítica al variar temperatura para el catalizador calcinado a 673K	59
Figura 21. Actividad catalítica al variar la cantidad de catalizador para el catalizador calcinado a 873K	61
Figura 22. Actividad catalítica al variar la cantidad de catalizador para el catalizador calcinado a 673K	61
Figura 23. Reutilización del catalizador calcinado a 873K	63

Figura 24. Reutilización del catalizador calcinado a 673K 64

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea	27
Tabla 2. Reactivos empleados	34
Tabla 3. Indicadores de Hammett empleados para determinar la fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}	36
Tabla 4. Medida de la fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}	47
Tabla 5. Acidez superficial de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2} medida en mmol de sitios ácidos/g de catalizador	47
Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{-2}	49
Tabla 7. Tiempos de retención de los componentes de la solución patrón	51
Tabla 8. Datos para la curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos	52
Tabla 9. Efecto de la relación molar aceite:etanol	55
Tabla 10. Efecto de la temperatura de reacción	58

Tabla 11. Efecto del porcentaje en peso de catalizador	60
Tabla 12. Actividad catalítica de los blancos de los catalizadores	62
Tabla 13. Reutilización de los catalizadores	63

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Esquema de preparación de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	75
ANEXO B. Parámetros del cromatógrafo implementados en la evaluación catalítica de la reacción de transesterificación de aceite de palma con etanol	76
ANEXO C. Espectros infrarrojos de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	77
ANEXO D. Difractogramas de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-}	80
ANEXO E. Cromatogramas de las reacciones realizadas	82

RESUMEN

TÍTULO: Evaluación catalítica de la circonia sulfatada en la transesterificación de triglicéridos presentes en el aceite de palma africana.*

AUTORES: Leonardo Parra Vargas**

PALABRAS CLAVES: Catalizadores Sólidos Ácidos, Circonias Sulfatadas, Reacción de transesterificación, Aceite de palma africana, calibración interna, estructura cristalina, agente activo.

Los catalizadores sólidos ácidos usados fueron las circonias sulfatadas denotadas SZ-673-0.06 y SZ-873-0.09 que presentaron con anterioridad un alto porcentaje de conversión en la reacción de esterificación del ácido oleico. Los catalizadores fueron caracterizados mediante IR-TF, DRX, área superficial por el método BET. Las propiedades ácidas se determinaron usando el método de titulación con n-Butilamina, utilizando los indicadores de Hammett rojo de metilo y azul de timol. La reacción de transesterificación del aceite de palma africana se cuantificó mediante cromatografía de gases usando calibración interna. Se usó dodecano como sustancia estándar. Las variables experimentales a estudiar para la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con etanol fueron: la temperatura de reacción, la cantidad de etanol y la cantidad de catalizador. La estabilidad de los catalizadores se evaluó mediante tres ciclos de reacción consecutivos.

Los resultados muestran la presencia de una estructura cristalina para ambos catalizadores. Los porcentajes de rendimiento máximos para la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con etanol fueron de 96,5% y 87,7% para los catalizadores de SZ-673-0.06 y SZ-873-0.09, respectivamente. Los sólidos presentan una estabilidad estructural, debido a una leve disminución del rendimiento de conversión y a la presencia del agente activo después de ser reutilizado.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Martha Eugenia Niño Gómez.

ABSTRACT

TITLE: Evaluation of sulfated zirconia catalyst in the transesterification of triglycerides in palm oil*

AUTHORS: Leonardo Parra Vargas**

KEYWORDS: Solid acid catalysts, Sulfated zirconia, Transesterification of palm oil, external calibration, crystal structure, the active agent.

The solid acid catalysts used were sulfated zirconias denoted SZ-673-0.06 and SZ-873-0.09 which previously had a high percentage conversion in the esterification reaction of oleic acid. The catalysts were characterized by FTIR, XRD, and surface area by BET method. The acidic properties were determined using titration with n-Butylamine, using Hammett indicators methyl red and thymol blue. The transesterification reaction of palm oil was quantified by gas chromatography using internal calibration. Dodecane was used as standard substance. Experimental variables to study for the transesterification of palm oil with ethanol were: reaction temperature, the amount of ethanol and the amount of catalyst. The stability of the catalysts was evaluated by three consecutive reaction cycles.

The results show the presence of a crystal structure for both catalysts. The percentage of maximum yield for the transesterification of palm oil with ethanol were 96.5% and 87.7% for the catalysts of SZ-673-0.06 and SZ-873-0.09, respectively. The solids exhibit structural stability due to a slight decrease in conversion efficiency and the presence of the active agent after being reused.

* Undergraduate project

**Faculty of Sciences. Chemistry school. Director: Martha Eugenia Niño Gómez.

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas, los catalizadores han tomado gran importancia en la industria química y petroquímica, porque la mayoría de procesos que se llevan a cabo son catalíticos, por ejemplo el craqueo catalítico y la hidrogenación catalítica [1].

Los catalizadores tradicionales tales como el HF, HCl, H₂SO₄, NaOH, BF₃, ZnCl₂, entre otros, son de naturaleza tóxica y corrosiva por lo que presentan riesgos significativos en su manejo, almacenamiento y posterior eliminación. Existe, por lo tanto, la necesidad de reemplazar estos catalizadores por otros que impliquen tecnologías más limpias que reduzcan de manera significativa los impactos ambientales negativos, y sean económicamente viables para la mayoría de los procesos industriales. Una forma de lograrlo es desarrollando catalizadores sólidos ácidos, cuyo objetivo es reemplazar los catalizadores líquidos ácidos para hacer los procesos más seguros y versátiles, volviéndolos eficientes y amigables con el medio ambiente.

Los catalizadores sólidos ácidos se caracterizan por su fácil separación y reutilización en los procesos de reacción química. En este grupo se encuentran algunos óxidos metálicos sulfatados como SO₄²⁻/ZrO₂ [2], SO₄²⁻/Fe₂O₃ [3], SO₄²⁻/SnO₂ [4], SO₄²⁻/TiO₂ [5], etc., cuyas propiedades superficiales y, sobre todo, de acidez varían significativamente con la sulfatación [6].

Los catalizadores de circonia sulfatadas son conocidos actualmente por su excelente actividad catalítica en reacciones como la reacción de Biginelli, la síntesis de formamidina, la acilación de compuestos aromáticos, entre otras. [7].

En la transesterificación del aceite de palma con etanol, los triglicéridos presentes sufren un cambio químico en el cual los ácidos grasos reaccionan con el etanol para formar etilésteres de ácidos grasos, quedando como subproducto glicerol [8]. Los ésteres orgánicos representan una importante familia de productos empleados extensamente en la síntesis de productos químicos finos, plastificantes, perfumes, conservantes de alimentos, productos farmacéuticos y como biocombustibles [5,9,10].

El objetivo de este trabajo fue evaluar dos catalizadores sólidos ácidos de circonia sulfatadas en la transesterificación del aceite de palma africana con etanol, variando la temperatura de reacción, la relación molar aceite : etanol, y la cantidad de catalizador. Este trabajo es continuación de estudios realizados con anterioridad y contribuye a un proyecto más amplio.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 Antecedentes generales

El desarrollo científico de la catálisis empezó hace más de 200 años y su estudio ha cobrado gran interés debido a su importancia en los procesos industriales tales como la síntesis de anhídrido sulfúrico en 1838 y la síntesis de amoníaco en 1910. Actualmente los procesos catalíticos se usan en gran parte de la industria química y petroquímica. El término de catálisis fue introducido por primera vez por Berzelius, en 1836, al tratar de describir una fuerza que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte de ella.

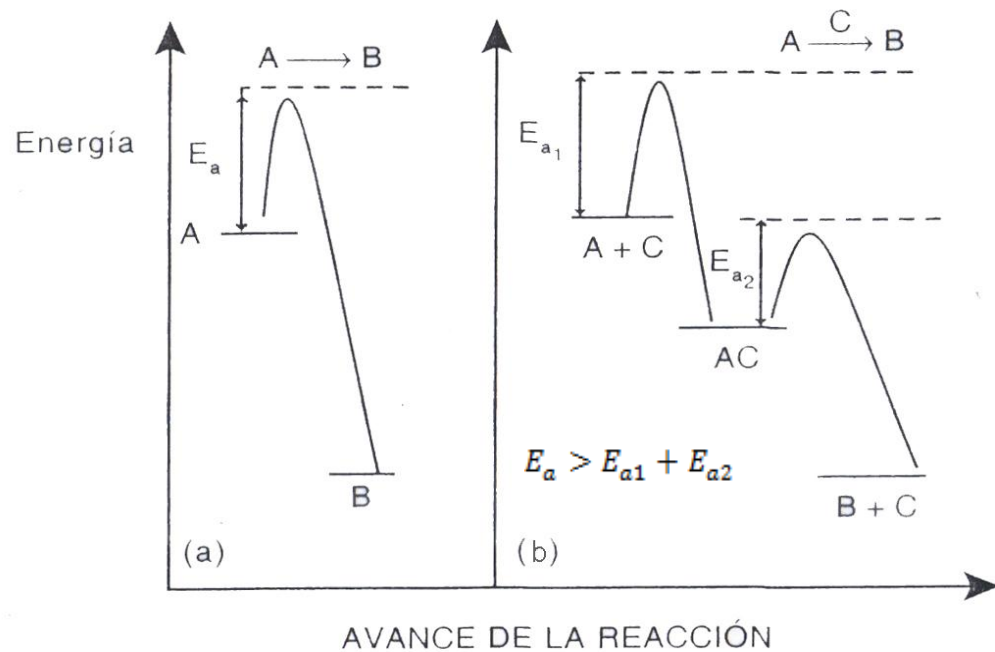
Antes se pensaba que los catalizadores poseían determinados poderes que influían en la afinidad de las sustancias químicas, hasta que Ostwald propuso, en el año 1885, la definición de catalizador que aún se considera válida: un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química.

Un catalizador actúa modificando la rapidez para llegar al equilibrio, mas no la posición del mismo, así la acción del catalizador es puramente cinética [11]. La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se proporciona un camino nuevo a la reacción, compuesto por una serie de reacciones elementales, esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja, sin embargo, la suma de las energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es

inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada. [12]

El diagrama de energías de una reacción catalítica se muestra a continuación.

Figura 1. Diagrama de energía de una reacción química: a) no catalizada y b) catalizada por C.



En teoría, un catalizador ideal no se consume durante el proceso, pero en la práctica es diferente, porque sufre cambios fisicoquímicos que se ven reflejados en la disminución de la actividad, conllevando a su desactivación. Por ello se deben regenerar o reemplazar con el tiempo. Los catalizadores no sólo aceleran la velocidad de reacción, también tienen la facultad de influir en la selectividad de las

reacciones químicas con la finalidad de obtener el producto deseado en mayor proporción.

1.2 Clasificación de los procesos catalíticos

En general, los procesos catalíticos se clasifican según el estado de agregación en que actúa el catalizador. De esta forma hay dos grandes grupos: catálisis homogénea y catálisis heterogénea [13].

1.2.1 Catálisis homogénea. En la catálisis homogénea los reactivos y el catalizador forman una sola fase, las velocidades de transformación son generalmente elevadas y los venenos son inofensivos, además existe un contacto íntimo entre el catalizador y las sustancias reaccionantes.

Las ventajas de emplear la catálisis homogénea a nivel industrial radican en la alta velocidad de reacción, las condiciones de presión y temperatura moderadas y la utilización de casi todas las moléculas del catalizador en la reacción. Sus desventajas se resumen en la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante y en la generación de desechos contaminantes.

1.2.2 Catálisis heterogénea. El término catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. Generalmente, el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases.

El fenómeno de catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto - reacción química y el paso de productos a la fase líquida y/o gaseosa.

La utilización de este tipo de catalizadores simplifica y hace más económico el proceso de purificación, debido a la fácil separación de los productos y reactivos, además de eliminar los problemas de corrosión y tratamiento de desechos líquidos.

1.2.2.1 Principales características de un catalizador sólido. Las propiedades más importantes que debe reunir un catalizador para ser utilizado en un proceso químico son la actividad, la selectividad y la estabilidad [14].

a) La actividad. Se define como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por cantidad de catalizador.

b) La selectividad. Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de

alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

c) La estabilidad. Es la propiedad del catalizador de mantener su actividad catalítica y su selectividad durante un tiempo. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

La pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes tres causas:

1. Envejecimiento. Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua. Esto ocurre principalmente por altas temperaturas de trabajo.
2. Ensuciamiento. Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de craqueo. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza.
3. Envenenamiento. Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios activos del sólido. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse.

1.2.2.2 Composición del catalizador sólido. Los componentes más importantes de un catalizador sólido son el agente activo, el soporte y los promotores [14].

a) El agente activo. Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.

b) El soporte. Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Otras funciones del soporte son el mejoramiento de la estabilidad del catalizador, evitando la unión de los gránulos activos por efecto de altas temperaturas y mejorar las propiedades mecánicas, evitando la disgregación de las partículas y asegurando así una mayor vida útil.

c) Promotores. Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

No es posible explicar exactamente la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido; en otros casos, ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador.

1.2.3 Comparación entre los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos. Las principales diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea [12] se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Diferencias entre la catálisis homogénea y heterogénea.

Efectividad	Catálisis homogénea	Catálisis Heterogénea
Centros activos	Todos los átomos	Todos los átomos Superficiales
Selectividad	Alta	Baja
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Propiedades catalíticas		
Estructura/Estequiometria	Definida	Indefinida
Posibles modificaciones	Alta	Baja
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Propiedades físicas		
Separación de los catalizadores	Laboriosa	Fácil
Reciclado de los catalizadores	Posible	Innecesario o fácil
Costos por pérdida de catalizador	Alta	Baja

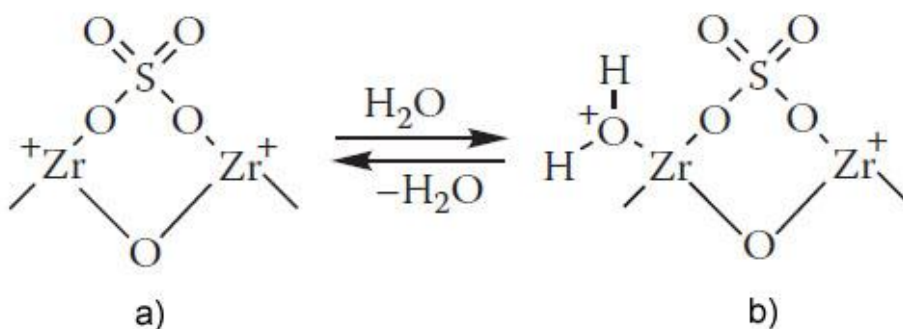
1.3 Catalizadores de circonia sulfatada

La circonia sulfatada posee características favorables para ser utilizada como catalizador, tales como la estabilidad estructural, la fuerte acidez que presenta y la actividad catalítica que ha mostrado para ciertas reacciones como la

reacción de Biginelli, la síntesis de formamidina, la acilación de compuestos aromáticos, síntesis de coumarinas, reacciones tipo Mannich, entre otras [7].

La acidez de las circonias sulfatadas se debe al efecto inductivo electrónico que genera el doble enlace S=O que incrementa la naturaleza deficiente de electrones en el metal, generando así sitios ácidos de Lewis [15]. En presencia de agua los sitios ácidos de Lewis son convertidos en sitios ácidos de Brönsted, tal como se muestra en el figura 2.

Figura 2. Estructura de la circonia sulfatada: a) Sitios ácidos de Lewis, b) sitios ácidos de Brönsted.



1.3.1 Variables de preparación. Las propiedades físico-químicas que presenta el catalizador de circonia sulfatada como la estabilidad y la actividad catalítica, varían según el método de preparación. Una gran variedad de métodos para la preparación de este catalizador ha sido reportada [7]. Las principales variables en la preparación son el precursor utilizado, el agente de precipitación, el agente de sulfatación y la temperatura de calcinación.

1.3.1.1 Método de preparación. En general, los catalizadores de circonia sulfatada son sintetizados por el método tradicional de precipitación [16-23]. Entre las principales variables de preparación están el pH de la solución durante la precipitación del hidróxido de circonia, la cantidad de agente de sulfatación y la temperatura de calcinación.

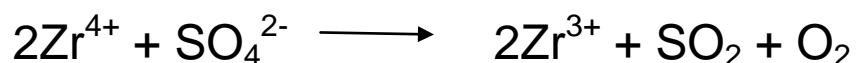
1.3.1.2 Agente de sulfatación. El efecto del agente de sulfatación sobre las propiedades físicas y texturales del catalizador es inhibir la sinterización y modificar el área superficial específica de la circonia [24]. El agente de sulfatación de uso más frecuente es el ácido sulfúrico por la formación de catalizadores altamente ácidos o súper-ácidos [6-7, 23]. El tratamiento con ácido sulfúrico da un catalizador con gran cantidad de sitios ácidos de Lewis, así como de Bronsted [25].

Se ha encontrado también, que las cantidades relativas de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis dependen en gran medida de la concentración superficial de los sulfatos y su naturaleza [26-28]. Otros estudios muestran una relación directa de la acidez de Bronsted con la concentración de sulfato hasta un máximo, tras lo cual la cantidad de acidez Bronsted permanece constante [28]. Por lo tanto, los sulfatos presentes por encima de esta concentración se pierden durante la activación térmica.

1.3.1.3 Temperatura de activación. La temperatura de activación es también una variable importante para las propiedades texturales y ácidas. Regularmente, el sólido sulfatado es secado y calcinado a temperaturas entre 450-700°C, a fin de obtener un compuesto cristalino activo catalíticamente [29].

Cuando se realiza un tratamiento térmico del catalizador a temperaturas menores de 450 °C, sólo se afecta el grado de hidratación de la superficie, que a su vez afecta la covalencia de los sulfatos, modificando así la relación de los sitios ácidos de Lewis y Bronsted [30]. Sin embargo, es importante notar que a temperaturas mayores las especies sulfatadas comienzan a descomponerse de acuerdo a la siguiente reacción [31]:

Figura 3. Descomposición de la circonia sulfatada a altas temperaturas de calcinación.



Un estudio reporta, que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación se reduce el área superficial de los catalizadores [32].

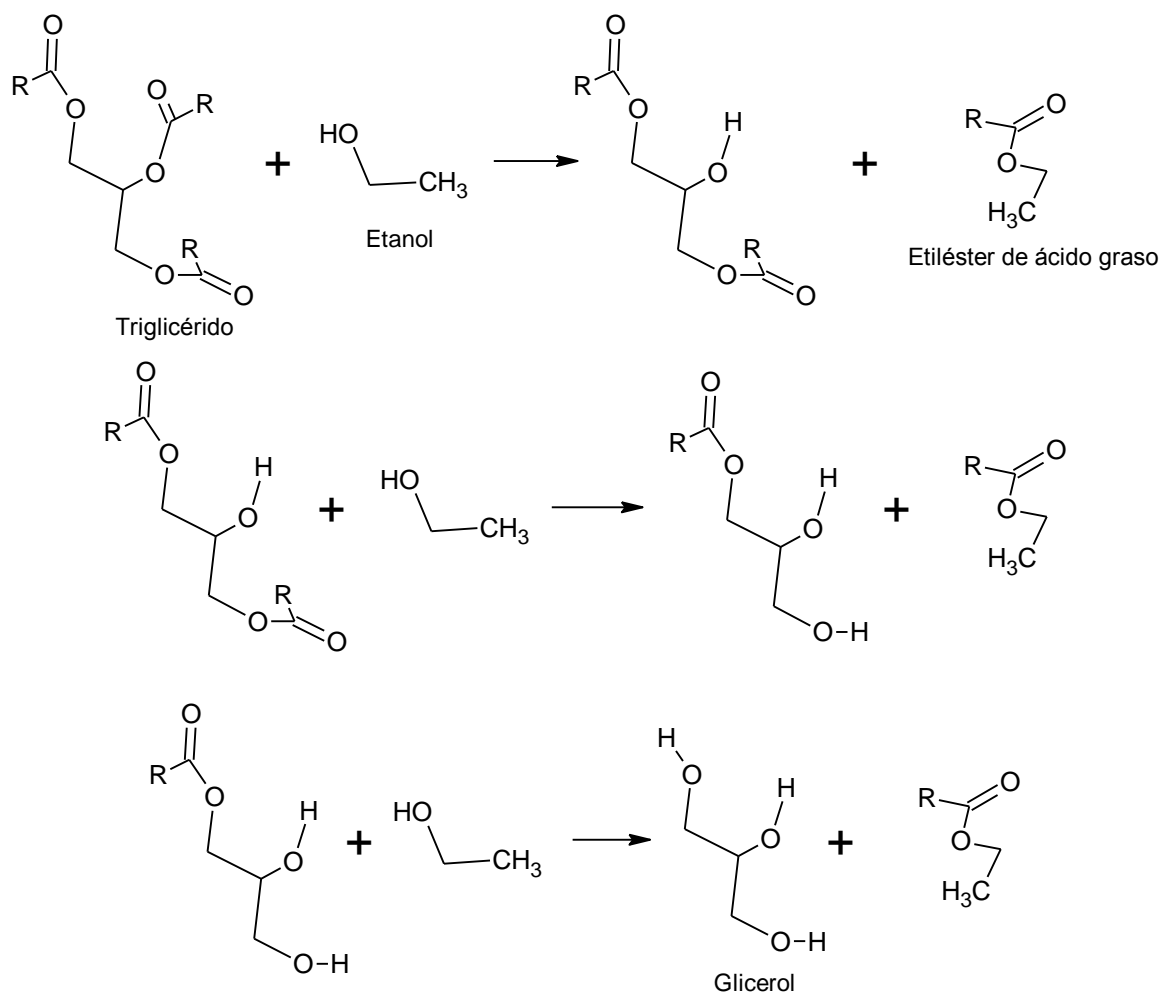
El tratamiento térmico del catalizador determina la fase cristalina que presenta la circonia. La circonia presenta 3 fases cristalinas estables: tetragonal, monoclinica y cúbica [33,34].

1.4 Reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación es una reacción química en la cual un éster y un alcohol mediante reordenamientos de enlaces covalentes forman otro

éster, liberando otro alcohol, como lo ilustra el figura 4. Como producto final se obtiene el glicerol y los etilésteres de ácidos grasos [8].

Figura 4. Reacción de transesterificación entre un triglicérido y el etanol.



Esta reacción puede acelerarse mediante la utilización de un catalizador ácido o básico, y en ausencia de éstos, la reacción procede de forma muy lenta y requiere de varios días para alcanzar el equilibrio [9].

Los ésteres orgánicos representan una importante familia de productos empleados extensamente en la síntesis de productos químicos finos, drogas, plastificantes, perfumes, conservantes de alimentos, productos farmacéuticos y como biocombustibles [5,9,10].

En la actualidad, la producción de biocombustible es promovida con el uso del catalizador líquido KOH, sin embargo, la circonia sulfatada, podría reemplazarlo en este proceso, porque posee características de acidez y puede evitar el impacto ambiental asociado con la generación de desechos peligrosos.

1.5 Composición del aceite de palma africana

La composición del aceite de palma africana es mayoritariamente de ácido palmítico (43,8%), ácido oleico (38,9%), ácido linoleico (10,6%) y ácido esteárico (4,8%), presentes en forma de triglicéridos [35].

1.6 Cuantificación de etilésteres de ácidos grasos

La mejor forma de separar y cuantificar los etilésteres producidos en la transesterificación de aceite de palma es mediante cromatografía de gases. La separación se puede realizar utilizando una columna polar, y los etilésteres eluirán en el siguiente orden: primero el etiléster de ácido palmítico, segundo el etiléster de ácido esteárico, tercero el etil éster de ácido oleico y de cuarto el etiléster de

ácido linoleico. Este orden es de acuerdo a la polaridad de los componentes, así los etilésteres con insaturaciones (oleico y linoleico) interactúan un mayor tiempo con la fase estacionaria eluyendo a un tiempo mayor en comparación con los etilésteres saturados (palmítico y esteárico)

Para la cuantificación de los etilésteres es conveniente utilizar el método de estandarización interna [36], que es menos sensible al cambio de volumen de inyección que la estandarización externa.

El estándar interno debe ser una sustancia que no se encuentre entre los componentes de la mezcla y que posea similitud estructural y química con los mismos. El dodecano es un hidrocarburo alifático constituido por 12 átomos de carbono, y debido a su disponibilidad en el mercado a bajo costo, puede ser utilizado como estándar interno de los etilésteres de ácidos grasos obtenidos en la transesterificación del aceite de palma.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Todos los reactivos empleados en la caracterización y evaluación catalítica fueron suministrados por el centro de investigaciones en catálisis CICAT. La marca, pureza y fórmula de los reactivos se describen en la tabla 2.

Tabla 2. Reactivos empleados.

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula
n-Hexano	≥ 96,0	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
Etanol	99,9	J.T. Baker	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Acetona	99,57	J.T. Baker	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

El aceite de palma africana refinado usado fue donado por la empresa SACEITES S.A., el cual se almacenó en un lugar fresco.

2.2 Catalizadores de circonia sulfatada

Los catalizadores utilizados fueron preparados por otros autores [37] en un estudio previo, y fueron los que mostraron mejor actividad catalítica en la esterificación de ácido oleico con etanol, estos son: SZ-673-0,06 y SZ-683-0,09. La nomenclatura utilizada indica que los catalizadores son de circonia sulfatada

(SZ), ambos fueron preparados por el método de impregnación con ácido sulfúrico (ver anexo A), fueron calcinados a una temperatura de 673K y 873K, respectivamente, y fueron expuestos a 0,06 moles y 0,09 moles de ácido sulfúrico respectivamente.

Los catalizadores fueron almacenados en recipientes con tapa en un lugar fresco, evitando la exposición a la luz solar.

2.3 Caracterización

Con el fin de conocer las propiedades de los catalizadores se caracterizaron usando las siguientes técnicas:

2.3.1 Espectroscopia Infrarroja IR-TF. Los espectros fueron tomados en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca BRUKER modelo Tensor 27, empleando la pastilla de KBr como agente aglomerante para identificar las especies químicas presentes en la superficie de los catalizadores de circonia sulfatada. Se tomó como blanco el espectro del sólido ZrO_2 .

2.3.2 Acidez. El método de titulación con indicadores de Hammett se utilizó para determinar la fuerza ácida y número de sitios ácidos. Los indicadores empleados para la titulación se muestran en la tabla 3 [38].

La prueba de color se implementó para conocer la medida de la fuerza

ácida del catalizador y se determinó tomando 0.05 g de catalizador en un tubo de ensayo que posteriormente se colocó en el horno a 100 °C por un período de una hora, con el fin de eliminar humedad presente en la muestra. Luego se preparó una solución al 0.1% en peso de indicador en benceno y se le agregó 0.3 mL de la solución al catalizador ya seco para observar el cambio de color de acuerdo al indicador adicionado [39].

Tabla 3. Indicadores de Hammett empleados para determinar la fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} .

Indicador	Color forma básico	Color forma ácida	pK _a
Rojo metilo	Amarillo	Rojo	+6.80
Azul de timol	Amarillo	Rojo	+1.65
Antraquinona	Incoloro	Amarillo	-8.20

La cantidad de sitios ácidos en las muestras se midieron por medio de una titulación con n-butilamina. La cantidad de sitios ácidos se determinó tomando 0.05 g de muestra seca, 2 mL de benceno y 0.3 mL de solución de indicador en benceno; transfiriéndose a un erlenmeyer de 50 mL. Luego se adicionó gota a gota una solución de n-butilamina 0.01 M hasta alcanzar el cambio de color en la superficie de los sólidos. Con los valores obtenidos se determinó las mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador.

2.3.3 Difracción de rayos X (DRX). Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un porta muestra de aluminio de zero background.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, bajo las siguientes condiciones:

Voltaje 40(kV), corriente 30(mA), rendijas (Slits) DS 1.0°, RS 0.3mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° 2theta, rango de medición 10-80° 2theta, radiación CuK1, monocromador Gráfito, detector centelleo, tipo de barrido a pasos, tiempo de muestreo 1 segundo. Se tomó como blanco el difractograma del sólido ZrO₂.

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

2.3.4 BET. Las propiedades texturales del catalizador fueron determinadas mediante isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K usando el método BET en un equipo NOVA1200 marca QUANTACHROME. La metodología implementada consistió en desgasificar 0.2 g de catalizador por un período de 5 horas a 120°C, posteriormente se midieron las propiedades texturales en la estación principal del equipo NOVA1200 y se obtuvo información del área superficial, el tamaño de poro y volumen de poro presentes en el catalizador de estudio. Se tomó como blanco la adsorción del sólido ZrO₂.

2.4 Evaluación catalítica

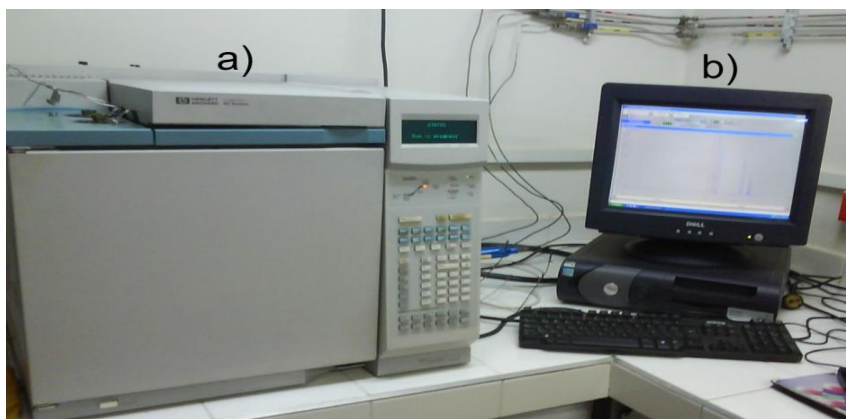
Las reacciones de transesterificación del aceite de palma africana con etanol se realizaron en un micro reactor Parr 4592 con agitación (ver figura 5). La cantidad de aceite de palma utilizada para cada reacción fue de 5 gramos, a la cual se le agregó la cantidad correspondiente de etanol y catalizador. La temperatura fue variable, el tiempo de reacción fue de 5 horas con agitación de 1300 rpm.

Figura 5. Micro reactor Parr 4592: a) panel de control, b) agitador, c) contenedor de la muestra, d) Sistema de calentamiento.



El seguimiento de la reacción, se realizó en un cromatógrafo AGILENT (ver figura 6) con detector FID y columna capilar HP 19091N-113 (poli etilenglicol) de 30m de longitud, 320 μ m de diámetro interno y 0.25 μ m de fase estacionaria. Los parámetros del cromatógrafo se presentan en el anexo B.

Figura 6. Cromatógrafo AGILENT: a) Cromatógrafo, b) estación de análisis.



2.4.1 Curva de calibración. La cuantificación de los etilésteres de ácidos grasos se hizo mediante estandarización interna con dodecano. Los patrones de etilésteres de ácidos grasos son de baja disponibilidad y alto costo, razón por la cual se obtuvieron en el laboratorio con base en el procedimiento descrito por otros autores [40]; para ello se pesaron 5g de aceite de palma y se agregaron 10 mL de mezcla fresca de etanol:ácido sulfúrico concentrado (1.7:0.3 v/v), la reacción se llevó a cabo a 90°C y 1300 rpm durante 90 minutos. La mezcla obtenida se neutralizó, se evaporó con flujo de nitrógeno y se centrifugó para separar el glicerol del patrón de etilésteres de ácidos grasos.

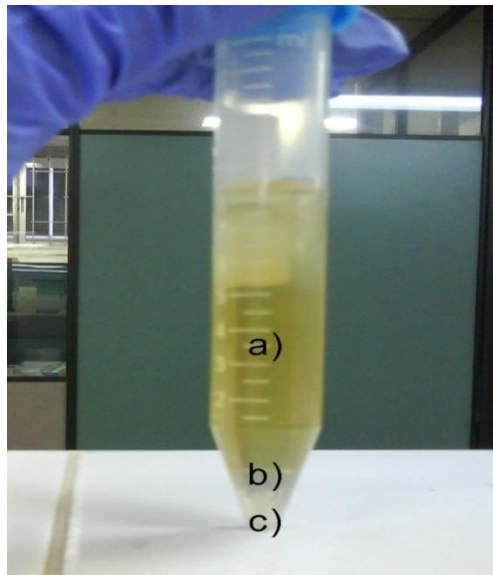
Posteriormente, tres soluciones patrón fueron preparadas, que contenían 60, 90, 120 μL de patrón de etilésteres, respectivamente, 20 μL de dodecano y se aforaron a 1 mL con hexano. Cada muestra se analizó mediante cromatografía de gases.

2.4.2 Efecto de la relación molar aceite:etanol. La cantidad de aceite de palma utilizada fue de 5 gramos, se agregó 3% de catalizador con respecto al aceite (w/w) y se varió la relación molar aceite:etanol en 1:5, 1:10, 1:15, 1:20. La reacción se llevó a cabo a 100°C y 1300 rpm, durante 5 horas. La mezcla de reacción (ver figura 7) se dejó reposar y se enfrió para que el aceite de palma que no reaccionó se separara físicamente y posteriormente se centrifugó (ver figura 8) con el fin de separar los etilésteres de ácidos grasos, el glicerol y el catalizador. Se aisló los etilésteres de ácidos grasos y se aforó a 10 mL con hexano. Una solución de 80 μL de muestra, 20 μL de dodecano fue preparada y se aforó a 1mL con hexano. La solución se analizó mediante cromatografía de gases.

Figura 7. Mezcla de reacción.



Figura 8. Mezcla de reacción centrifugada: a) etilésteres de ácidos grasos
b) glicerol c) catalizador.



2.4.3 Efecto de la temperatura de reacción. La cantidad de aceite de palma usado fue 5 gramos, se agregó 3% (w/w) de catalizador con respecto al aceite y se varió la temperatura de reacción en 60, 80, 100 y 120°C. La reacción se llevó a cabo con una relación molar de aceite:etanol de 1:15 y 1:20 para los catalizadores SZ-873-0,09 y SZ-673-0,06, respectivamente, y 1300 rpm durante 5 horas. La mezcla se preparó y analizó mediante cromatografía de gases de igual forma que en el apartado anterior.

2.4.4 Efecto de la cantidad de catalizador. La reacción se llevó a cabo utilizando 5g de aceite de palma, se varió la cantidad de catalizador con respecto al aceite en 1, 2, 3% (w/w). Las temperaturas de reacción fueron de 120 y 100°C, una relación molar de aceite:etanol de 1:15 y 1:20 para los catalizadores SZ-873-0,09 y SZ-673-0,06, respectivamente, y 1300 rpm durante 5 horas. La mezcla se preparó y analizó mediante cromatografía de gases de igual forma que en el apartado anterior.

2.4.5 Blancos de reacción. Los blancos de reacción se prepararon calcinando una cantidad de soporte de catalizador (ZrO_2) a 673K y 873K durante 2 horas. Posteriormente se realizó la transesterificación de aceite de palma para cada uno de estos blancos, utilizando las mejores condiciones de reacción. La preparación de la mezcla de reacción y análisis mediante cromatografía de gases se realizó de igual manera que en el apartado anterior.

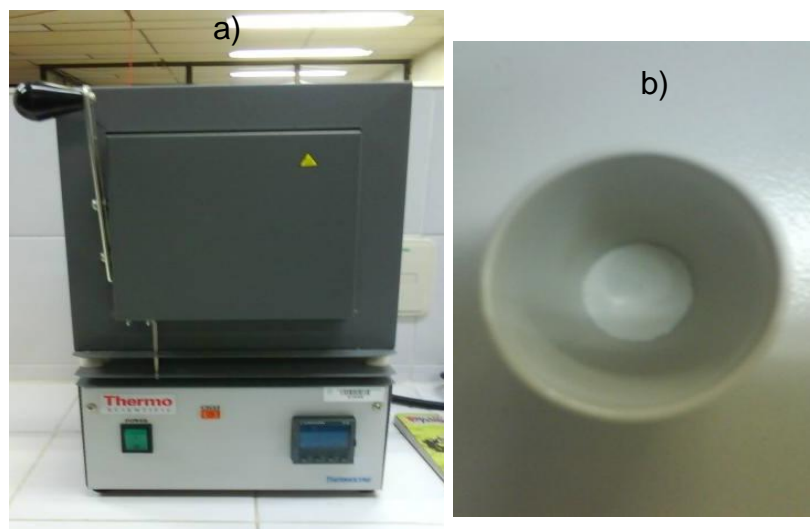
2.4.6 Reacciones de reutilización. Las reacciones de reutilización consistieron en realizar tres ciclos de reacción consecutivos para cada uno de los catalizadores, a las mejores condiciones de reacción. Las mezclas de reacción se prepararon y analizaron mediante cromatografía de gases de igual forma que en el apartado anterior.

Para recuperar el catalizador sólido se realizó una filtración por gravedad (ver figura 9), lavando con etanol (solvente polar) y hexano (solvente apolar). Posteriormente, se secó a 100°C durante 3 horas en una mufla (ver figura 10) y se macero hasta obtener un polvo.

Figura 9. Filtración por gravedad del catalizador.



Figura 10. Secado del catalizador: a) mufla utilizada, b) catalizador seco.



En total se realizaron 27 reacciones de evaluación catalítica. 1 para preparar el patrón de etilésteres de ácidos grasos y 26 de variación de parámetros (ver figura 11). Se prepararon dos blancos, uno para cada catalizador.

Figura 11. Almacenamiento de todas las mezclas de reacción realizadas.



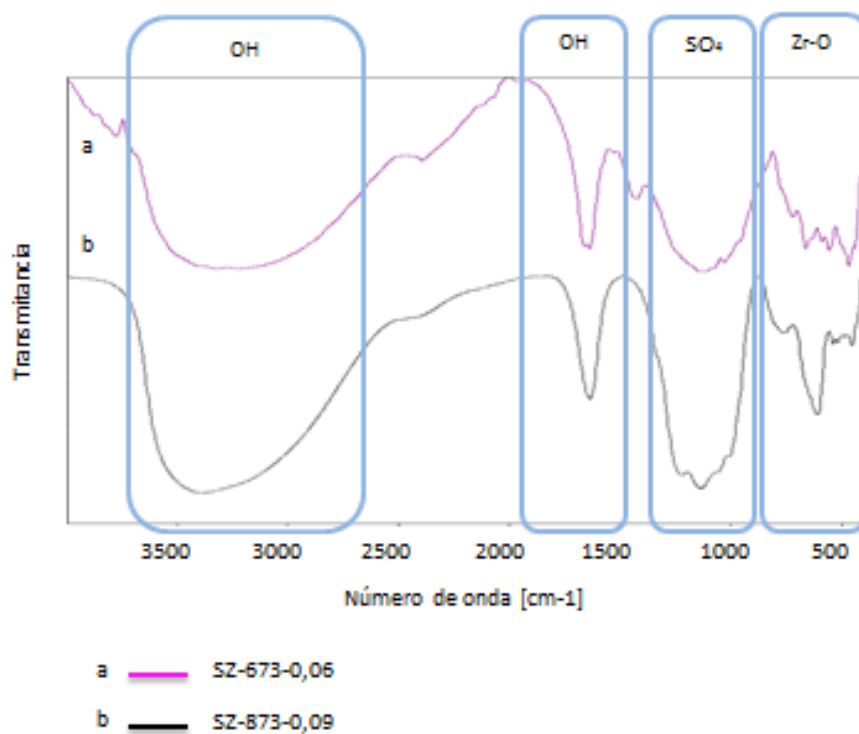
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Caracterización de los catalizadores

En la primera parte del trabajo se caracterizaron los catalizadores de circonia sulfatada, mostrando los siguientes resultados.

3.1.1 Espectroscopia IR-TF. Los espectros de IR-TF fueron tomados en la región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} (ver figura 12).

Figura 12. Espectros infrarrojos de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.



Los espectros muestran cuatro regiones diferentes, fácilmente identificables en los sólidos de $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, la primera región comprendida entre 400 y 800 cm^{-1} con picos característicos alrededor de 750, 550, 500 y 415 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones del enlace Zr-O [41].

La segunda región es atribuida a los grupos sulfatos y se encuentra entre 900 y 1400 cm^{-1} . En esta región se puede determinar el tipo de coordinación del grupo sulfato presente en la superficie del soporte. Con base en lo anterior, se observa una coordinación bidentada en los catalizadores caracterizada por cuatro bandas en 1207, 1136, 1050, y 997 cm^{-1} [42].

La banda correspondiente a 1340 presente en el catalizador SZ-873-0,09 y la banda de 1440 cm^{-1} observada en el catalizador SZ-673-0,06 es asignada al modo vibracional del enlace S=O; la banda comprendida entre 900 y 1250 cm^{-1} corresponde al modo vibracional del enlace S-O [43].

La tercera región contiene la banda en 1635 cm^{-1} , la cual se atribuye al grupo OH del agua adsorbido en la superficie, la cuarta región está comprendida entre 3380 y 3800 cm^{-1} , es asignada al modo vibracional del grupo OH asociado a la circonia [44].

3.1.2 Fuerza ácida y número de sitios ácidos. La fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} se muestra en la tabla 4. Los dos catalizadores mostraron una fuerza ácida comprendida entre $1.6 \geq H_0 > 0.8$, correspondiente a los colores ácidos para los indicadores de Hammett rojo de metilo y azul de timol.

Tabla 4. Medida de la fuerza ácida de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} .

Catalizador	Rojo metilo $pK_a = +4.8$	Azul de timol $pK_a = +1.6$	Antraquinona $pK_a = -8.2$
SZ-673-0.06	+	+	-
SZ-873-0.09	+	+	-

La cantidad de sitios ácidos en los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} se presenta en la tabla 5. Esta muestra el número total de sitios ácidos que contiene el catalizador en mmol de sitios ácidos por gramo de catalizador.

Tabla 5. Acidez superficial de los catalizadores sólidos ZrO_2/SO_4^{2-} medida en mmol de sitios ácidos/g de catalizador.

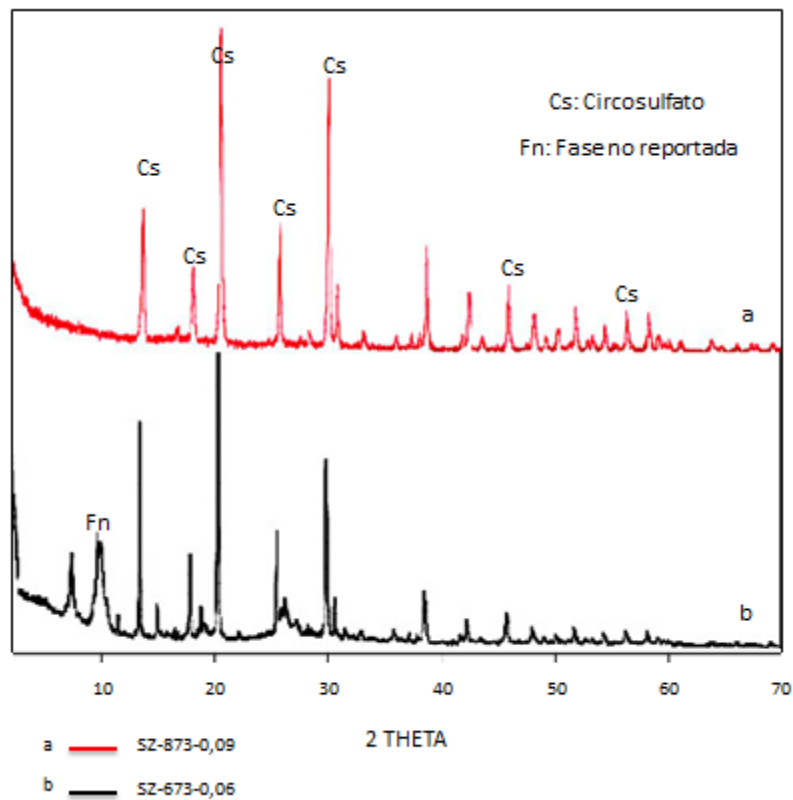
Catalizador	Rojo metilo $pK_a = +4.8$	Azul de timol $pK_a = +1.6$	Antraquinona $pK_a = -8.2$
SZ-673-0.06	0.25	0.024	-
SZ-873-0.09	0.25	0.024	-

Los catalizadores presentan una cantidad de sitios ácidos similares, por lo que se esperan actividades catalíticas similares.

3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX). Los perfiles de difracción de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ analizados se presentan en la figura 13.

El catalizador SZ-673-0.06 presenta cuatro fases cristalinas: circosulfato, hidróxido de sulfato de circonio hidratado, sulfato de circonio heptahidratado y una cuarta fase que no presenta coincidencia con ninguna fase cristalina reportada en la base de datos PDF-2 (ver anexo D).

Figura 13. Difractogramas de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.



El catalizador SZ-873-0.09 presenta solo una fase cristalina circosulfato.

Esta disminución de fases cristalinas presentes se atribuye a la mayor temperatura de calcinación a la que fue sometida.

Puede observarse un cambio en la fase cristalina del catalizador sólido al variar la temperatura de calcinación y la cantidad de sulfato agregado.

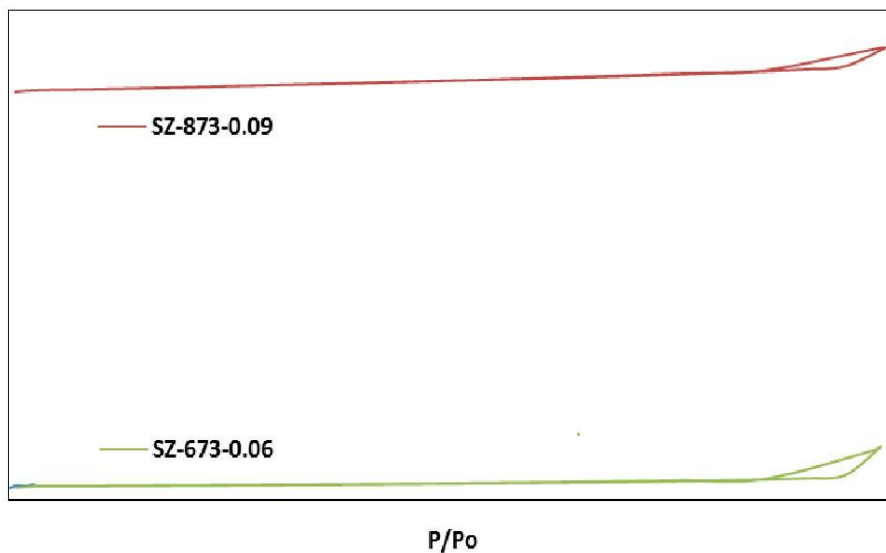
3.1.4 Área superficial BET. Las propiedades texturales de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ y el blanco ZrO_2 se presentan en la tabla 6, en la cual se especifica el área superficial específica y diámetro de poro.

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

Catalizador	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)
ZrO_2 -673	116	60
SZ-673-0.06	1	266
SZ-873-0.09	3	108

Las isotermas de adsorción que se muestran en la figura 14, son tipo IV propias de los óxidos metálicos. Con los datos obtenidos de tamaño de poro e isotermas de adsorción podemos establecer que los catalizadores sólidos poseen una estructura mesoporosa.

Figura 14. Isotermas de Adsorción de los catalizadores sólidos $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.



3.2 Actividad catalítica

3.2.1 Curva de Calibración. Los etilésteres de ácidos grasos presentes en el patrón preparado son separados mediante cromatografía de gases y se muestran en la figura 15.

Los parámetros cromatográficos de los componentes en la solución patrón se consignan en la tabla 7.

Figura 15. Componentes presentes en la solución patrón.

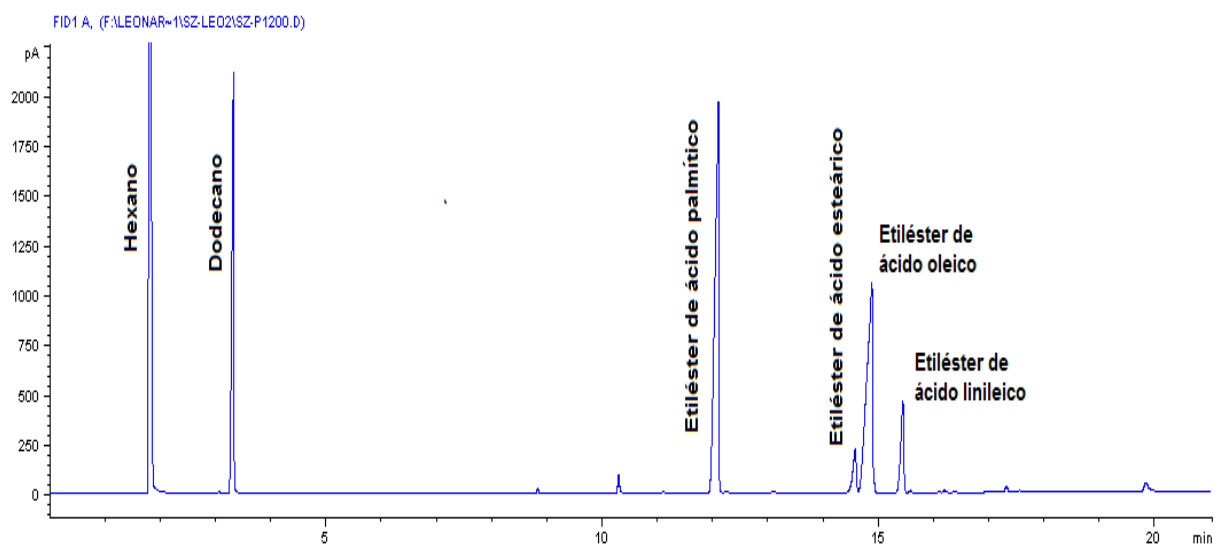


Tabla 7. Tiempos de retención de los componentes de la solución patrón.

Pico	\bar{t}_R [min]	Nombre
1	1.8	Hexano
2	2.0	Etolol
3	3.4	Dodecano
4	12.0	Etiléster de ácido palmítico
5	14.6	Etiléster de ácido esteárico
6	14.8	Etiléster de ácido oleico
7	15.5	Etiléster de ácido linoleico

Los datos necesarios para realizar la curva de calibración se muestran en la tala 8.

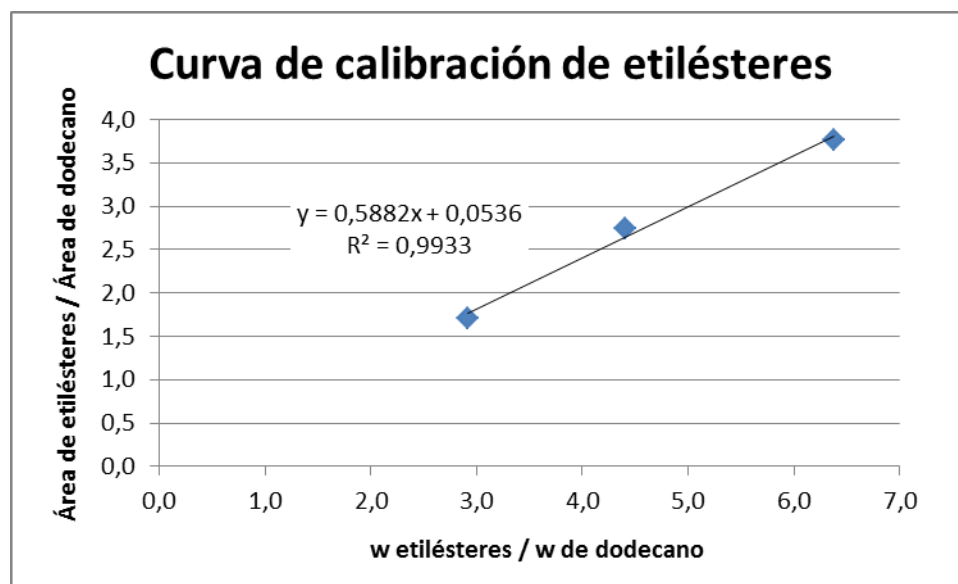
Tabla 8. Datos para la curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos.

	Patrón 60µL	Patrón 90µL	Patrón 120µL
w Et [g]	0,0431	0,0622	0,0932
w Dd [g]	0,0148	0,0141	0,0146
% Área Et	4,45	6,89	9,68
% Área Dd	2,60	2,51	2,57
%Área Et/%Área Dd	1,71	2,75	3,77
w Et/w Dd	2,91	4,41	6,38

Et= Etilésteres de ácidos grasos, Dd= Dodecano

Al graficar los valores de w etilésteres de ácidos grasos / w dodecano contra %Área de etilésteres de ácidos grasos / %Área de dodecano obtenemos nuestra curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos, tal como se ilustra en la figura 16.

Figura 16. Curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos.



La curva obtenida tiene un comportamiento lineal que se confirma por su valor de correlación muy cercano a uno. La pendiente de la recta representa el índice de retención relativo de los etilésteres de ácidos grasos a las condiciones experimentales de trabajo. La cuantificación de etilésteres de ácidos grasos puede realizarse teniendo en cuenta el índice de retención relativo de la siguiente forma:

$$IRR = \frac{\text{Área etilésteres}}{\text{Área dodecano}} \times \frac{w \text{ dodecano}}{w \text{ etilésteres}}$$

Despejando w etilésteres, se obtiene:

$$w \text{ etilésteres} = \frac{\text{Área etilésteres}}{\text{Área dodecano}} \times \frac{w \text{ dodecano}}{IRR}$$

Mediante esta relación es posible determinar la cantidad de etilésteres de ácidos grasos presente en una muestra problema.

3.2.2 Efecto de la relación molar aceite:etanol. El rendimiento de los etilésteres de ácidos grasos [45] se calculó conociendo la masa de etilésteres y los factores de dilución, relacionados en la siguiente expresión.

$$\% \text{ Rendimiento de etilésteres} = \frac{w \text{ etilésteres en mezcla de reacción}}{w \text{ de aceite inicial}} \times 100\%$$

Como,

$$\begin{aligned} & w \text{ etilésteres en mezcla de reacción} \\ &= w \text{ de mezcla de reacción} \times \frac{w \text{ de etilésteres en alícuota}}{w \text{ de alícuota}} \end{aligned}$$

Se tiene,

$$\% \text{ Rendimiento de etilésteres} = \frac{w \text{ de mezcla de reacción} \times \frac{w \text{ de etilésteres en alícuota}}{w \text{ de alícuota}}}{w \text{ de aceite inicial}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} & \% \text{ Rendimiento de etilésteres} \\ &= \frac{w \text{ de mezcla de reacción} \times w \text{ de etilésteres en alícuota}}{w \text{ de alícuota} \times w \text{ de aceite inicial}} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \% \text{ Rendimiento de etilésteres} \\ &= \frac{w \text{ de mezcla de reacción} \times \frac{\text{Área etilésteres}}{\text{Área dodecano}} \times \frac{w \text{ dodecano}}{IRR}}{w \text{ de alícuota} \times w \text{ de aceite inicial}} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \% \text{ Rendimiento de etilésteres} \\ &= \frac{w \text{ de mezcla de reacción} \times \text{Área etilésteres} \times w \text{ dodecano}}{w \text{ de alícuota} \times w \text{ de aceite inicial} \times \text{Área dodecano} \times IRR} \times 100\% \end{aligned}$$

Donde w de alícuota es el peso de los 80 μL de etilésteres de ácidos grasos de la muestra problema.

Los cromatogramas de todas las reacciones efectuadas durante el trabajo se muestran en el anexo E. Los rendimientos de etilésteres de ácidos grasos obtenidos para la reacción de transesterificación de aceite de palma refinado utilizando los catalizadores sólidos de circonia sulfatada, al variar la relación molar aceite:etanol, se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Efecto de la relación molar aceite:etanol.

Relación molar aceite:etanol	% Rendimiento de etilésteres
SZ-873-0,09-3% catalizador- 100°C	
1:5	74,3
1:10	82,0
1:15	86,0
1:20	49,2
SZ-673-0,06-3% catalizador- 100°C	
1:5	50,2
1:10	70,8
1:15	82,9
1:20	95,5

El comportamiento exhibido por los catalizadores es, en general, el de aumentar la conversión de aceite de palma cuando aumenta la relación molar de aceite:etanol, tal como se muestran en las figuras 17 y 18. Este comportamiento es explicado debido a que al aumentar la cantidad de etanol el equilibrio de la reacción se desplaza hacia los productos, y una mayor cantidad de etanol, aumenta la cantidad de aceite disuelto en el mismo, favoreciendo la velocidad de la reacción.

Sin embargo, el catalizador calcinado a 873 K experimenta una disminución en el porcentaje de rendimiento de etilésteres de ácidos grasos al aumentar la relación molar aceite:etanol de 1:15 a 1:20. Este comportamiento ha sido observado por otros autores cuando se utilizan catalizadores sólidos ácidos en reacciones de transesterificación [46-47], y se debe al bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte del etanol, impidiendo que se lleve a cabo la reacción.

Figura 17. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el catalizador calcinado a 873K.

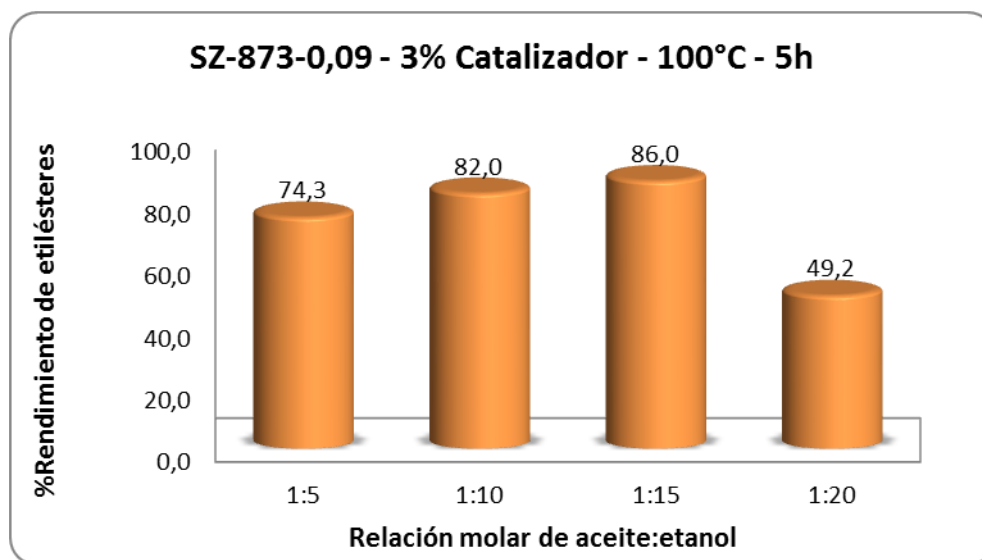
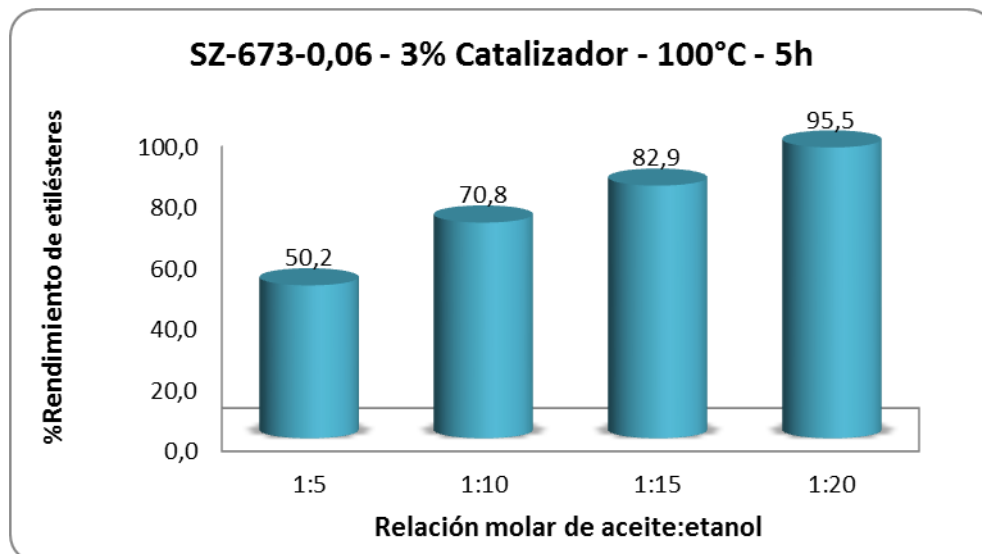


Figura 18. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el catalizador calcinado a 673K.



3.2.3 Efecto de la temperatura de reacción. El efecto de la temperatura en el rendimiento de etilésteres de ácidos grasos durante la reacción de transesterificación del aceite de palma refinado con etanol en presencia de las circonias sulfatadas, se muestra en la tabla 10.

El efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento de etilésteres de ácidos grasos muestra que al aumentar la temperatura, el rendimiento se incrementa, como se espera según la ecuación de velocidad de Arrhenius

$$K(T) = A \times e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Estos resultados indican que los dos catalizadores de circonia sulfatada utilizados no presentan problemas difusionales.

Tabla 10. Efecto de la Temperatura de reacción.

Temperatura [°C]	% Rendimiento de etilésteres
SZ-873-0,09-3% catalizador- 1:15	
60	17,9
80	20,2
100	86,0
120	87,7
SZ-673-0,06-3% catalizador- 1:20	
60	3,6
80	51,7
100	95,5
120	96,5

Los rendimientos de etilésteres obtenidos son mayores que los reportados por otros autores cuando utilizan catalizadores de circonia sulfatada en la reacción de transesterificación de triglicéridos en aceite de soya (75% de rendimiento a 300°C durante 20 horas) [48] y aceite de *cerbera odollam* (84% de rendimiento a 180°C durante 5 horas) [45]. Estos resultados son positivos para el objetivo de reducir costos, debido a que se obtienen mayores porcentajes de rendimiento a menores gastos de energía.

Figura 19. Actividad catalítica al variar temperatura para el catalizador calcinado a 873K.

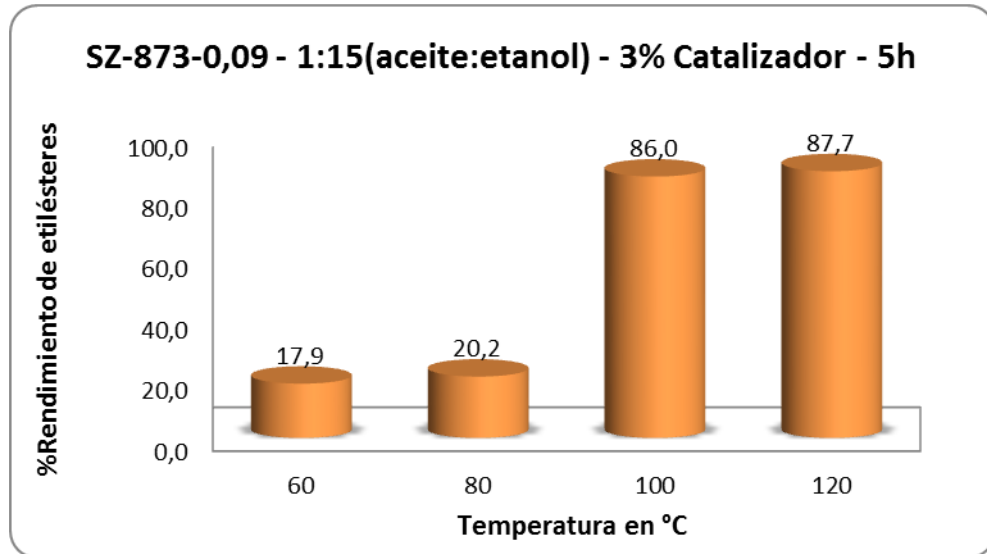
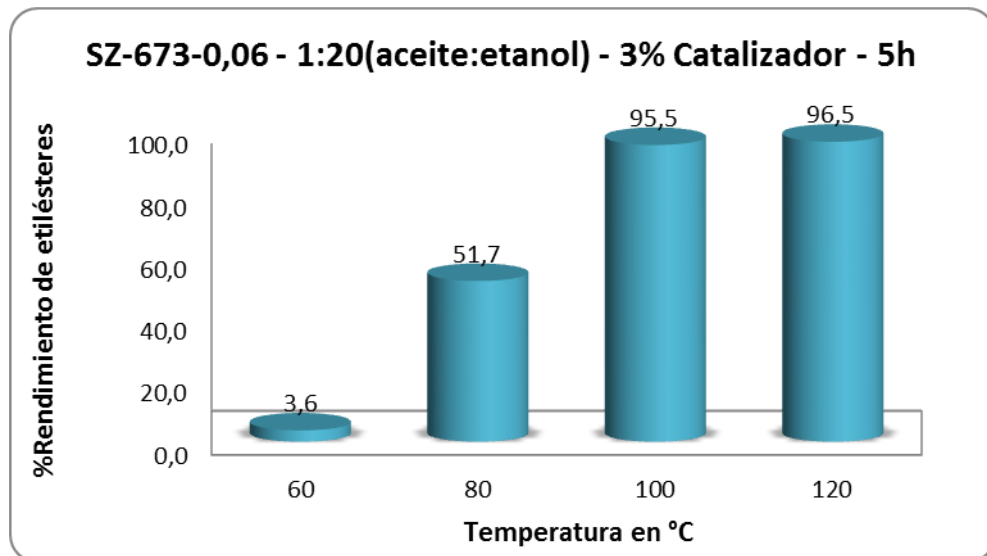


Figura 20. Actividad catalítica al variar temperatura para el catalizador calcinado a 673K.



3.2.4 Efecto del porcentaje en peso de catalizador. El efecto del porcentaje en peso del catalizador con respecto a la cantidad de aceite en el rendimiento de etilésteres de ácidos grasos con los catalizadores de circonia sulfatada, se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Efecto del porcentaje en peso de catalizador.

Cantidad de catalizador	% Rendimiento de etilésteres
SZ-873-0,09 - 1:15 - 120°C	
1%	45,6
2%	73,5
3%	87,7
SZ-673-0,06- 1:20 - 100°C	
1%	68,3
2%	75,4
3%	96,5

El comportamiento mostrado por los catalizadores en la conversión de aceite de palma refinado cuando se varía la cantidad de catalizador agregado es el esperado, según la ecuación de velocidad de Arrhenius. Estos resultados indican que no hay problemas difusionales al emplear los catalizadores mesoporosos de circonia sulfatada. Cuando se agrega menos cantidad de catalizador hay disponibles menos sitios activos en donde se lleve a cabo la reacción, de esta forma, el rendimiento debe disminuir; tal comportamiento lo muestran las figuras 21 y 22.

Figura 21. Actividad catalítica al variar la cantidad de catalizador para el catalizador calcinado a 873K.

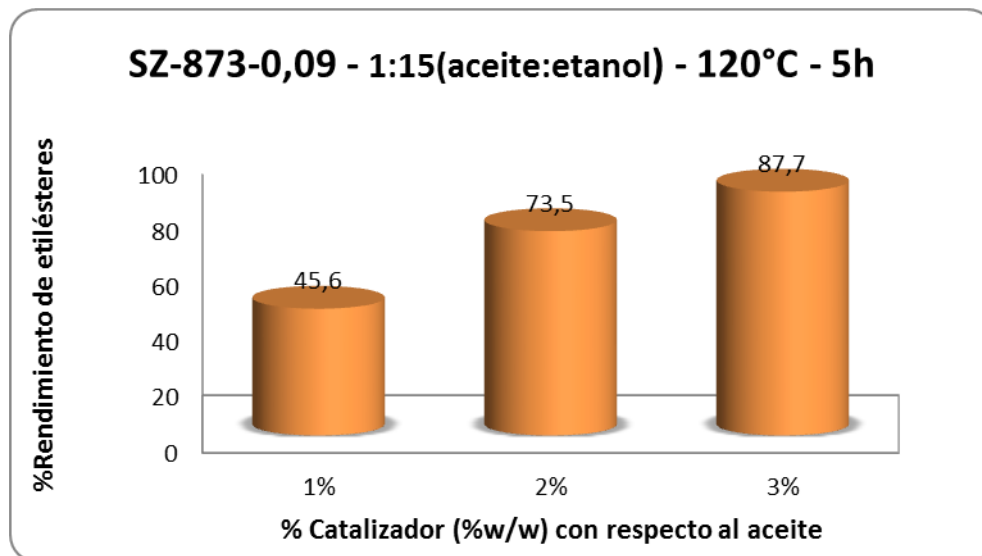
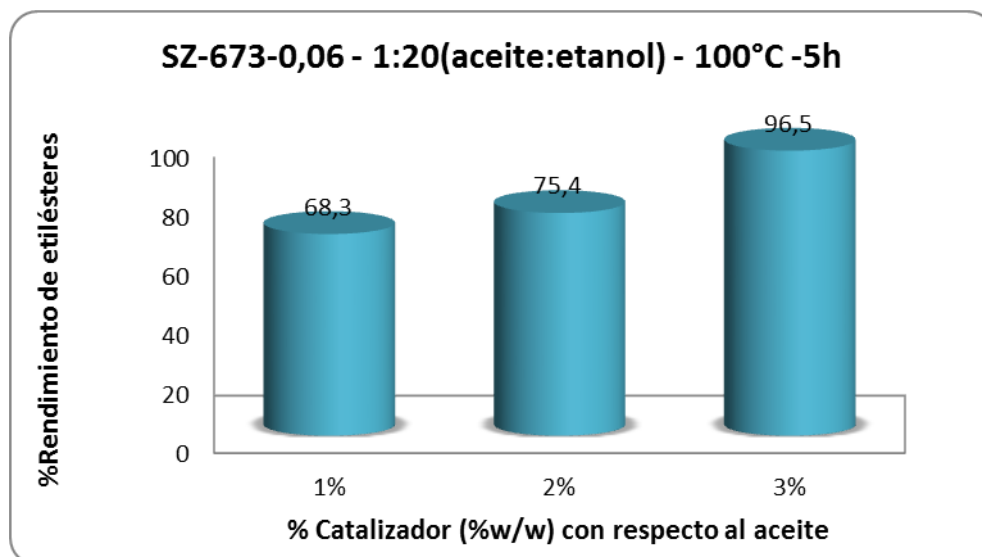


Figura 22. Actividad catalítica al variar la cantidad de catalizador para el catalizador calcinado a 673K.



3.2.5 Blancos de reacción. Los rendimientos de etilésteres de ácidos grasos de los blancos de los catalizadores, se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Actividad catalítica de los blancos de los catalizadores.

	% Rendimiento de etilésteres
ZrO ₂ -673	0,9
ZrO ₂ -873	0,7

El soporte de los catalizadores utilizados es inactivo en la reacción de transesterificación del aceite de palma refinado, presentando conversiones casi nulas. De esta forma, se verifica que la actividad de los catalizadores de circonia sulfatada es debido a la presencia de los grupos sulfatos que generan sitios ácidos de Lewis y de Brönsted.

3.2.6 Reacciones de reutilización. Los rendimientos de etilésteres de ácidos grasos de los catalizadores para tres ciclos de reacción consecutivos, se muestran en la tabla 13.

El comportamiento presentado por los catalizadores es de una disminución en la conversión de aceite de palma (ver figuras 23 y 24). La disminución del rendimiento se da por el ensuciamiento y/o envenenamiento del catalizador tal como se reporta en estudios realizados con circonia sulfatada [36]. Sin embargo este comportamiento no es tan pronunciado y evidencia la presencia de estabilidad por parte de los catalizadores. Como parte de probar esta estabilidad se tomaron espectros infrarrojos a los catalizadores ya usados que se muestran

en el anexo C, y confirma la presencia de grupos activos, es decir de los grupos sulfato.

Tabla 13. Reutilización de los catalizadores.

Ciclo	% Rendimiento de etilésteres
SZ-873-0,09 - 1:15 - 120°C - 3% catalizador	
1 ciclo	87,7
2 ciclo	73,5
3 ciclo	45,6
SZ-673-0,06 - 1:20 - 100°C - 3% catalizador	
1 ciclo	96,5
2 ciclo	75,4
3 ciclo	68,3

Figura 23. Reutilización del catalizador calcinado a 873K.

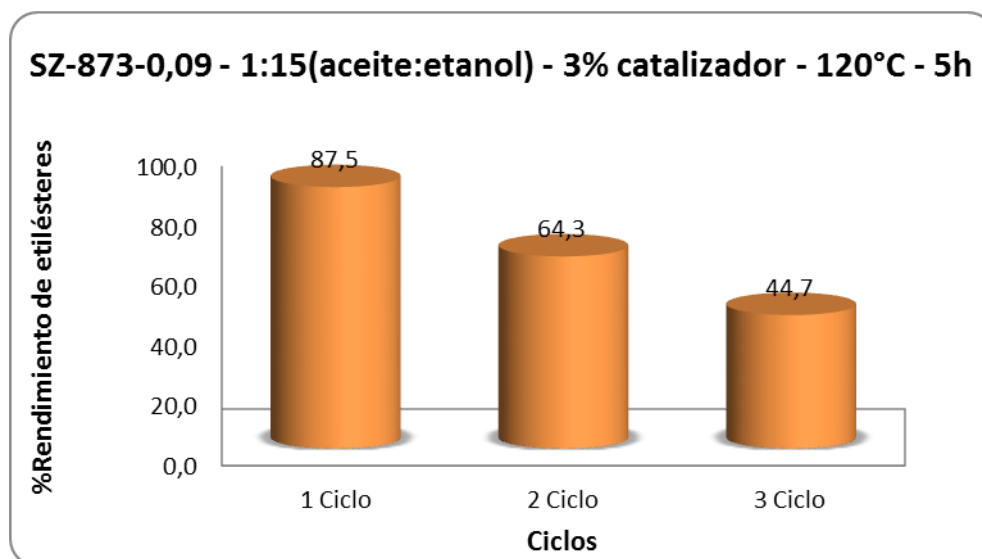
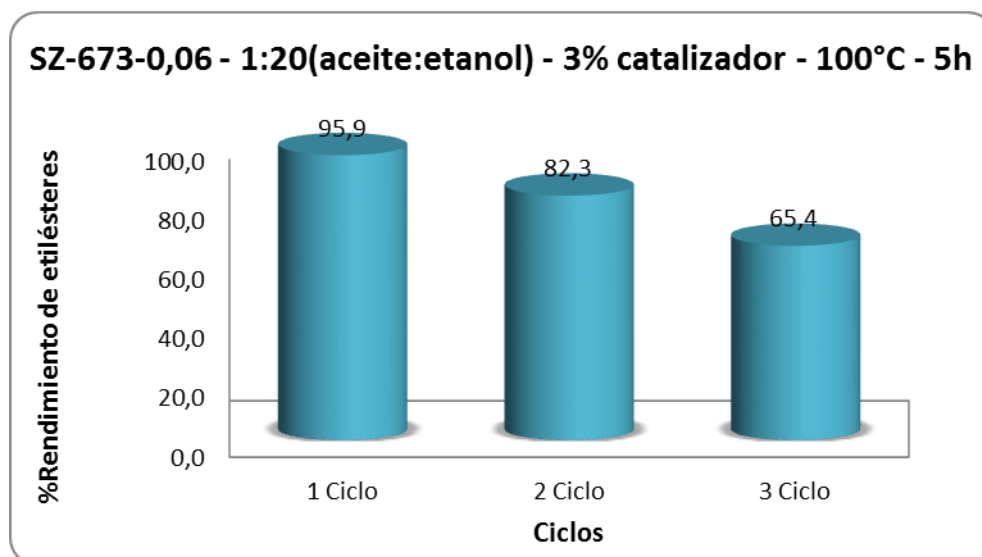


Figura 24. Reutilización del catalizador calcinado a 673K.



CONCLUSIONES

Los catalizadores de circonia sulfatada SZ-673-0.06 y SZ-873-0.09 son capaces de promover la reacción de transesterificación del aceite de palma con etanol. Los porcentajes de conversión son altos con los dos catalizadores mesoporosos con propiedades texturales favorables como el diámetro de poro alto y el área superficial baja. Los dos catalizadores de circonia sulfatada presentan propiedades estructurales favorables para la reacción de transesterificación de aceite de palma refinado debido a la presencia de fases cristalinas como el circo sulfato y, además, a una fase cristalina nueva no reportada en la base de datos pdf-2 de la ICDD, favoreciendo la difusión de las moléculas de triglicéridos y etanol en el catalizador, permitiendo que los sitios ácidos presentes promueven la conversión deseada. La conversión se da gracias al agente activo y no al soporte de ZrO_2 .

Las condiciones experimentales favorables para realizar la reacción de transesterificación del aceite de palma refinado son: una temperatura de reacción de $120^{\circ}C$, relación molar aceite:etanol 1:20, 3% de catalizador con respecto al aceite para el catalizador de circonia sulfatada SZ-673-0.06, y una temperatura de reacción de $120^{\circ}C$, relación molar aceite:etanol 1:15, 3% de catalizador con respecto al aceite para el catalizador de circonia sulfatada SZ-873-0.09. Son indispensables temperaturas mayores a $100^{\circ}C$ que den la energía de activación suficiente a la reacción para obtener porcentajes de rendimientos de etilésteres altos.

Los catalizadores estudiados experimentan una desactivación en reacciones consecutivas que se evidencia por la disminución del rendimiento de conversión, pero esta disminución no es pronunciada. Así, la desactivación es por ensuciamiento, permitiéndole al catalizador recuperar la actividad con tratamientos adecuados. El agente activo sigue presente en los catalizadores reutilizados.

BIBLIOGRAFIA

[1] WU, D. Advances in china's refining and petrochemical catalysts. EN: Catalysis today, 30 (1996) p. 21-31.

[2] QI, X.; [et al.] Sulfated zirconia as a solid acid catalysis for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. EN: Catalysis communications, 10 (2009) p. 1771-1775.

[3] MOHAMED, M.; ABU-ZIED, B. Acid properties of sulfated iron oxide supported molybdenum catalysts. EN: Thermochemica acta, volume 359 (2000) p. 109-117.

[4] LAM, M.; LEE, K.; MOHAMED, A. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil. EN: Applied catalysis B: Environmental, volume 93 (2009) p. 134-139.

[5] ROPERO, L.; [et al.] Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: a very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. EN: Applied Catalysis A: General, 379 (2010) p. 24-29.

[6] MISHRA, H.; PARIDA, K. Studies on sulphated zirconia: synthesis, physico-chemical characterisation and n-butane isomerisation activity. EN: Applied Catalysis A: General, 224 (2002) p. 179-189.

[7] REDDY BM.; PATIL MK. Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. EN: Chemical Reviews, Vol. 109 (2009), No. 6, p. 1185-2208.

[8] LÓPEZ DE,; LOTERO E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. EN: Applied Catalysis A: General, 295 (2005) p. 97-105.

[9] LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. EN: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 245 (2006) p. 132-140.

[10] OLIVEIRA, C. F.; [et al.] Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. EN: Applied Catalysis A: General, 372 (2010) p. 153-161.

[11] AGUILAR, G. Fundamentos de catálisis. EN: Alfa-omega grupo editor, S.A., (2002) p. 27-59.

[12] DIAZ AUÑÓN, J. A. Heterogenización de complejos metálicos con actividad catalítica: catalizadores híbridos. EN: Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante. Alicante (2006).

[13] ARBELÁEZ, A. y RIVERA, M. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de Biodiesel a partir de algunos aceites vegetales Colombianos. EN: Proyecto de Grado de la Universidad EAFIT. Medellín (2007).

[14] DROGUETT, S. Elementos de Catálisis Heterogénea. EN: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. (1983) p. 35-36.

[15] SARTORI, G. Advances in Friedel-Crafts acylation reactions. EN: Taylor y Francis Group : New York, 2010. Capítulo 4.

[16] CORTEZ, L.; [et al.] Isomerización de n-pentano mediante óxidos de circonio dopados con ión borato. EN: Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5 (2006) p. 321-327.

[17] TYAGI, B.; MISHRA, M. K.; JASRA, R. V. Solvent free isomerisation of longifolene with nano-crystalline sulphated zirconia. EN: Catalysis Communications, 7 (2006) p. 52-57.

[18] TRUNG, M.; [et al.] Influence of the calcination temperatura on the acidic and catalytic properties of sulphated zirconia. EN: Applied Catalysis A: General, 171 (1998) p. 207-217.

[19] CHING JUAN; [et al.] The zirconium sulfate microcrystal structure in relation to their activity in the esterification. EN: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 272 (2007) p. 91-95.

[20] CHING JUAN, J.; ZHANG, J.; AMBAR YARMO, M. Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. EN: Applied Catalysis A: General, 332 (2007) p. 209-215.

[21] ARDIZZONE, S.; [et al.] Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol-gel precursors: the role of the surface features. EN: Journal of Catalysis, 227 (2004) p. 470-478.

[22] ARDIZZONE, S.; [et al.] Liquid phase reactions catalyzed by Fe- and Mn-sulphated ZrO₂. EN: Applied Catalysis A: General, 360 (2009) p. 137-144.

[23] WANG, J. A.; [et al.] Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. EN: Catalysis Today, 68 (2001) p. 21-30.

[24] SANDOVAL, G.; [et al.] Caracterización de las propiedades ácidas de circonia sulfonada. EN: Revista Mexicana de Ingeniería Química, 3 (2004) p. 177-180.

[25] QUASCHNING, V.; [et al.] Properties of modified zirconia used as friedel-crafts-acylationcatalysts. EN: Journal of Catalysis, 177 (1998) p. 164-174.

[26] SOHN, J. R.; KIM, H. W. Catalytic and surface properties of ZrO₂ modified with sulfur compounds. EN: Journal of Molecular Catalysis, 52 (1989) p. 361-374.

[27] MORTERRA, C.; CERRATO, G.; BOLIS, V. Lewis and Bronsted acidity at the surface of sulfate-doped ZrO₂ catalysts. EN: Catalysis Today, 17(1993) p. 505-515.

[28] NASCIMENTO, P.; [et al.] ZrO₂-SO₄²⁻ Catalysts. Nature and stability of acid sites responsible for n-butane isomerization. Studies in Surface. EN: Science and Catalysis, 75 (1993) p. 1185-1197.

[29] MELADA, S.; ARDIZZONE, S. A.; BIANCHI, C. L. Sulphated zirconia by sol-gel route. The effects of the preparative variables. EN: Microporous and Mesoporous Materials, 73 (2004) p. 203-209.

[30] MORTERRA, C.; [et al.] On the surface acidity of some sulfate-doped ZrO₂ catalysts. EN: Journal of Catalysis, 142 (1993) p. 349-367.

[31] CHEN, F. R.; [et al.] Study of acid and catalytic activity of sulfated zirconia catalyst. EN: Journal of Catalysis, 143 (1993) p. 616.

[32] COMELLI, R. A.; VERA, C. R.; PARERA, J. M. Influence of ZrO₂ crystalline-structure and sulfate ion concentration on the catalytic activity of SO₄²⁻ ZrO₂. EN: Journal of Catalysis, 151 (1995) p. 96-101.

[33] SIGNORETO, M., [et al.] Mesoporous sulphated zirconia by liquid-crystal templating method. EN: Microporous and Mesoporous Materials, 91 (2006) p. 23-32.

[34] SEGURA, A., [et al.] Preparación de circonia sulfatada promovida con aluminio con actividad catalítica para la isomerización del butano y heptano. EN: Revista Energética, 38 (2007) p. 39-45.

[35] Federación nacional de cultivadores de palma de aceite, FEDEPALMA. [En línea] << <http://www.fedepalma.org/pyr.htm>>>, consultado en septiembre del 2011.

[36] López DE; [et al.] Transesterification of triacitin with metanol on solid acid and base catalysts. EN: Applied Catalysis A: General, 295 (2005) p. 97-105.

[37] GARCIA, S., OLIVEROS, A. Preparación y caracterización de catalizadores sólidos de circonias sulfatadas (ZrO_2/SO_4^{2-}) para la reacción de esterificación del ácido oleico. EN: Proyecto de grado de la Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (2010).

[38] YURDAKOC, M., AKCAY, M., TONBUL, Y., YURDAKOC, K. EN: Journal Chemical, 23 (1999) p. 319-327.

[39] BENES, H. A. Acidity of Catalyst Surfaces I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators.

[40] INDUARTI, E. Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. EN: Journal of Food Composition and Analysis, 18 (2005) p. 161–170.

[41] FREDERIC G. C.; JACQUES C. V. EN: Journal of Catalysis, 152 (1995) p. 341-349.

[42] NAKAMOTO K. Infrared and Raman Spectral of inorganic and coordination compounds. 4ª Edición (1986) p. 248-251.

[43] MANOILOVA, O. V.; OLINDO, R.; OTERO ÁREAN, C.; LERCHER, J. A. EN: Catalysis Communications, 8 (2007) p. 865–870.

[44] HERNÁNDEZ ; [et al.] EN: Superficies y Vacío, 22 (2009) p. 1-9.

[45] KANSEDO, J., LEE, K., BHATIA, S. Cerbera odollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production. EN: Fuel, 88 (2009) p. 1148-1150.

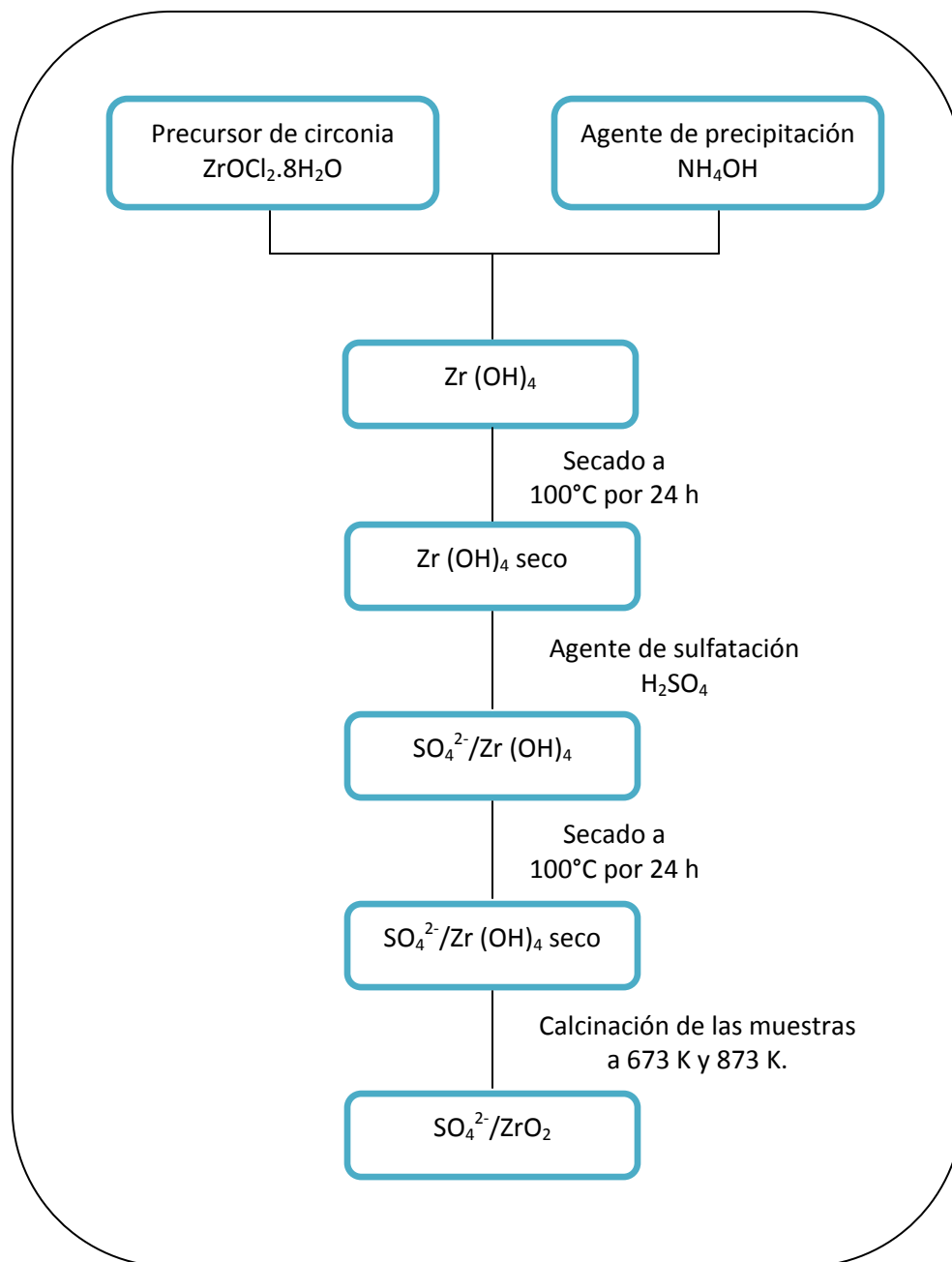
[46] KHDER, A.; EL-SHARKAMY, E.; EL-HAKAM, S. AHMED. A. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst. EN: Catalysis communications, 9 (2008) p. 769-777.

[47] LAM, M.; LEE, K. Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: a case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst. EN: Fuel, 89 (2010) p. 3866-3870.

[48] FURUTA, S.; MATSUSASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. EN: Catalysis communications, 5 (2009) p. 721-723.

ANEXO A

Figura A1. Esquema de preparación de los catalizadores sólidos de circonia sulfatada



ANEXO B

Figura B1. Rampa de calentamiento del cromatógrafo

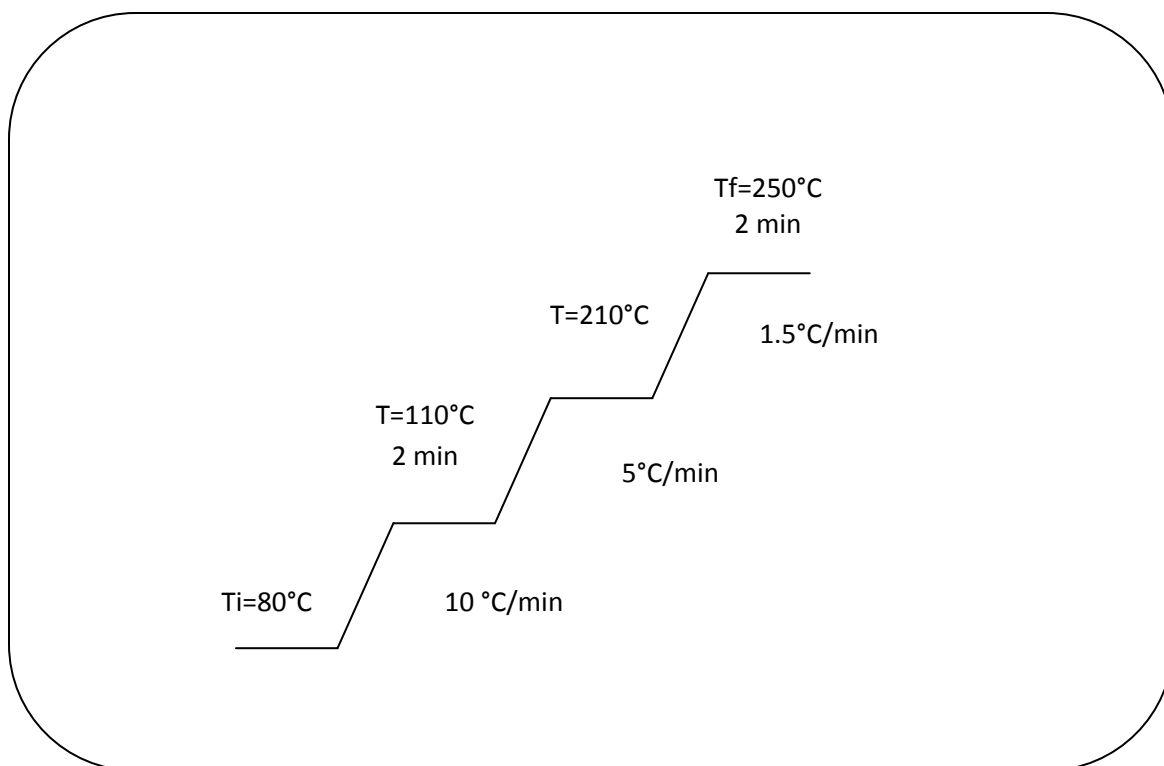


Tabla B1. Parámetros del cromatógrafo utilizados en el análisis de la actividad catalítica en la reacción de esterificación

COLUMNA	Presión: 12 psi Flujo: 1.7 ml/min Velocidad promedio: 35 cm/s
INYECTOR	Temperatura: 250 °C Gas de arrastre: He Presión: 12 psi Split: 1:50
DETECTOR	Temperatura: 250°C Flujo de aire: 350 ml/min Flujo de hidrógeno: 35 ml/min

ANEXO C

Figura C1. Espectro de infrarrojo del catalizador ZrO_2 -673

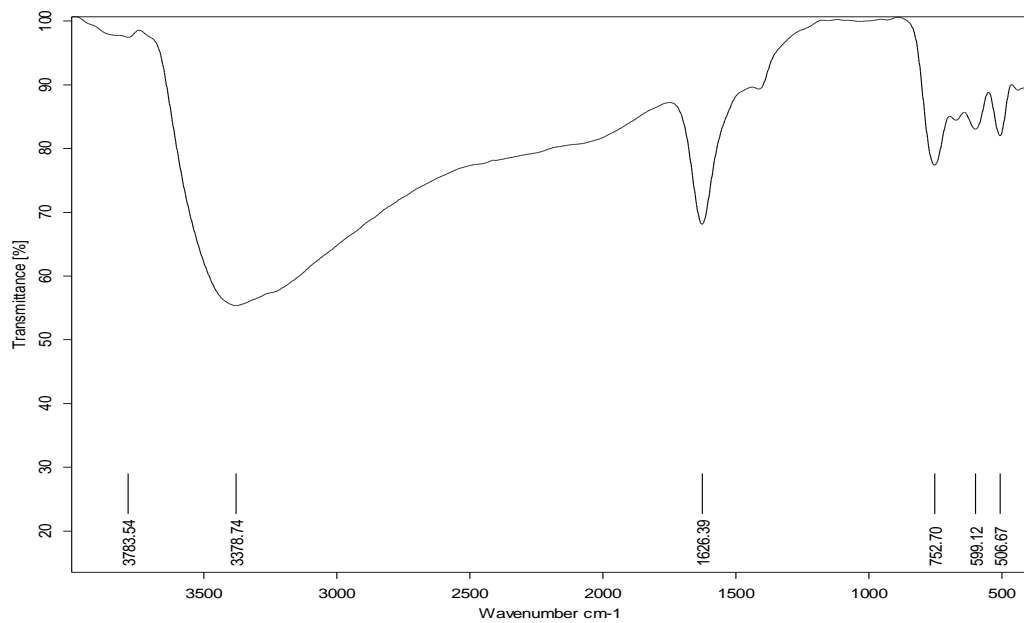


Figura C2. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-673-0.06

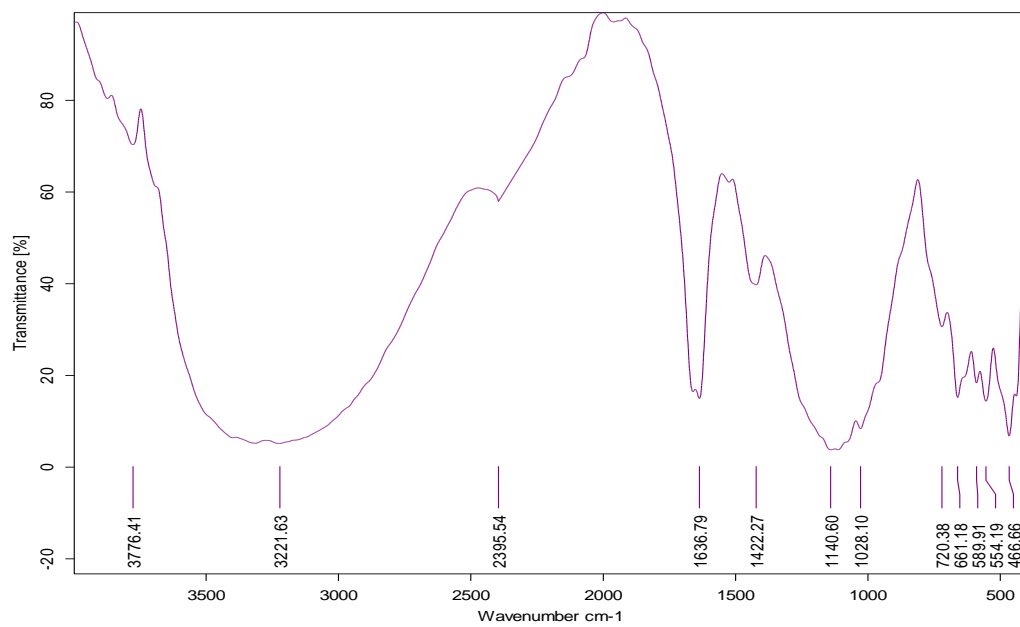


Figura C3. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-873-0.09

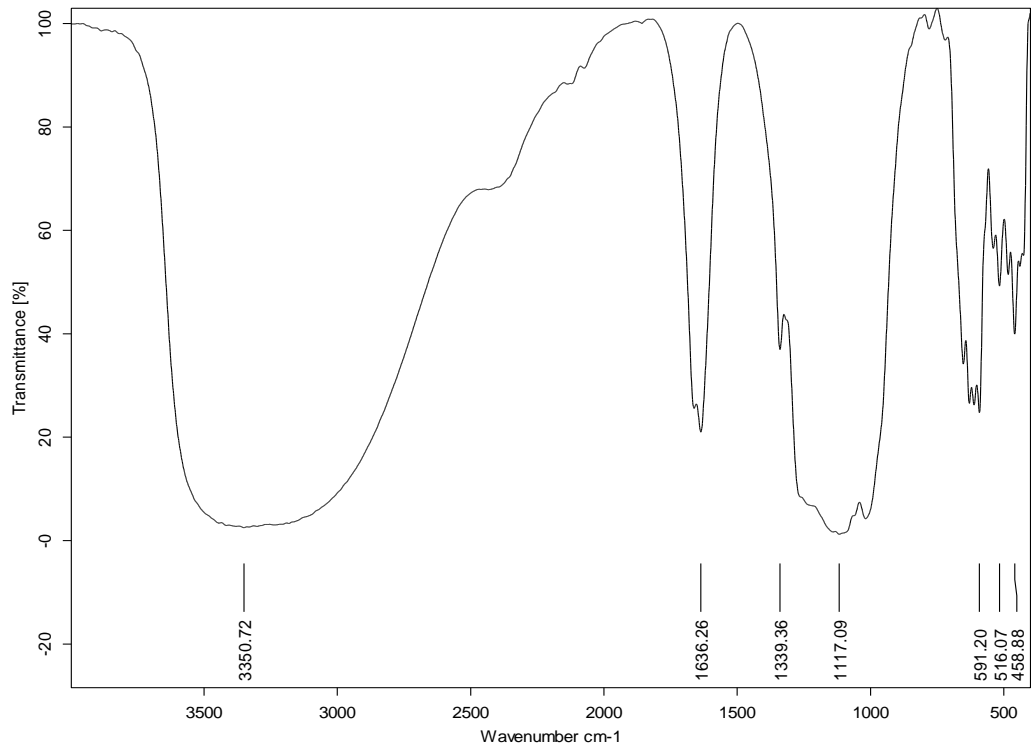


Figura C4. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-673-0.06 fresco y usado

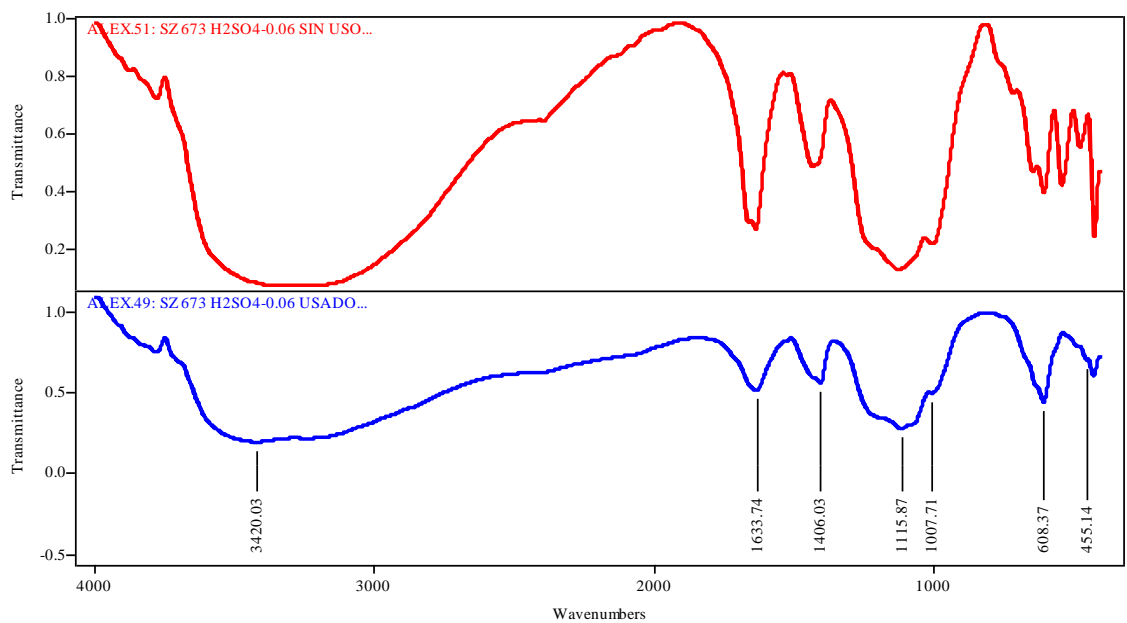
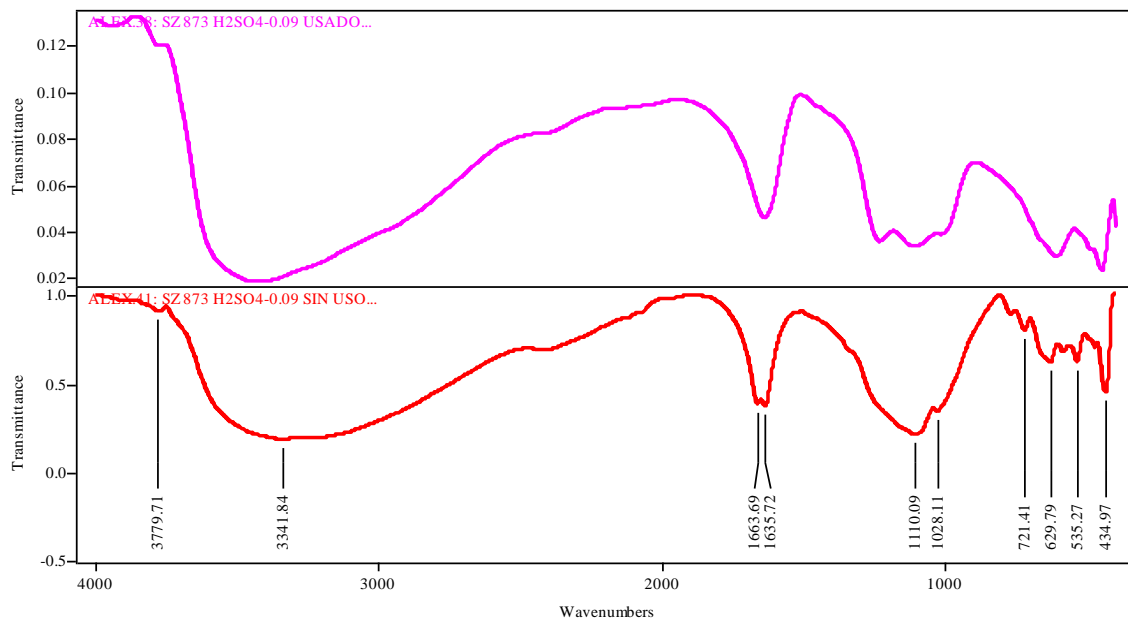


Figura C5. Espectro de infrarrojo del catalizador SZ-873-0.09 fresco y usado



ANEXO D

Tabla D1. Resultados de DRX del catalizador SZ-673-0.06

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	010-85-0703	Circosulfato
	$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	000-38-0531	Hidróxido sulfato de Zirconio hidratado
	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_7$	010-74-0540	Sulfato de Zirconio Heptahidratado

Figura D1. Patrón de DRX del catalizador SZ-673-0.06

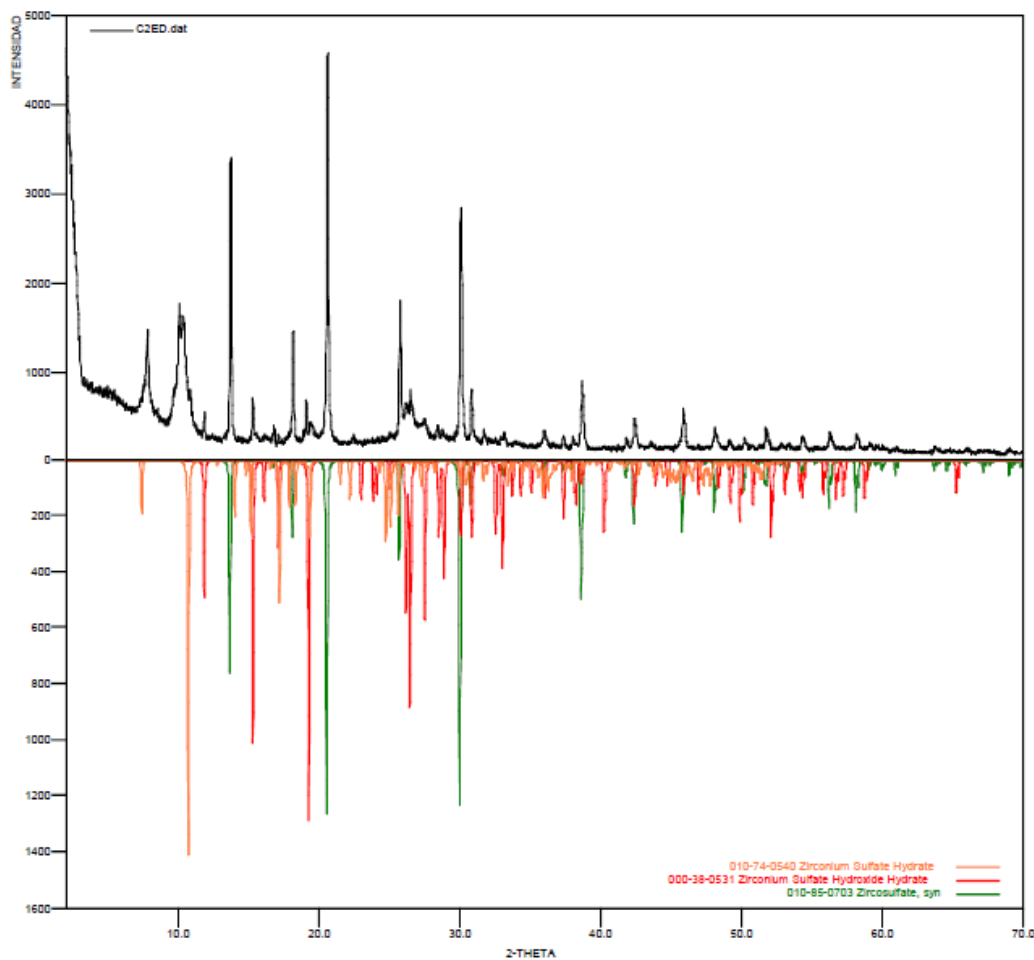
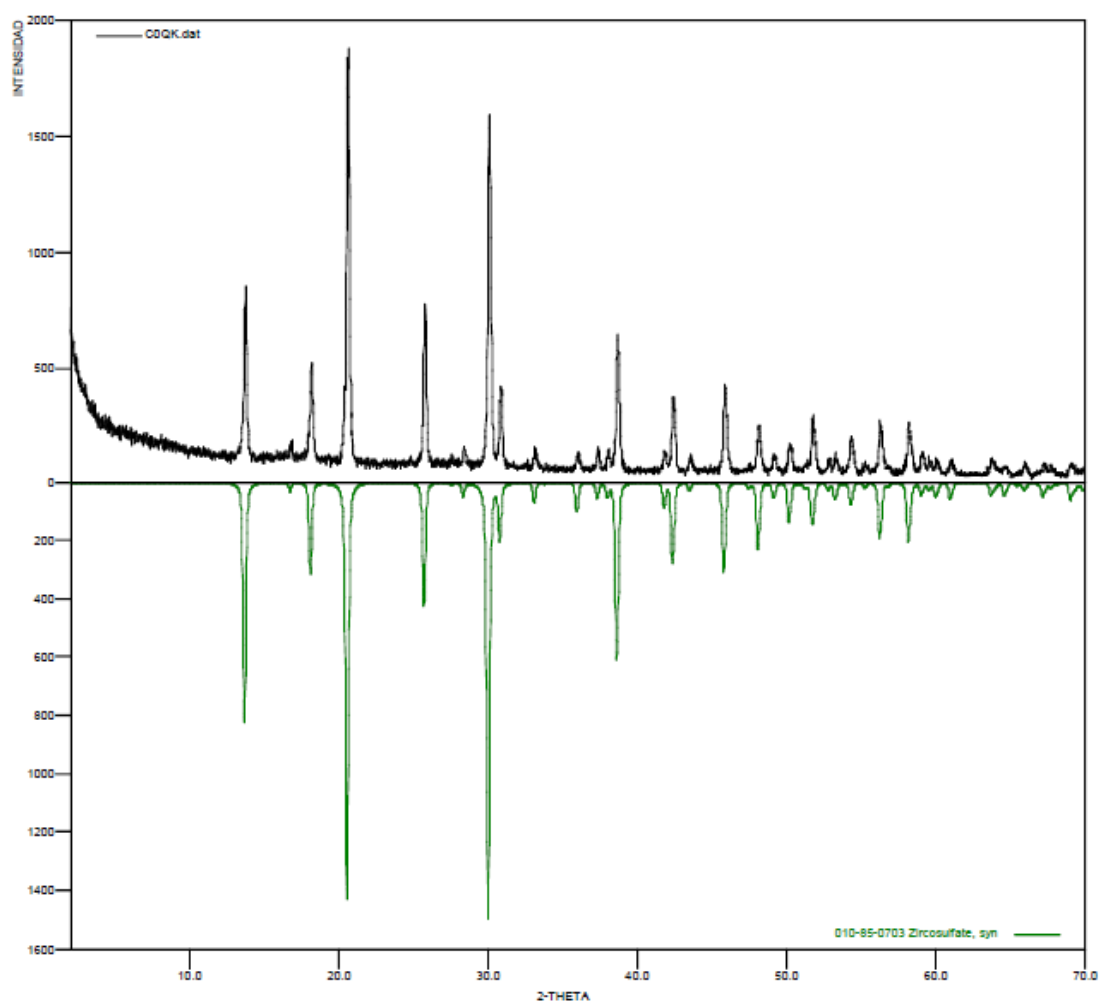


Tabla D2. Resultados de DRX del catalizador SZ-873-0.09

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
CRISTALINOS	$Zr(SO_4)_2(H_2O)_4$	010-85-0703	Circosulfato

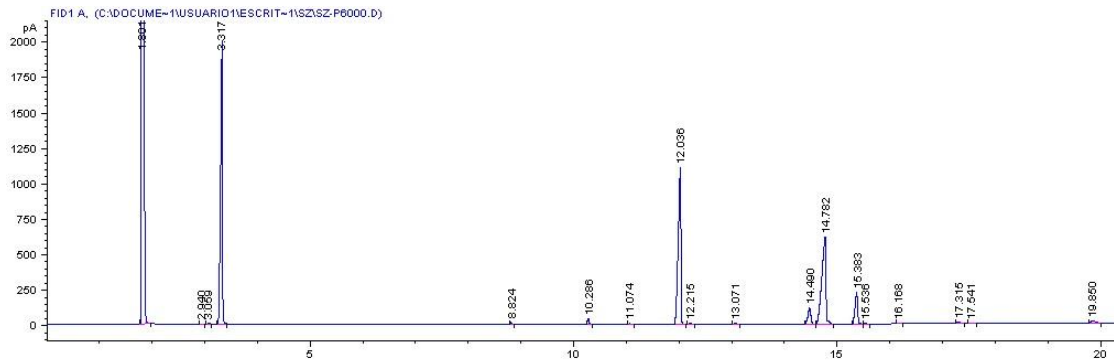
Figura D2. Patrón de DRX del catalizador SZ-873-0.09



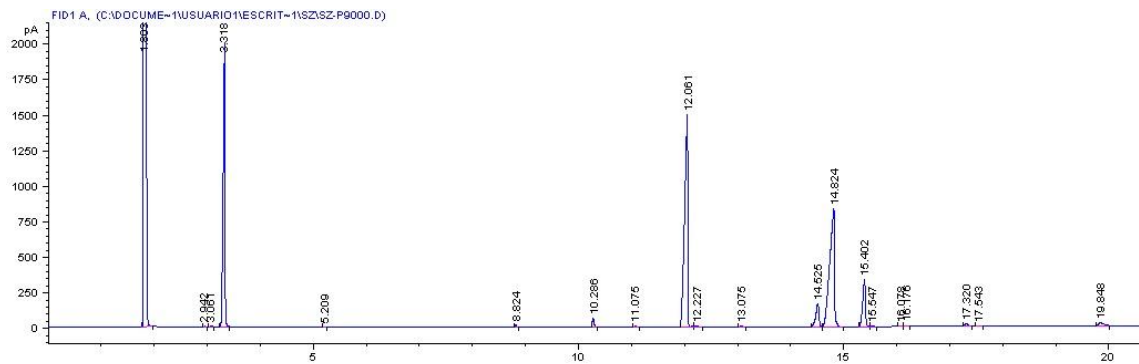
ANEXO E

Figura E1. Cromatogramas de las soluciones patrónes.

Patrón 60µL



Patrón 90µL



Patrón 120µL

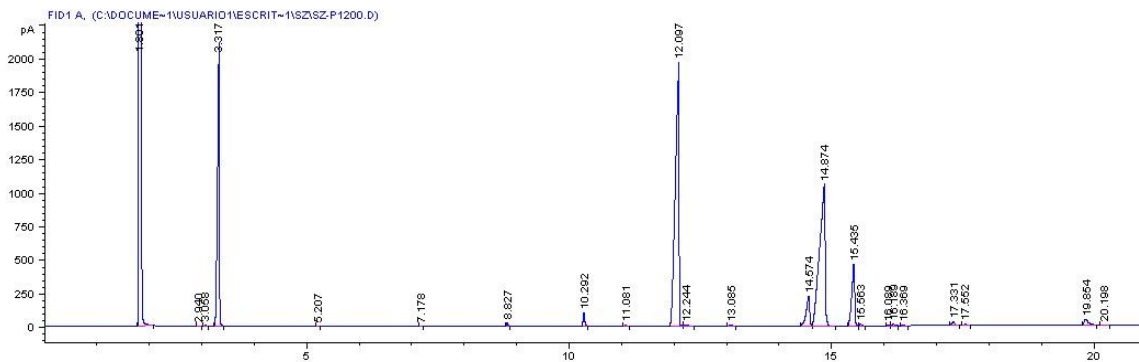
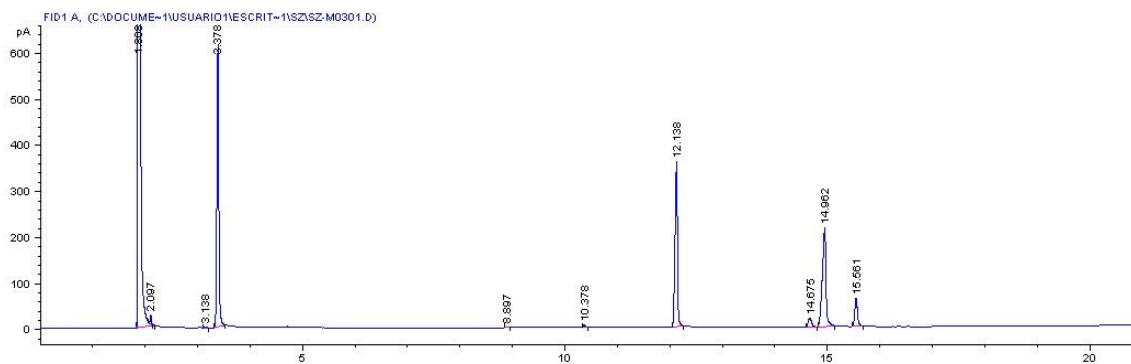
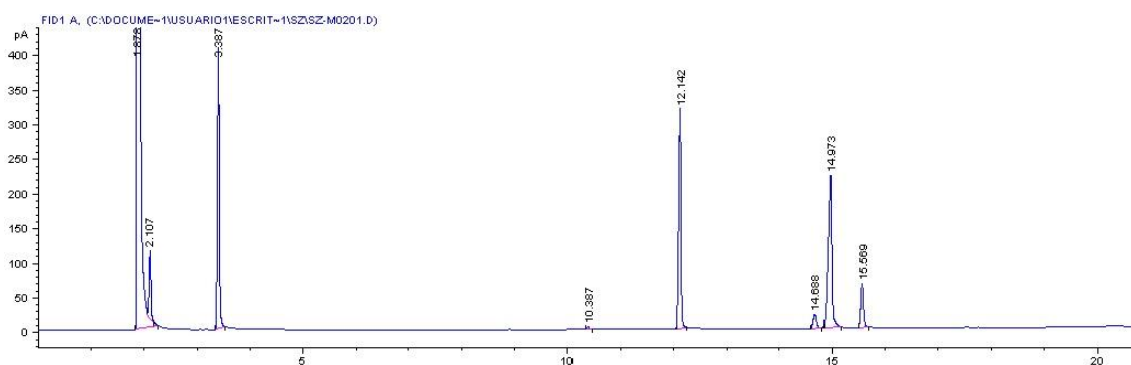


Figura E2. Cromatogramas del efecto de la relación molar aceite:etanol para el catalizador calcinado a 873K.

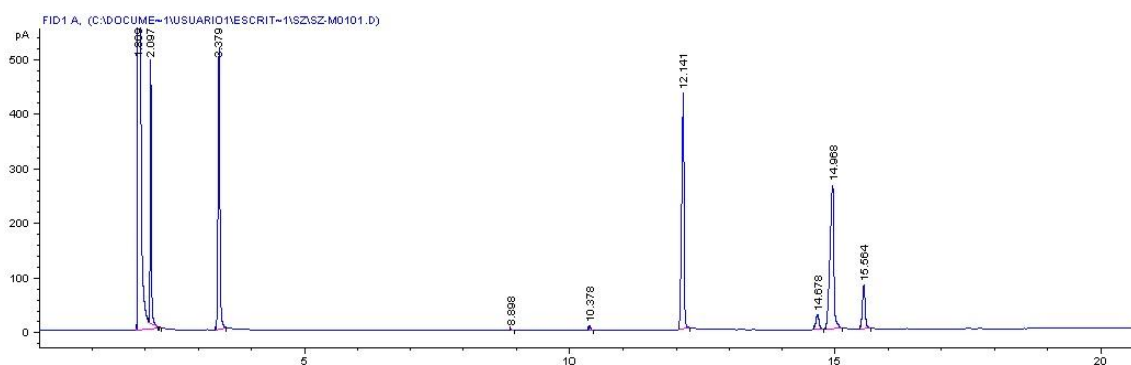
Relación molar 1:5



Relación molar 1:10



Relación molar 1:15



Relación molar 1:20

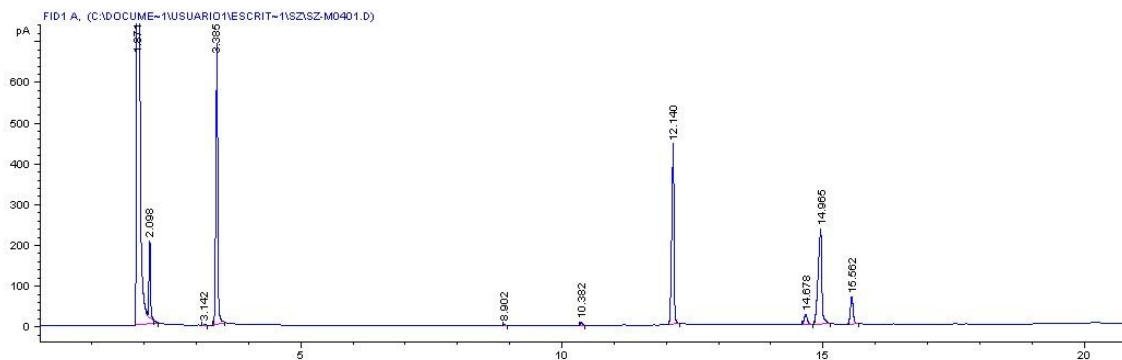
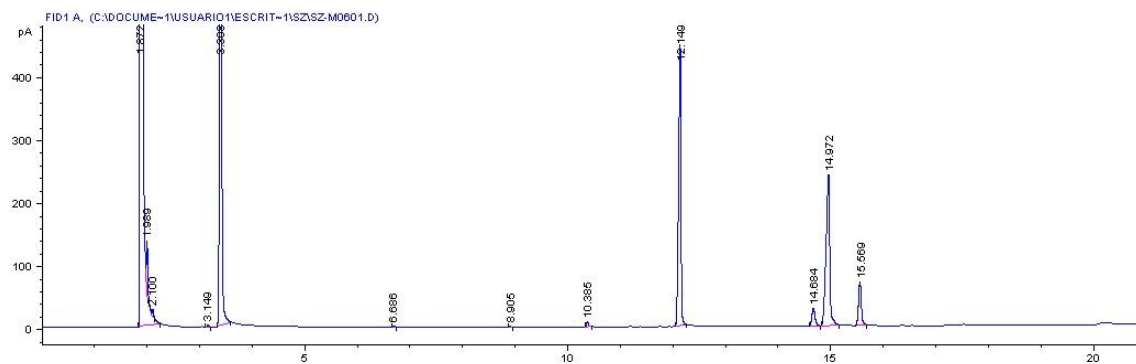
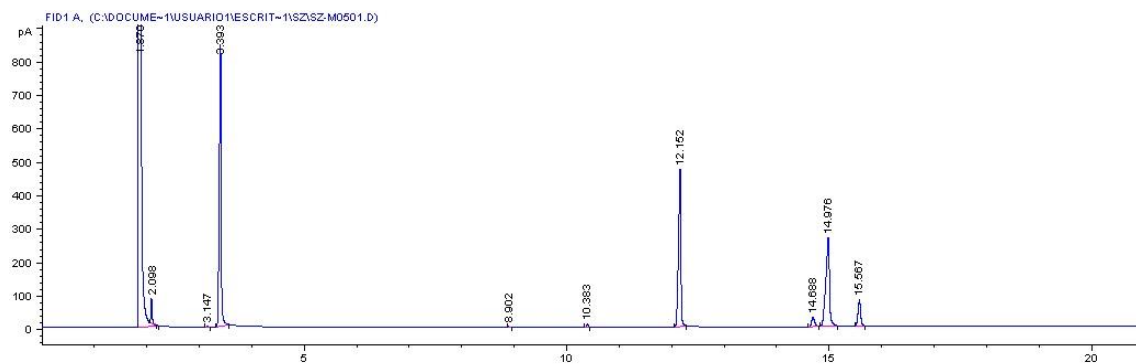


Figura E3. Cromatogramas del efecto de la relación molar aceite:etanol para el catalizador calcinado a 673K.

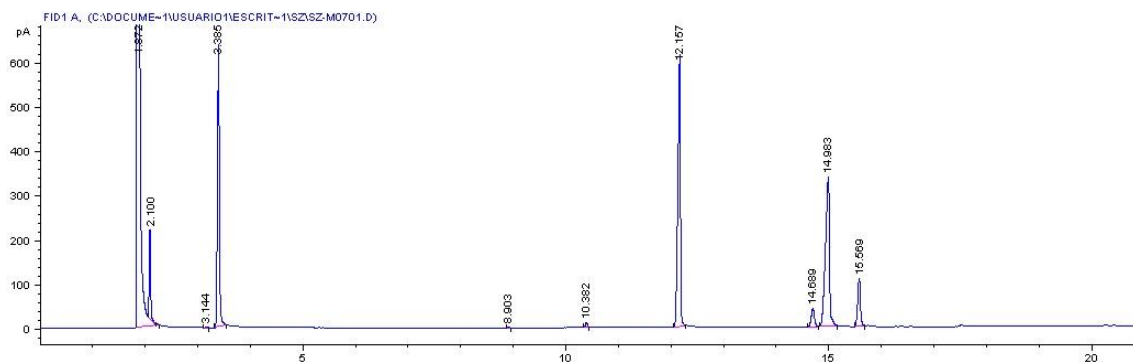
Relación molar 1:5



Relación molar 1:10



Relación molar 1:15



Relación molar 1:20

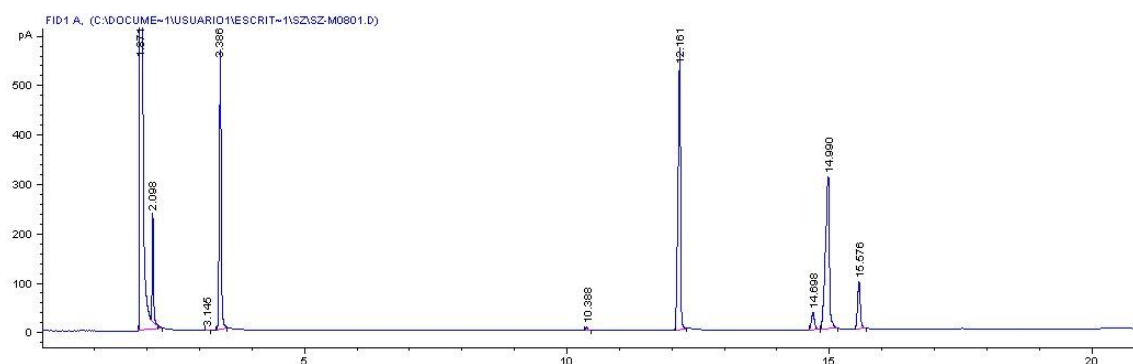
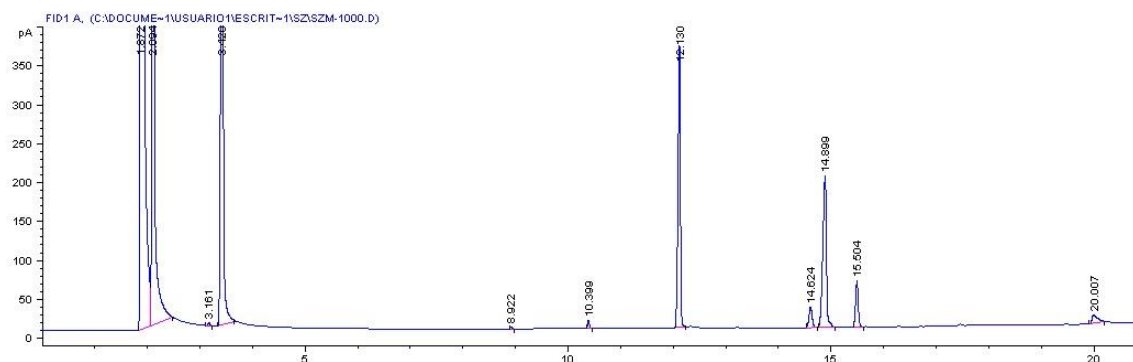
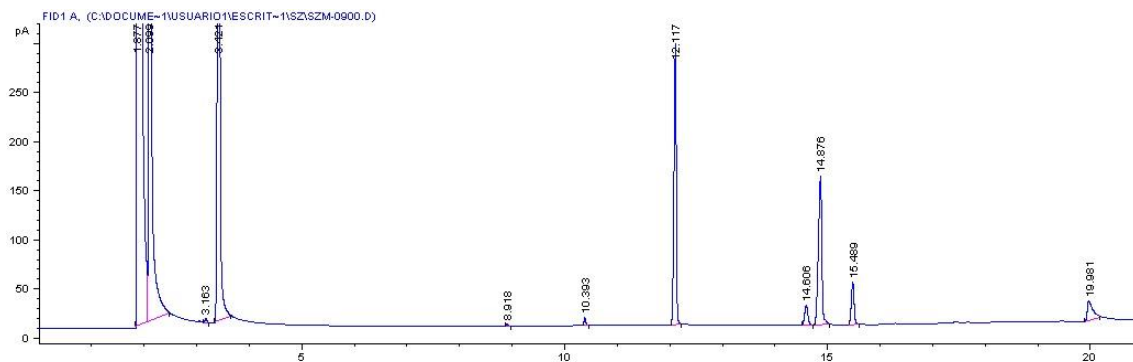


Figura E4. Cromatogramas del efecto de la temperatura de reacción para el catalizador calcinado a 873K.

Temperatura 60°C



Temperatura 80°C



Temperatura 120°C

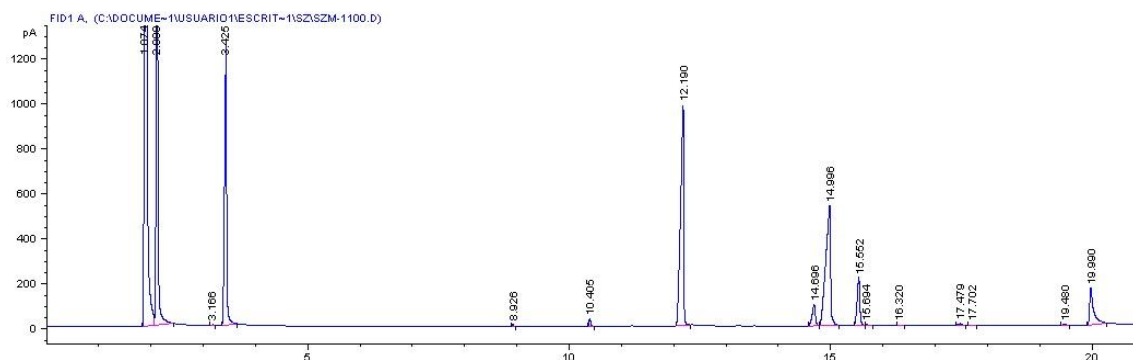
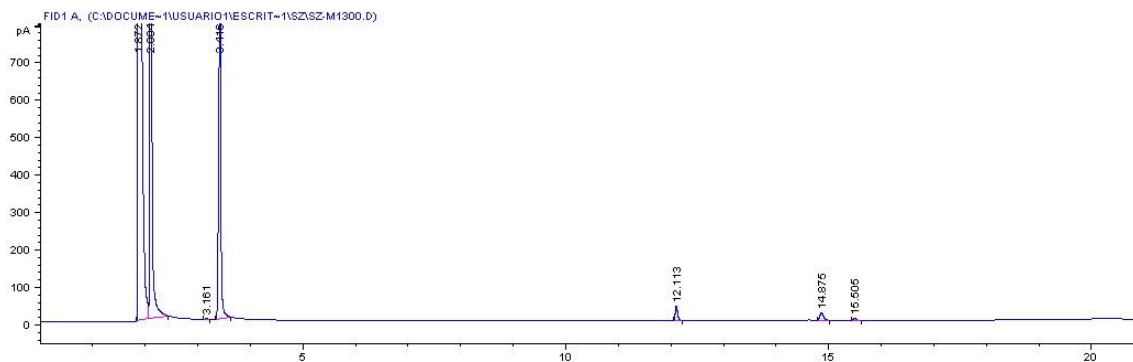
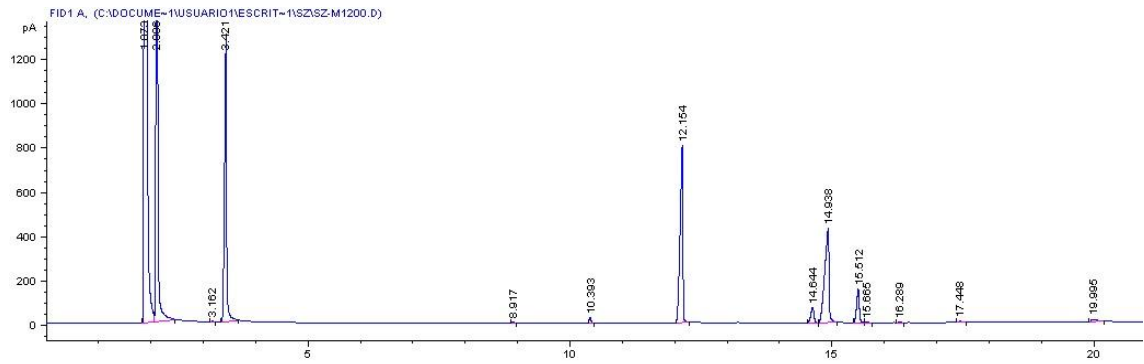


Figura E5. Cromatogramas del efecto de la temperatura de reacción para el catalizador calcinado a 673K.

Temperatura 60°C



Temperatura 80°C



Temperatura 120°C

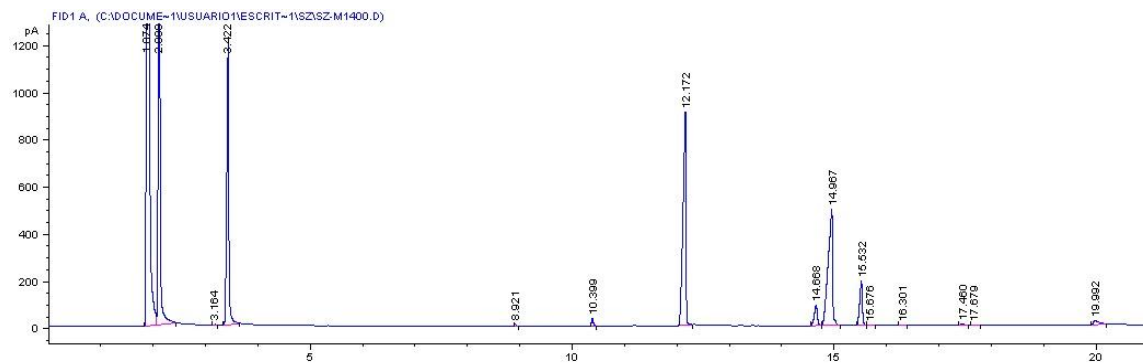
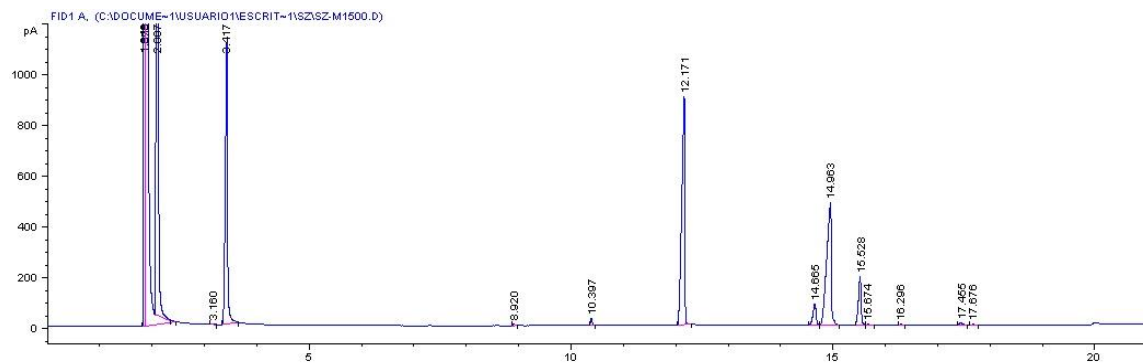


Figura E6. Cromatogramas del efecto del porcentaje en peso de catalizador para el catalizador calcinado a 873K.

Catalizador 2%



Catalizador 1%

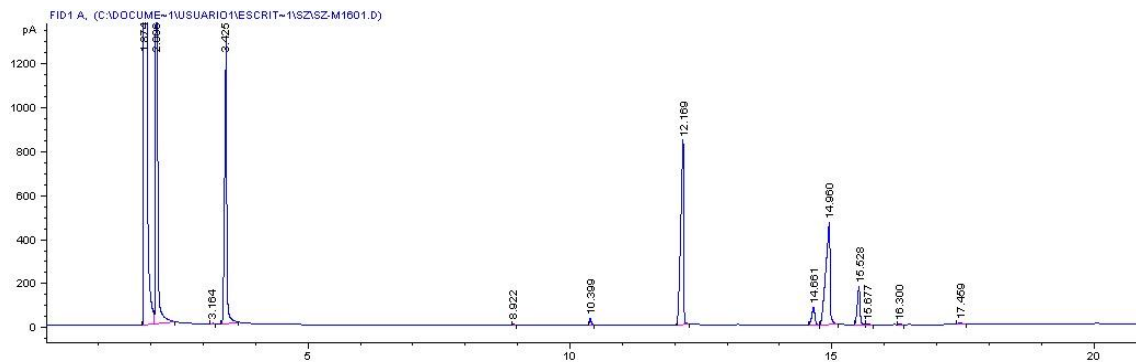
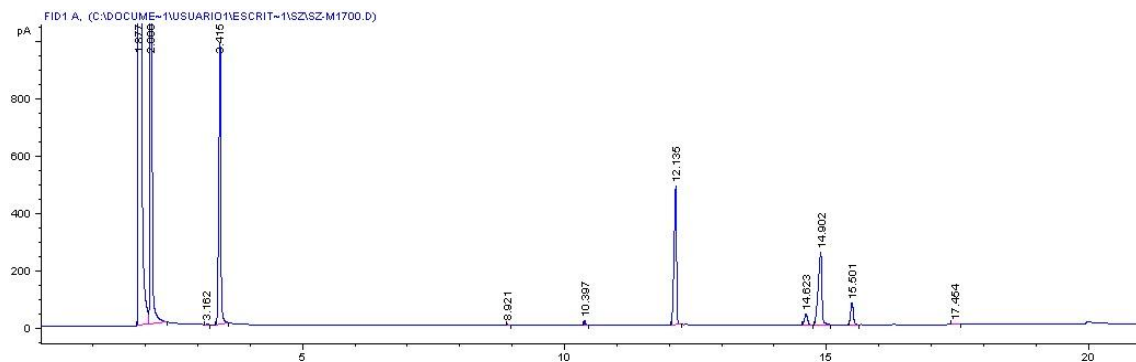


Figura E7. Cromatogramas del efecto del porcentaje en peso de catalizador para el catalizador calcinado a 673K.

Catalizador 2%



Catalizador 1%

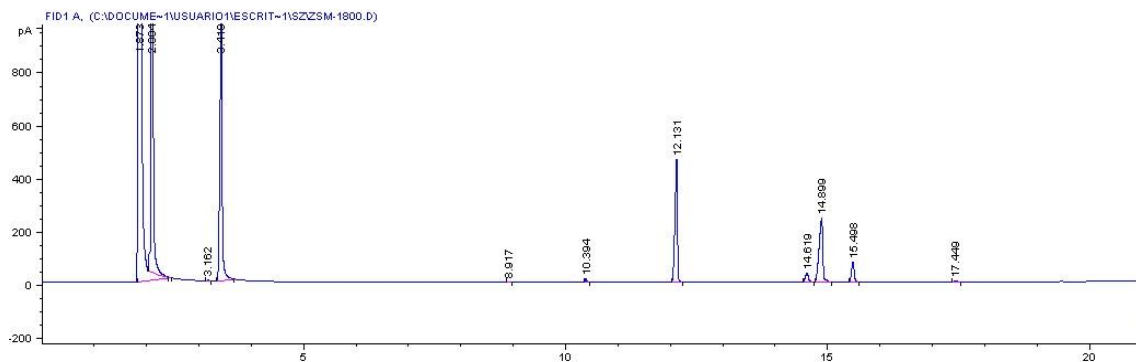
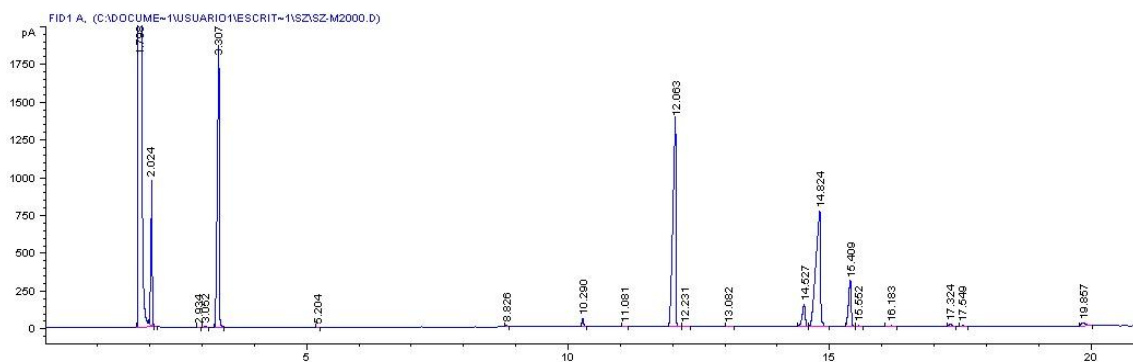
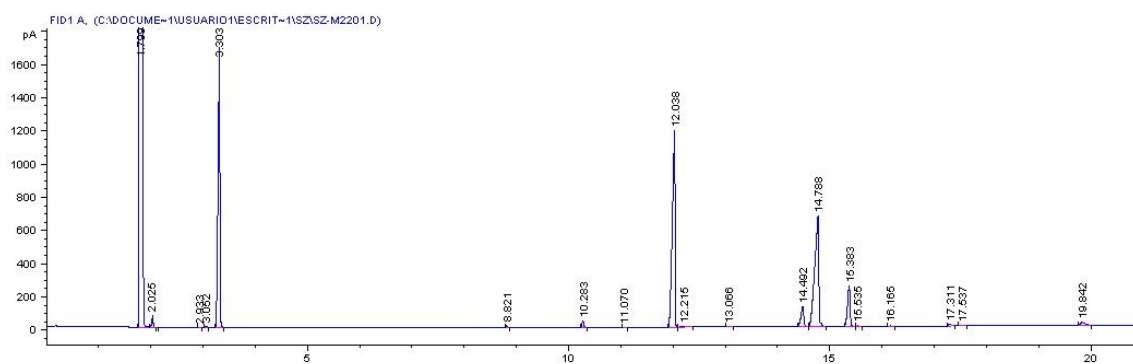


Figura E8. Cromatogramas de la reutilización del catalizador calcinado a 873K.

Ciclo 1



Ciclo 2



Ciclo 3

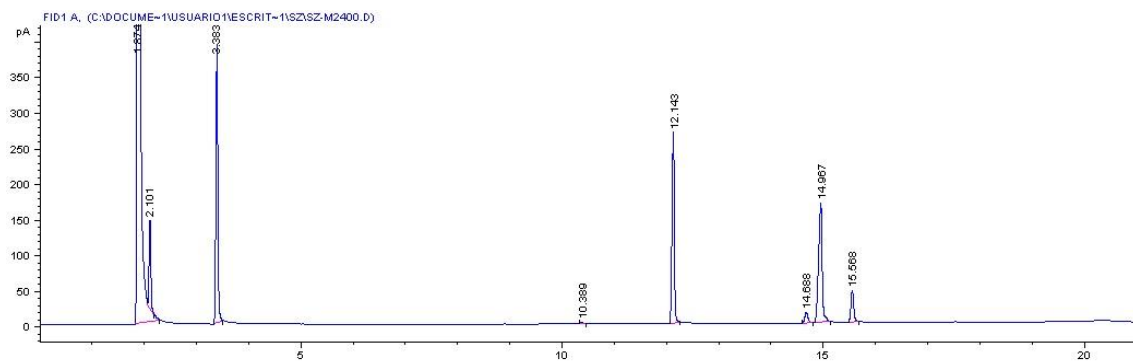
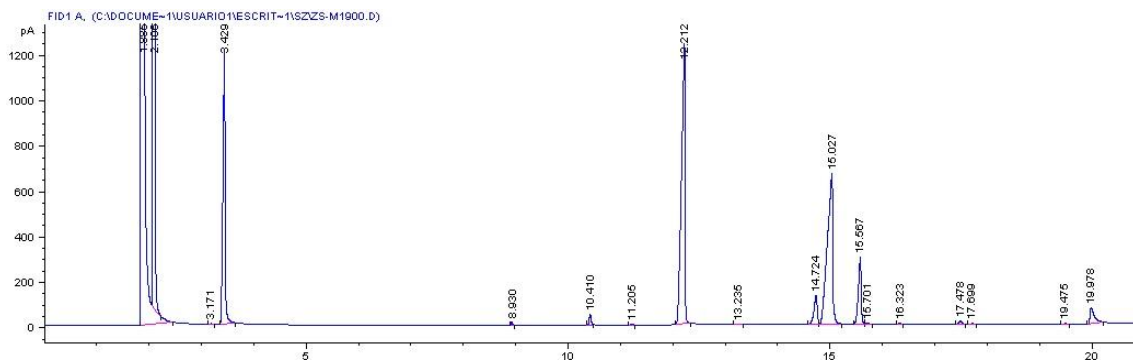
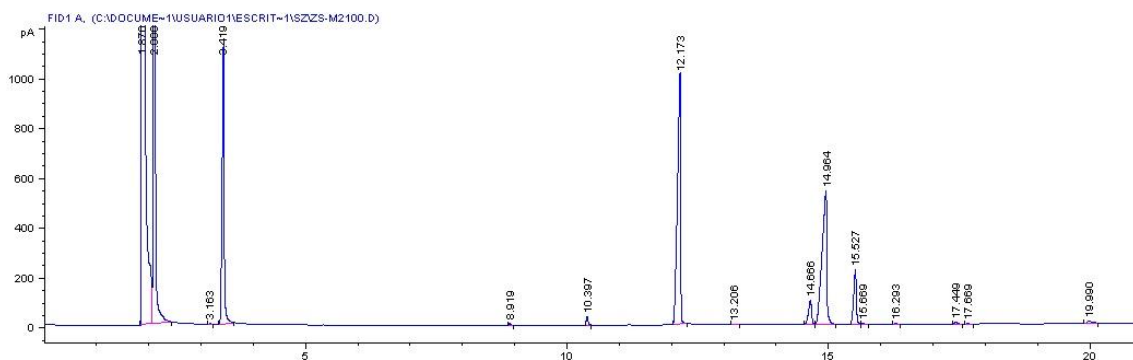


Figura E9. Cromatogramas de la reutilización del catalizador calcinado a 673K.

Ciclo 1



Ciclo 2



Ciclo 3

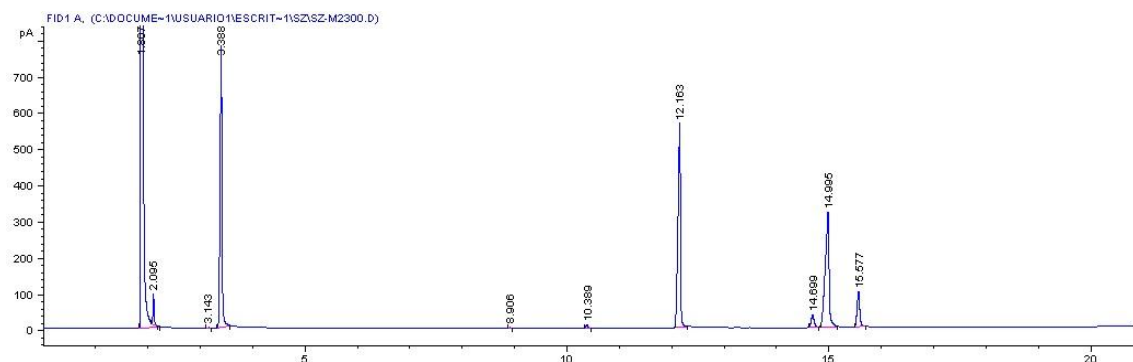


Figura E10. Cromatograma del blanco del catalizador calcinado a 873K.

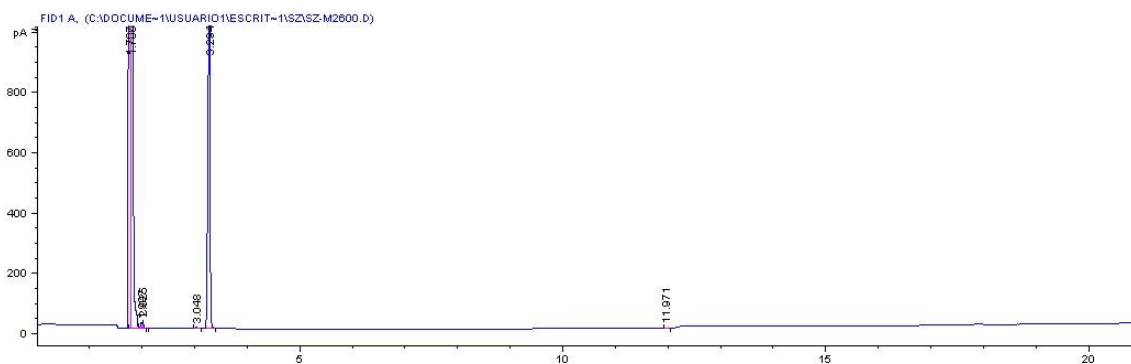


Figura E11. Cromatograma del blanco del catalizador calcinado a 673K.

