

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

OSCAR JAVIER CASTRO PALMA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

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

OSCAR JAVIER CASTRO PALMA

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

DIRECTOR

Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ

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

2015

AGRADECIMIENTOS

A la profesora MARTHA EUGENIA NIÑO GOMEZ, por acompañar, orientar y colaborar con su experiencia y conocimientos en el desarrollo de este proyecto, culminación del pregrado.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Química y sus docentes, por formarnos como profesionales integrales.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis CICAT, por permitir nuestros primeros pasos como investigadores.

Al laboratorio de Infrarrojo y su personal, por el tiempo y apoyo técnico para realizar las pruebas requeridas en este proyecto.

A familiares y amigos, por su apoyo durante esta etapa.

Dios, gracias por ayudarme en cuanto emprendo, por la sabiduría de esperar, por ayudarme a entender.

Dedicatoria

*A mis padres Napoleón y Flor Alba, por la formación inculcada.
A mis hermanos, en especial a Napoleón, por su presencia y apoyo.
A mi esposa Carolina, por su amor, apoyo e incondicionalidad.
A mi hijo Juan Manuel, por quien hago todo.
A la familia Quintero Correal, por la ayuda prestada.*

Oscar Javier Castro Palma

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN.....	16
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	18
1.1. CATÁLISIS	18
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS CATALÍTICOS.....	19
1.2.1. Catálisis homogénea.....	20
1.2.2. Catálisis heterogénea.....	20
1.3. EL CATALIZADOR	21
1.3.1. Actividad.....	21
1.3.2 Selectividad.....	22
1.3.3. Estabilidad.....	22
1.4. ÓXIDOS CATALITICOS NO CONDUCTORES O AISLANTES.....	23
1.5. BOHEMITA.....	23
1.6. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	25
1.7 COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE PALMA AFRICANA	27
2. EXPERIMENTAL	29
2.1 REACTIVOS.....	30
2.2 CATALIZADORES DE BOHEMITA SULFATADA	30
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS BOHEMITAS SULFATADAS.....	32
2.3.1. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).....	32
2.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR).	32
2.3.3. Acidez.....	32
2.3.4. Propiedades Texturales por adsorción-desorción de nitrógeno.....	33
2.4. EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACION	33

2.4.1	Curva de calibración.....	34
2.4.2	Efecto de la relación molar aceite:etanol.	35
2.4.3	Efecto de temperatura de reacción.....	36
2.4.4	Variación de la cantidad de catalizador.....	36
2.4.5	Blancos de reacción	37
2.4.6	Reutilización de los catalizadores.....	37
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	38
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	38
3.1.1	Espectroscopia IR-TF.....	38
3.1.2	Fuerza ácida y número de sitios ácidos	39
3.1.3	Difracción de Rayos X (DRX)	40
3.1.4	Propiedades Texturales.....	42
3.2	ACTIVIDAD CATALÍTICA	42
3.2.1	Curva de Calibración	42
3.2.2	Efecto de relación molar aceite:etanol.....	45
3.2.3	Efecto de la temperatura de reacción	47
3.2.4	Efecto del porcentaje en peso de catalizador	49
3.2.5	Blanco de reacción	50
3.2.6	Reacciones de reutilización	51
4.	CONCLUSIONES.....	53
	BIBLIOGRAFÍA.....	55
	ANEXOS	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades aceite de palma africana RBD	288
Tabla 2. Reactivos empleados.....	30
Tabla 3. Distribución de la fuerza ácida en las bohemitas medidos con indicadores de Hammett	40
Tabla 4. Acidez superficial de las bohemitas [mmol/gramo de catalizador]	40
Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores.....	422
Tabla 6. Tiempos de retención de los componentes de la mezcla de reacción. ..	433
Tabla 7. Datos para realizar la curva de calibración	444

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de energía de una reacción química: a) no catalizada y b) catalizada por especie C.....	188
Figura 2. Acidez tipo Bronsted (*) y tipo Lewis (**) en catalizador.	233
Figura 3. Sistema ortorrómbico de la Bohemita.	244
Figura 4. Estructura de la bohemita. a) Estructura de un octaedro. b) Estructura del grupo funcional. c) Estructura de una capa bidimensional. d) Disposición esquemática de las capas.....	244
Figura 5. Reacción de transesterificación entre un triglicérido y el etanol.	266
Figura 6. Catalizador a) AIOOH, b) SO ₄ /AIOOH-25 y b) SO ₄ /AIOOH-50.	31
Figura 7. Micro reactor Parr 4592. a) Panel de control de temperatura y agitación. b) Agitador. c) Contenedor de reactivos. d) Chaqueta de calentamiento.....	344
Figura 8. a) Mezcla de reactivos (aceite de palma, etanol y catalizador). b) Carga de reactivos montada en el micro reactor. c) Productos de reacción. d) Catalizador recuperado.....	366
Figura 9. Espectro infrarrojo del catalizador AIOOH.	388
Figura 10. Espectros infrarrojos de la bohemita sulfatada	399
Figura 11. Perfil de difracción de las bohemitas sintetizadas. a) AIOOH. b) SO ₄ /AIOOH-25. c) SO ₄ /AIOOH-50.	41
Figura 12. Análisis por cromatografía de gases de la mezcla de reacción.	433
Figura 13. Curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos.	444
Figura 14. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el AIOOH/SO ₄ -25 a 100°C	466
Figura 15. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el AIOOH/SO ₄ -50.....	477
Figura 16. Actividad catalítica al variar temperatura para la AIOOH/SO ₄ -25	488

Figura 17. Actividad catalítica al variar temperatura para la $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-50}$	488
Figura 18. Efecto de la cantidad de catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-25}$ en el rendimiento de la reacción.....	499
Figura 19. Efecto de la cantidad de catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-50}$ en el rendimiento de la reacción.....	50
Figura 20. Reutilización del catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-25}$	51
Figura 21. Reutilización del catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-50}$	51

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Rampa de calentamiento utilizada en el cromatógrafo.....	622
Anexo B. Parámetros del cromatógrafo utilizados en el análisis de la actividad catalítica en la reacción de transesterificación.....	622
Anexo C. Espectro infrarrojo del catalizador AIOOH fresco.....	633
Anexo D. Espectro de infrarrojo del catalizador AIOOH/SO ₄ -25 fresco.....	644
Anexo E. Espectro infrarrojo del catalizador AIOOH/SO ₄ -25 usado.....	644
Anexo F. Espectro infrarrojo del catalizador AIOOH/SO ₄ -50 fresco.....	655
Anexo G. Espectro infrarrojo del catalizador AIOOH/SO ₄ -50 usado.....	655
Anexo H. Perfil de difracción de la AIOOH.....	666
Anexo I. Perfil de difracción de la AIOOH/SO ₄ -25.....	666
Anexo J. Perfil de difracción de la AIOOH/SO ₄ -50.....	677
Anexo K. Cromatogramas de las soluciones patrón.....	677
Anexo L. Cromatogramas del efecto de la temperatura para catalizador AIOOH/SO ₄ -25.....	699
Anexo M. Cromatogramas del efecto de la temperatura para catalizador AIOOH/SO ₄ -50.....	70
Anexo N. Cromatogramas del efecto de la relación molar aceite:etanol para catalizador AIOOH/SO ₄ -25.....	71
Anexo O. Cromatogramas del efecto de la relación molar aceite:etanol para catalizador AIOOH/SO ₄ -50.....	722
Anexo P. Cromatogramas del efecto del porcentaje en peso para catalizador AIOOH/SO ₄ -25.....	744
Anexo Q. Cromatogramas del efecto del porcentaje en peso para catalizador AIOOH/SO ₄ -50.....	755
Anexo R. Cromatogramas de la reutilización del catalizador AIOOH/SO ₄ -25.....	766

Anexo S. Cromatogramas de la reutilización del catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-50}$	777
Anexo T. Indicadores tipo Hammett utilizados en las titulaciones	778

RESUMEN

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

AUTOR: Oscar Javier Castro Palma. **

PALABRAS CLAVES: sólidos ácidos, bohemita, aceite de palma africana, transesterificación, Biodiesel.

DESCRIPCIÓN:

Los catalizadores sólidos usados fueron bohemitas puras y sulfatadas (ALOOH, SO₄/AIOOH-25 y SO₄/AIOOH-50). Los catalizadores se caracterizaron utilizando espectroscopia Infrarroja (FT-IR), difracción de Rayos X (DRX), y análisis del área específica mediante método BET. Las propiedades ácidas fueron determinadas por el método de titulación con n-butilamina utilizando indicadores Hammett.

Los catalizadores sólidos se evaluaron en la reacción de transesterificación de aceite de palma africana, los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases y se cuantificaron por el método de calibración interna usando dodecano como estándar interno. En la evaluación del catalizador se tuvieron en cuenta las siguientes variables: temperatura de reacción, relación molar aceite:etanol y la cantidad de catalizador. Posteriormente se estudió la estabilidad del catalizador evaluándolo en ciclos de reacciones consecutivas. También fue tenido en cuenta un blanco de reacción que correspondía al soporte, bohemita sin sulfatar (ALOOH) y este igualmente fue evaluado en la reacción de transesterificación de aceite de palma africana.

Los porcentajes de rendimiento máximos de ésteres en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con etanol fueron de 98,4 y 98,2 para los catalizadores SO₄/AIOOH-25 y SO₄/AIOOH-50 respectivamente. Mediante los ciclos consecutivos de uso y la técnica IR-FIT, se pudo establecer que los catalizadores presentan estabilidad estructural, mostrando solo una leve disminución del rendimiento.

*Trabajo de Grado

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

ABSTRACT

TITLE: Catalytic Evaluation of sulfated boehmite in the transesterification of triglycerides in the palm oil.*

AUTHOR: Oscar Javier Castro Palma. **

KEYWORDS: solid acids, boehmite, African palm oil, transesterification, Biodiesel.

DESCRIPCIÓN:

The solid catalysts used were pure and sulfated boehmites (AIOOH, SO₄ / AIOOH-25 and SO₄ / AIOOH-50). The catalysts were characterized using infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and analysis of the specific area by BET method. The acidic properties were determined by titrimetric method using n-butylamine with Hammett indicators.

The solid catalysts were evaluated in the transesterification reaction of African palm oil, the reaction products were analyzed by gas chromatography and quantified by the method of internal calibration using dodecane as internal standard. Reaction temperature, molar ratio oil: ethanol and the amount of catalyst catalyst evaluation the following variables were taken into account. Catalyst stability subsequently evaluating it in consecutive cycles of reactions was studied. It was also taken into account, a white of reaction that corresponding to the support, without sulfated boehmite (AIOOH) and this also was evaluated in the transesterification reaction of palm oil.

The percentages of maximum yield of ethyl esters in the transesterification reaction of African palm oil with ethanol were 98.4 and 98.2 for SO₄ / AIOOH-25 and SO₄ / AIOOH-50 catalysts respectively. Using the technique consecutive cycles of use and IR-FIT, it was established that the catalysts exhibit structural stability, showing only a slight decrease in performance.

*Thesis Degree

**Science Faculty. Scholl of Chemistry. Director: Martha Eugenia Niño Gómez.

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de transesterificación tienen muchas aplicaciones en la síntesis orgánica. Los productos que se obtienen son ésteres con un amplio uso en diferentes sectores industriales como en la síntesis de drogas, preservativos alimenticios, surfactantes [40], cosméticos [36] y como biocombustibles [37,14], entre otros. Uno de los principales atractivos es el biocombustible que se obtiene convencionalmente por la esterificación de ácidos grasos libres con un alcohol o por la transesterificación de triglicéridos presentes en aceites vegetales con un alcohol [8, 31, 18]. La producción de biodiesel se puede realizar utilizando catalizadores homogéneos básicos o ácidos como el ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido fórmico [8], hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potación, etc. Con temperaturas y tiempos de reacción relativamente bajos (1h, 60-70°C) [32].

La producción tradicional de biodiesel tiene como desventaja que requiere de etapas de neutralización, lavado y secado para remover el catalizador. Una alternativa que se ha utilizado para evitar esta problemática, es la utilización de catálisis heterogénea, ya que con esta no se presenta problemas al manipular agentes químicos corrosivos, ni hay etapas complicadas de extracción para separar el catalizador, puesto que se puede retirar por métodos físicos; disminuyendo así efluentes y con una posterior obtención de glicerina con mayor pureza [2, 27, 3], que es otro de los inconvenientes cuando se utiliza catálisis homogénea [45].

Día tras día, como consecuencia de la implementación de las políticas de producción más limpia y la aplicación del concepto “Know How Ambiental” que apuntan a la conservación del medio ambiente, uso eficiente de los recursos naturales y energía, reducción de las cantidades y toxicidad de los residuos

generados; existe un gran interés por la implementación de la catálisis y por las fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. En este último aspecto Colombia realiza un gran aporte, teniendo al cultivo de palma africana como uno de los de mayor desarrollo. Cifras de Fedepalma colocan a Colombia en el quinto lugar a nivel mundial en producción de aceite de palma y el primero en Latinoamérica, con una producción de más de un millón de toneladas de aceite de palma y palmiste [16]. El interés en la producción de biodiesel se ha incrementado en los últimos años, principalmente porque reduce la mayor parte de emisiones contaminantes del aire en comparación con las que se producen por el uso del petrodiesel [41].

Industrialmente ya se ha utilizado catálisis heterogénea para la producción de biodiesel. La filial Axens del Instituto Francés del Petróleo, emplea óxido mixto de zinc y aluminio con altas temperaturas (170°C-250°C, auto presión) [41]. Los estudios en catálisis heterogénea están encaminados a reducir estas elevadas condiciones de operación, y esto finalmente representa para las empresas una reducción de costos de operación, aumentando el interés en la implementación de la catálisis heterogénea en sus etapas de producción.

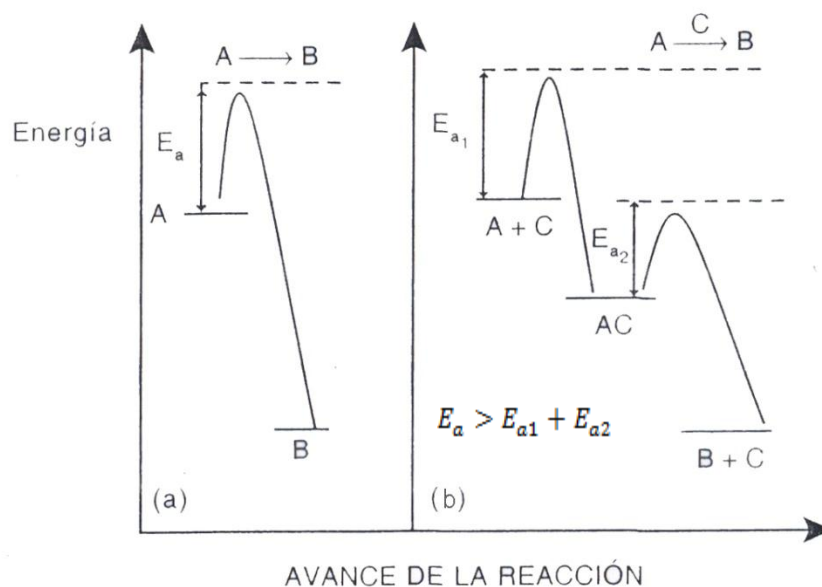
Los catalizadores sólidos como las bohemitas, oxihidróxidos de aluminio parcialmente deshidratados, precursores de γ -aluminas [38], son materiales que han sido estudiados por ser un producto de valor añadido en la industria del aluminio secundario [12] obteniéndose por tratamiento del polvo de aluminio, o a partir de hidróxidos de aluminio por calcinación controlada, además de transformación hidrotérmica alrededor de 175 - 200 °C [30]. Las propiedades ácidas de la bohemita sulfatada se emplearán en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con el objetivo de establecer condiciones de operación tales como temperatura, relación molar aceite:etanol y la cantidad de catalizador; ya que son variables que afectan la reacción de transesterificación [28].

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. CATÁLISIS

La catálisis es la ciencia que estudia los fenómenos cuando un catalizador actúa en una reacción química. Los catalizadores no se consumen durante la reacción, aumentan la rapidez de ésta, al disminuir la energía libre de activación, como se muestra en la figura 1, pero no afecta la constante de equilibrio. Es decir se forman más rápido los productos, sin afectar la cantidad de producto formado cuando la reacción llega al equilibrio [15].

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



Fuente: (Yurkanis Bruice, 2008)

Para que un catalizador aumente la rapidez de una reacción debe aumentar la rapidez de su paso lento, pero la rapidez de una reacción química depende de la barrera de energía que debe superarse para convertir reactivos en productos. La altura de la barrera de energía se debe a la energía libre de activación (ΔG^\ddagger). Finalmente, el catalizador aumenta la rapidez de una reacción química al proporcionar una ruta con menor ΔG^\ddagger .

Un catalizador puede disminuir la ΔG^\ddagger en tres formas [47]:

1. La reacción catalizada y no catalizada pueden tener mecanismos diferentes, pero similares, y el catalizador proporciona una forma de convertir el reactivo en una especie menos estable.
2. Las reacciones catalizadas y no catalizadas pueden tener mecanismos diferentes, pero similares, y el catalizador proporciona una forma de hacer más estable el estado de transición.
3. El catalizador puede cambiar por completo el mecanismo de la reacción y proporciona una ruta alterna, con menor ΔG^\ddagger que la de la reacción no catalizada.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS CATALÍTICOS

De forma general los procesos catalíticos se pueden clasificar según el número de fases participantes en la reacción, es así que se tiene dos grandes grupos: catálisis homogénea que comprende sistemas catalíticos formados por una sola fase, ya sea gas o líquida, y catálisis heterogénea que incluye sistemas formados por dos o más fases como gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido.

1.2.1. Catálisis homogénea

Este término se asigna a los procesos en los que el catalizador está en solución mínimo con uno de los reactivos. Industrialmente goza de mayor aceptación [11-28], ya que las condiciones de operación tales como: tiempo de reacción, temperatura y presión son más bajos frente a las condiciones de los procesos que implementan la catálisis heterogénea.

1.2.2. Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea el catalizador que actúa se encuentra en fase diferente a los reactivos y productos, generalmente el catalizador se encuentra en fase sólida.

Es posible describir el fenómeno de la catálisis heterogénea en tres etapas sucesivas en la superficie, las cuales son: adsorción, reacción en la superficie y desorción; suponiendo que no hay limitaciones difusionales, es decir que los pasos de difusión son rápidos, de forma tal que la velocidad de reacción global no es afectada por la transferencia de masa, siendo este el principio general para plantear un modelo cinético catalítico [17]. Las etapas sucesivas se pueden describir en tres pasos [19]:

- Paso 1. Se adsorbe una molécula en la superficie y queda ligada a un sitio activo del catalizador.
- Paso 2. La molécula reacciona con otra localizada en un sitio adyacente (mecanismo de dos sitios), con una molécula procedente de la corriente principal (mecanismo de un sitio), o se descompone mientras está ligada al sitio activo (mecanismo de un sitio).

- Paso 3. Los productos se desorben de la superficie, dejando libre al sitio activo.

Los procesos que involucran catálisis heterogénea son atractivos ya que los catalizadores sólidos tienen una vida útil prolongada, es relativamente fácil la separación de los productos y el catalizador, además de la reducción de desechos o efluentes [1].

1.3. EL CATALIZADOR

En la industrial los sólidos con aplicaciones catalíticas son metales y óxidos (Pt, Ni, Ag, NiO, Al₂O₃, etc.) [15-17-19]. Para que el sólido catalítico sea de interés debe reunir diversas propiedades, como: actividad, selectividad y estabilidad.

1.3.1. Actividad

Se define como la capacidad de aumentar la velocidad de reacción respecto a la reacción sin catalizador, manejando las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración.

Se expresan como TON (Turnover number) y TOF (Turnover frequency), las cuales representan estabilidad y velocidad, respectivamente.

$$\text{TON} = \frac{\text{Moles de producto}}{\text{Moles de catalizador}} \quad \text{TOF} = \frac{\text{Moles de producto}}{(\text{Tiempo})(\text{Moles de catalizador})} = \frac{\text{TON}}{\text{Tiempo de reacción}}$$

1.3.2 Selectividad.

Propiedad del catalizador para aumentar el rendimiento de determinada especie en un conjunto de productos. Lo cual es una relación de las moles del producto deseado sobre moles totales obtenidas [9].

Respecto a la selectividad se puede dar:

- **Quimioselectividad:** Se presenta cuando se favorece la formación de un grupo funcional frente a otros.
- **Regioselectividad:** Es observada cuando se favorece la formación de un isómero estructural frente a otros.
- **Enantioselectividad:** Se da cuando se favorece la formación de un isómero óptico frente a otro.

1.3.3. Estabilidad.

Es la propiedad del material catalítico de mantener sus cualidades (actividad, selectividad) durante reusos sucesivos, ya que el sólido catalítico tras un tiempo de vida útil va perdiendo sus propiedades, y esto se atribuye a las siguientes causas [19]:

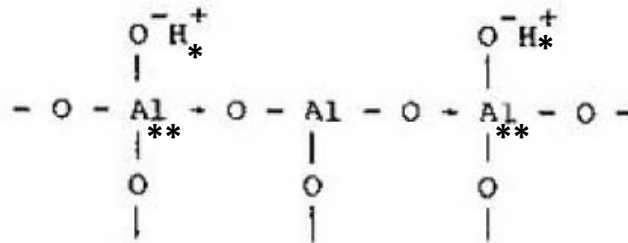
- a) Envejecimiento:** Es expresado como la disminución de la superficie específica y la porosidad por efecto de la sinterización.
- b) Ensuciamiento:** Se debe al depósito de sustancias en los centros activos del sólido catalítico, pero es posible realizar una limpieza y recuperar el sólido un número de veces.
- c) Envenenamiento:** Corresponde a la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes en los reactivos y bloquean los sitios activos

del catalizador, dejando inutilizable el material puesto que perdiendo sus propiedades como catalizador.

1.4. ÓXIDOS CATALITICOS NO CONDUCTORES O AISLANTES

Algunos óxidos como el Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , entre otros [6, 15], no conducen los electrones, pero su acción catalítica se atribuye a sus propiedades ácido-base tipo Bronsted por entrega de protones presentes en la superficie o tipo Lewis por su capacidad de aceptar pares de electrones. El esquema alusivo a la alúmina (Fig. 2), muestra de manera simplificada las dos formas de acidez que pueden presentarse, debida a protones lábiles y átomos de aluminio deficientes de electrones.

Figura 2. Acidez tipo Bronsted (*) y tipo Lewis (**) en catalizador.



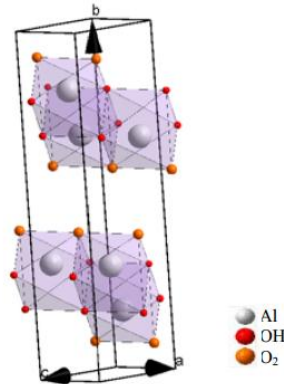
Fuente: (Droguett, S., 1983)

1.5. BOHEMITA

La bohemita es un oxihidróxido de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})$), que en la naturaleza se encuentra como constituyente principal de la mayoría de los depósitos de bauxita (gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) y bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$)). La bohemita presenta contenidos variables en agua, lo que promueve variación extrema del

tamaño del cristalito y su cristalinidad [12]. Como muestra la figura 3, La γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ tiene un sistema cristalino ortorrómbico centrado en la base.

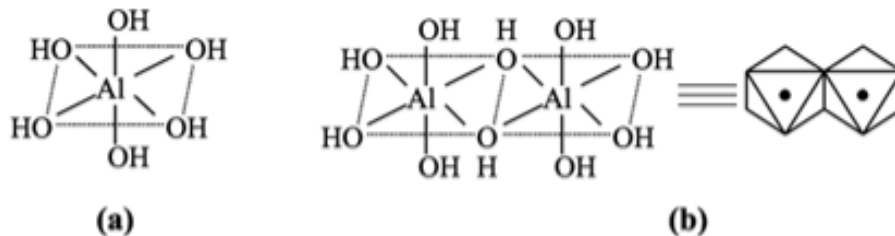
Figura 3. Sistema ortorrómbico de la Bohemita.



Fuente: (Delgado, Laura, 2008)

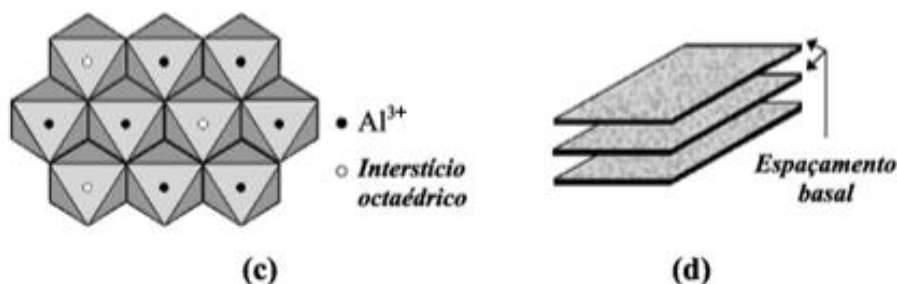
La bohemita presenta una buena exfoliación debido a su estructura en capas. Cada capa está formada por dobles cadenas paralelas de octaedros AlO_6 que comparten aristas, donde un oxígeno de cada octaedro está ligado a un hidrógeno del grupo OH , como se muestra en la figura 4.

Figura 4. Estructura de la bohemita. a) Estructura de un octaedro. b) Estructura del grupo funcional. c) Estructura de una capa bidimensional. d) Disposición esquemática de las capas.



Fuente: (Delgado, Laura, 2008)

Figura 4. (Continuación) Estructura de la bohemita. a) Estructura de un octaedro. b) Estructura del grupo funcional. c) Estructura de una capa bidimensional. d) Disposición esquemática de las capas.



Fuente: (Delgado, Laura, 2008)

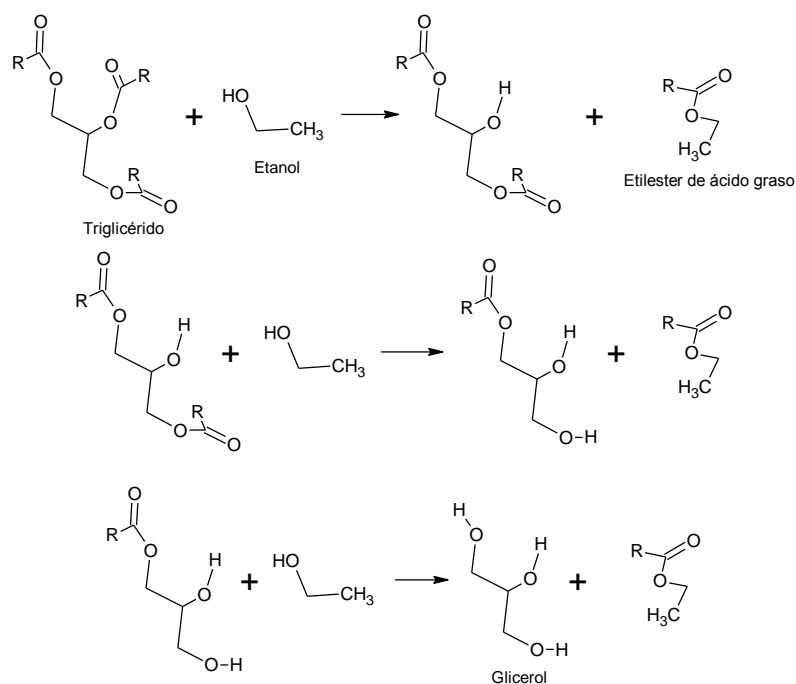
La bohemita, siendo hidróxido de aluminio parcialmente deshidratado, se produce a partir de hidróxidos de aluminio por calcinación controlada, o por transformación hidrotermal alrededor de 175 - 200 °C [30].

La bohemita tiene aplicaciones en la industria cerámica y de composites, industria del cemento y derivados, industria de catálisis, además presenta otras aplicaciones como en la fabricación de pinturas, recubrimientos, cosméticos, desarrollo de nanomateriales para su utilización en dispositivos e instrumental, como lo reportan [24, 34].

1.6. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

La reacción de transesterificación o alcoholisis ocurre cuando un alcohol y un éster reaccionan para formar un alcohol y un éster nuevo [25]. En la figura 5 se muestra la reacción general con triglicéridos y etanol.

Figura 5. Reacción de transesterificación entre un triglicérido y el etanol.



La transesterificación es una reacción muy lenta porque los alcoholes son malos nucleófilos y los ésteres cuentan con grupos salientes básicos, por este motivo la reacción debe ser catalizada. Los catalizadores pueden ser ácidos (H₂SO₄ o HCl seco) o bases, generalmente un ion alcóxido. y para desplazar el equilibrio hacia la derecha es necesario utilizar un exceso de alcohol [47]. La forma más común para producir biodiesel a través de la transesterificación es catalizar con un álcali [13].

Para la reacción se pueden utilizar alcoholes simples como, metanol, etanol, propanol y butanol [32]. Actualmente el más utilizado es el metanol, sin embargo, considerando la obtención por fuentes renovables del etanol, se está dando como una buena opción el uso de este último. La selección del alcohol dependerá fuertemente de los costos y del desempeño en la etapa de separación [44].

Industrialmente, el NaOH y KOH son los catalizadores alcalinos más usados por las altas conversiones alcanzadas (98%) [5, 29], se dan tiempos cortos de reacción (1 h), a condiciones moderadas, pero se requieren condiciones más fuertes cuando se utiliza catalizadores ácidos; sin embargo, cuando el aceite tiene altos porcentajes de ácidos grasos y humedad, se trabaja con catálisis ácida, ya que la utilización de álcalis implica que los glicéridos y el alcohol sean anhídridos para evitar que se produzca saponificación o que el contenido de ácidos grasos libres neutralice el álcali y forme jabones.

Se ha tenido a consideración que la reacción de transesterificación es reversible, para usar un exceso de alcohol en las condiciones de operación y forzar el equilibrio hacia los productos [33].

1.7 COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE PALMA AFRICANA

En general las grasas y aceites están formados principalmente por triglicéridos (95%), ésteres de glicerol tales como: diglicéridos (0,1-2%), monoglicéridos (0,1-2%) y ácidos grasos (0,3-4%) [7-22].

El aceite de palma empleado en las pruebas de transesterificación era de grado RBD (refinado, blanqueado y desodorizado). El perfil de ácidos grasos, y los índices de acidez y saponificación del aceite, se muestran en la Tabla 1 [39]

Tabla 1. Propiedades aceite de palma africana RBD

Composición Aceite de palma RBD	
Composición de ácidos grasos (%)	
Laúrico 12:00	0.20
Mirístico 14:00	1.10
Palmitico 16:00	44.10
Palmitoleico 16:01	0.20
Estearico 18:00	4.40
Oléico 18:01	39.00
Linoléico 18:02	10.60
Linolénico 18:03	0.30
Araquidónico 20:00	0.20
Total Saturados	50.00
Total insaturados	50.10
Índice de Acidez (mg KOH/g muestra)	0.325
Índice de saponificación (mgKOH/g muestra)	195.4825

Fuente: (Rios et all, 2009)

2. EXPERIMENTAL

El objetivo general de este trabajo de investigación se centró en determinar las condiciones de reacción y el efecto de la cantidad de sulfatos en la bohemita (AlOOH) mediante la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con etanol.

Las etapas para dar cumplimiento al objetivo general son:

- Establecer las condiciones de reacción para evaluar las bohemitas sulfatadas en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana.
- Medir la actividad catalítica de las bohemitas sulfatadas en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana, variando las condiciones experimentales de reacción.
- Evaluar la actividad catalítica de la bohemita sulfatada en ciclos consecutivos de uso en la reacción transesterificación del aceite de palma africana.

El diseño de experimentos se planteó de tres variables de operación en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con etanol, las cuales fueron: relación molar aceite:etanol, temperatura de reacción y cantidad de catalizador.

2.1 REACTIVOS

Los reactivos empleados en la 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

Tabla 2. Reactivos empleados

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula
n-Hexano	≥ 96,0	Merck	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
Etanol	99,9	J.T. Baker	CH ₃ CH ₂ OH
Acetona	99,57	J.T. Baker	(CH ₃) ₂ CO

El aceite de palma africana refinado utilizado fue donado por la empresa SACEITES S.A.

2.2 CATALIZADORES DE BOHEMITA SULFATADA

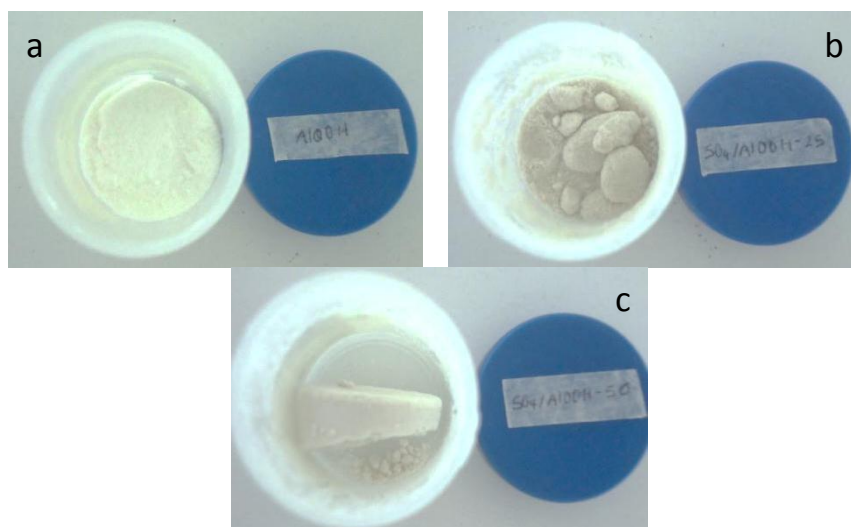
Los catalizadores de bohemita sulfatada fueron preparados siguiendo el protocolo desarrollado por Ariza y Mesa[19], donde mostraron la actividad de la bohemita y bohemita sulfata en la reacción de esterificación de ácido oleico con etanol. Los catalizadores sintetizados fueron nombrados como SO₄/AlOOH-X, donde X denota la cantidad de sulfatos adicionados en mmol, estos catalizadores fueron preparados por el método sol-gel, y la sulfatación por impregnación con ácido sulfúrico.

La AlOOH se sulfato con soluciones de ácido sulfúrico 0.1 M, 0.2 M y 2 M para obtener 25 y 50 milimoles de sulfato nominal en la superficie de la AlOOH

(SO_4/AlOOH -25 y SO_4/AlOOH -50), finalmente fueron calcinados a una temperatura de 600°C [4].

Los catalizadores se encontraban almacenados en recipiente con tapa en lugar fresco a temperatura ambiente. El material se encontraba formando grumos, como se muestra en la figura 6. Es de esperar este comportamiento ya que el contenido de agua varia debido al espacio intercapa de la estructura y por esto es capaz de absorber cantidades variables de agua [12]. También se observa que a medida que aumenta la cantidad de sulfatos nominal en la superficie, es mayor la formación de agregados (grumos).

Figura 6. Catalizador a) AlOOH , b) SO_4/AlOOH -25 y b) SO_4/AlOOH -50.



Debido al contenido de agua que adsorbió la bohemita sulfatada y sin sulfatar, se realizó secado y desgasificación del material durante 14 horas en estufa a 105°C previo a su utilización.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS BOHEMITAS SULFATADAS

El catalizador fue sintetizado y caracterizado en trabajo previo por Ariza y Mesa [4].

2.3.1. Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de aluminio de zero background. La toma de datos de difracción se realizó con un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones: voltaje de 40 kV, corriente de 30 mA, rendijas DS 1.0°, RS 0.3 mm, SS 1.0°, muestreo 0.02° de 2θ , rango de medición 10-80° de 2θ , radiación $\text{CuK}\alpha_1$, monocromador de grafito y tiempo de muestreo de 1 segundo.

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).

2.3.2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

Los espectros fueron tomados en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca BRUKER modelo Tensor 27, utilizando la técnica de la pastilla de KBr.

2.3.3. Acidez.

La cantidad de sitios ácidos y la fuerza del sitio ácido en los catalizadores se midieron por medio de una titulación con n-butilamina, utilizando los indicadores

Hammett: rojo de metilo, azul de timol y antraquinona. 0.05 g del catalizador, 2.3 mL de benceno y 0.7 mL solución de indicador en benceno se transfirieron a un erlenmeyer de 50 mL. Luego se adicionó gota a gota una solución de n-butilamina 0.01 N hasta alcanzar el cambio de color en la superficie de los sólidos. Los cambios de color con los indicadores utilizados se especifican en el Anexo T.

2.3.4. Propiedades Texturales por adsorción-desorción de nitrógeno.

Las propiedades texturales de los catalizadores como: área específica BET (Brunauer, Emmet & Teller), volumen total de poros (V_p) y tamaño de poros (D_p), se midieron con base a isotermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome). Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 120°C durante 4 horas.

2.4. EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACION

En un micro reactor Parr 4592 con control de temperatura y agitación mostrado en la figura 7. Se evaluó el comportamiento de los catalizadores en la reacción de transesterificación del aceite de palma con etanol. En cada reacción se cargó el microrreactor (23 mL) con 5 gramos de aceite de palma africana y la cantidad correspondiente de etanol y catalizador según las relaciones molares de estudio. El tiempo de reacción y la agitación fueron constantes, 5 horas y 1300 rpm respectivamente.

Figura 7. Micro reactor Parr 4592. a) Panel de control de temperatura y agitación. b) Agitador. c) Contenedor de reactivos. d) Chaqueta de calentamiento.



El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de gases, en un cromatógrafo AGILENT con detector FID y columna capilar HP INNOWAX 19091N-113 (polietilenglicol) de 30m de longitud, 320 μ m de diámetro interno y 0.25 μ m de fase estacionaria. Las condiciones de operación del cromatógrafo se presentan en el anexo A. El análisis de los datos se llevó a cabo utilizando el software HP chemstation A.04.02.

2.4.1 Curva de calibración.

La cuantificación de la mezcla de ésteres de ácidos grasos se hizo por el método del estándar interno, y se seleccionó como estándar al dodecano. Los patrones se obtuvieron en el laboratorio con base en un método directo para la preparación de metilésteres por transesterificación [21].

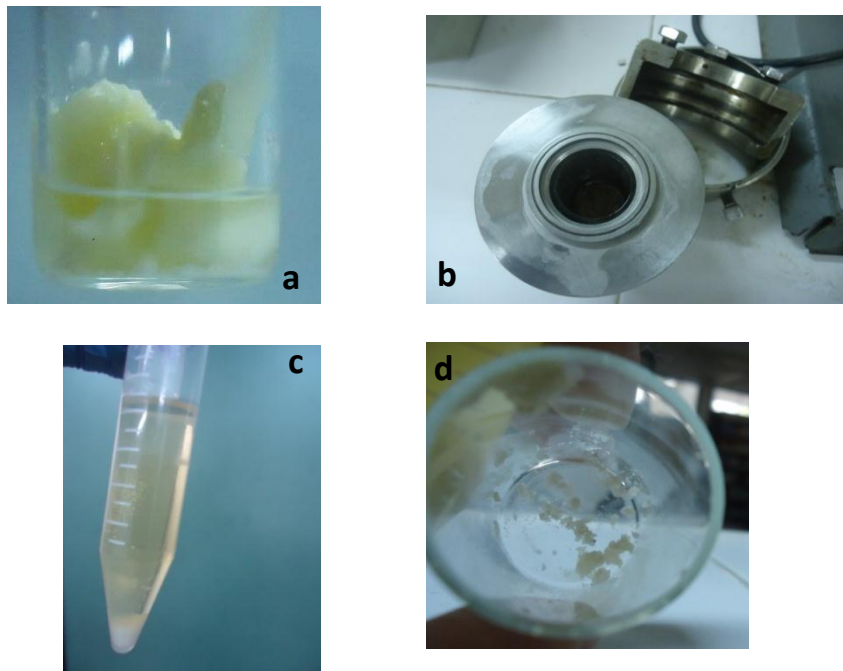
Se pesaron 5 g de aceite de palma y se agregaron 10 mL de mezcla fresca de etanol y ácido sulfúrico concentrado (1.7:0.3 v/v), actuando el ácido sulfúrico como catalizador de la reacción, a 90°C y 1300 rpm durante 90 minutos. La mezcla obtenida se neutralizó, se evaporó con flujo de nitrógeno para eliminar el exceso de etanol y se centrifugó para separar el glicerol del biodiesel.

Fueron preparadas tres soluciones patrón que contenían 60, 90, 120 μ L de patrón de etilésteres respectivamente, 20 μ L de dodecano y finalmente 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, 3% de catalizador respecto al aceite (w/w) y se realizaron variaciones de 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, por un tiempo de 5 horas. De la mezcla de reacción (catalizador, etilésteres, etanol y glicerol) se separa rápidamente por decantación el catalizador que se encuentra en el fondo del contenedor, posteriormente se esperó que bajara la temperatura de la mezcla (etilésteres, etanol y glicerol), y finalmente se centrifugó para separar los etilésteres de ácidos grasos, el glicerol y el etanol. En la figura 8 se puede apreciar la mezcla de reactivos y el producto obtenido. Cuando fue separada la mezcla de etilésteres, esta se aforó a un volumen de 10 mL, con hexano. Una solución final preparada con 80 μ L de muestra, 20 μ L de dodecano y aforada a 1 mL con hexano, fue analizada por cromatografía de gases.

Figura 8. a) Mezcla de reactivos (aceite de palma, etanol y catalizador). b) Carga de reactivos montada en el micro reactor. c) Productos de reacción. d) Catalizador recuperado.



2.4.3 Efecto de temperatura de reacción.

A 5g de aceite de palma, se agregó 3% de catalizador con respecto al aceite (w/w) y se varió la temperatura de reacción en 80°C, 100°C y 120°C. La reacción se llevó a cabo con una relación molar de aceite:etanol de 1:10 y 1300 rpm por 5 horas. La mezcla obtenida fue separada y posteriormente analizada por cromatografía de gases.

2.4.4 Variación de la cantidad de catalizador.

Se pesaron 5g de aceite de palma africana, se varió la cantidad de catalizador con respecto al aceite en 1, 2, 3% (w/w). Se utilizó una relación molar aceite:etanol de

1:10, la temperatura de reacción fue de 100°C. La mezcla fue separada y preparada para analizar por cromatografía de gases de la misma forma que en el anterior apartado.

2.4.5 Blancos de reacción

Se realizó la reacción de transesterificación del aceite de palma africana con el soporte de bohemita (AlOOH). La carga del reactor contenía 5g de aceite, relación aceite:etanol 1:10 y 3% (w/w) de catalizador, a una temperatura de 100°C. La mezcla fue separada y preparada para analizar por cromatografía de gases de la misma forma que en el anterior apartado.

2.4.6 Reutilización de los catalizadores.

Este paso consiste en hacer reaccionar en cuatro ciclos consecutivos cada uno de los catalizadores, a las condiciones en que se obtuvo el mayor porcentaje de conversión a ésteres de ácidos grasos, con el fin de estudiar su estabilidad. La mezcla fue separada y preparada para analizar por cromatografía de gases de la misma forma que en el anterior apartado.

Finalizada cada reacción el catalizador es recuperado por decantación y lavado vigorosamente con n-hexano y acetona, posteriormente se secó en estufa iniciando a 50°C, y haciendo pequeños incrementos de temperatura hasta llegar a 100°C, esto durante 2 horas, finalmente fue macerado el catalizador para obtener un polvo fino.

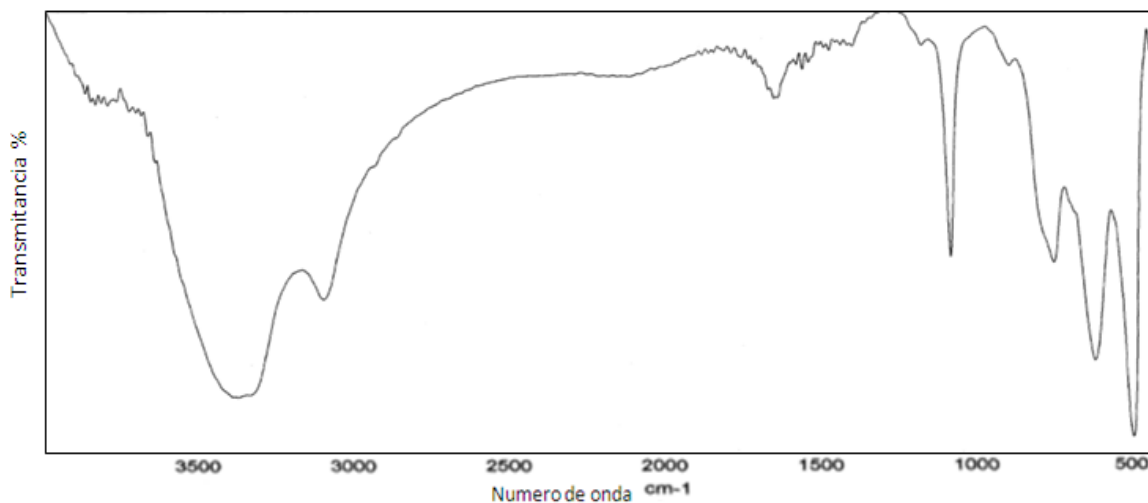
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1 Espectroscopia IR-TF.

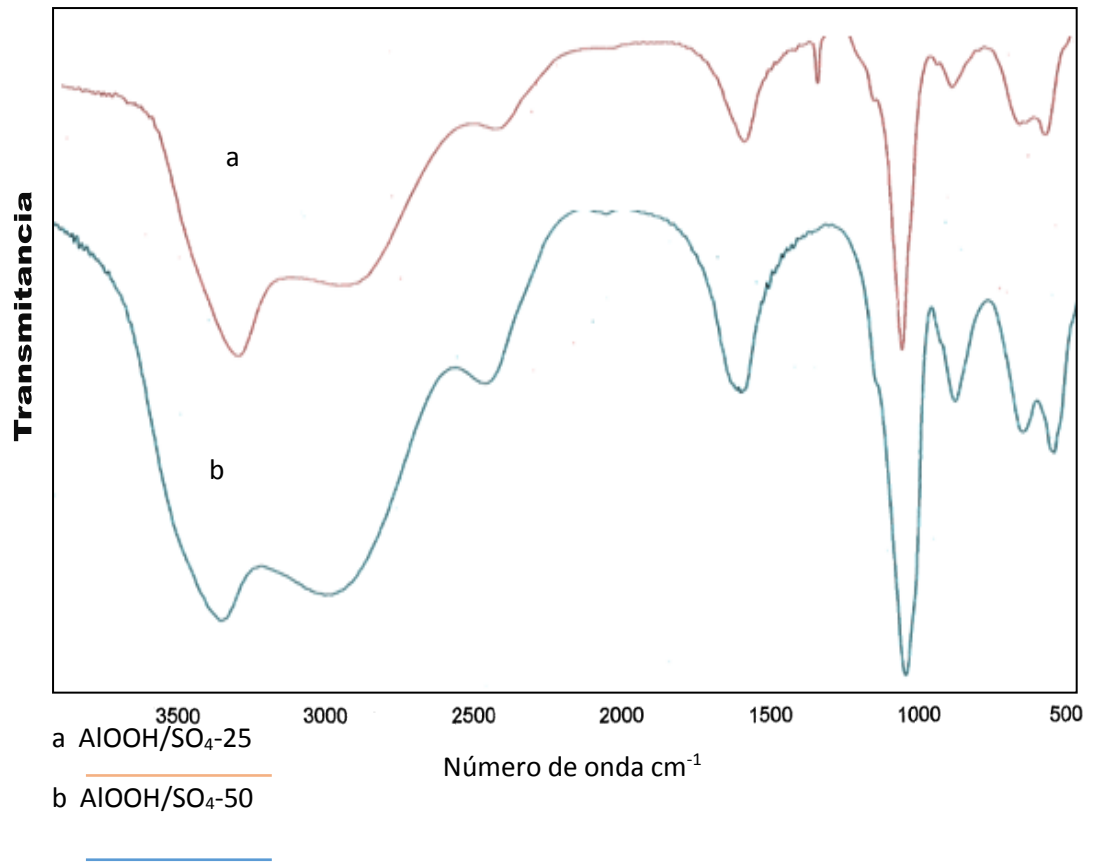
Los espectros de IR-TF fueron tomados en la región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Figura 9. Espectro infrarrojo del catalizador AlOOH .



La bohemita pura presenta las bandas características (ver figura 9) en aproximadamente 3500 cm^{-1} (vibraciones de grupos hidroxilo y agua), 1630 cm^{-1} (vibraciones del grupo OH) y bandas $\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ (vibraciones de Al-O) [26], la particularidad de este sólido es que entre 3000 y 3500 cm^{-1} presenta dos picos diferentes debido a dos tipos de grupos hidroxilos, es decir que en su estructura contiene grupos OH diferentes a los que le confiere la humedad presente.

Figura 10. Espectros infrarrojos de la bohemita sulfatada



Una vez sulfatada la bohemita aparece la banda característica de las vibraciones S-O y S=O de 900 a 1200 cm⁻¹ (ver Figura 10). Finalmente la región comprendida entre 500 y 900 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones del aluminio-oxígeno (Al-O).

3.1.2 Fuerza ácida y número de sitios ácidos

La fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos de las bohemitas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Distribución de la fuerza ácida en las bohemitas medidos con indicadores de Hammett

Catalizador	Indicador		
	Rojo metilo	Azul de timol	Antraquinona
	pKa=+4,8	pKa=+1,6	pKa= -8,2
ALOOH	+	-	-
SO₄/ALOOH-25	+	+	-
SO₄/ALOOH-50	+	+	-

“+” indica que el sólido presenta una fuerza ácida mayor que la del indicador, “-” indica que el sólido presenta una fuerza ácida menor que la del indicador.

Tabla 4. Acidez superficial de las bohemitas [mmol/gramo de catalizador]

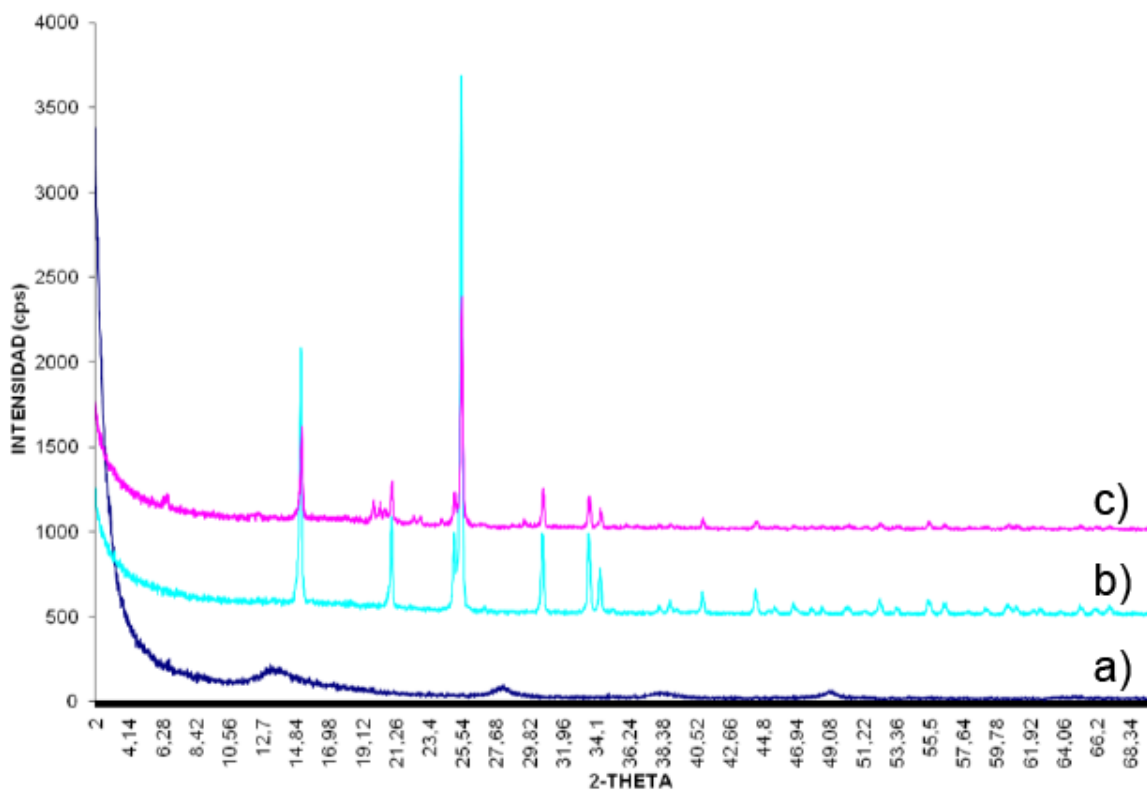
Catalizador	Indicador	
	Rojo metilo	Azul de timol
	pKa=+4,8	pKa=+1,6
ALOOH	0,12	---
SO₄/ALOOH-25	0,98	0,04
SO₄/ALOOH-50	1,4	0,08

Las bohemitas sulfatadas mostraron una fuerza ácida en el rango de $+1.6 \leq H_o \leq -8.2$. La cantidad total de sitios ácidos observada con la SO₄/AIOOH-50 fue de 1.48 mmol*g⁻¹ y de 1,02 mmol*g⁻¹ en SO₄/AIOOH-25.

3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 11 muestra los perfiles de difracción de la bohemita (AIOOH) y las bohemitas sulfatadas (SO₄/AIOOH-X).

Figura 11. Perfil de difracción de las bohemitas sintetizadas. a) AlOOH. b) SO₄/AlOOH-25. c) SO₄/AlOOH-50.



Los picos característicos de la bohemita se encuentran en los ángulos 2θ de 13° , $27,6^\circ$, $37,8^\circ$ y 49° . El perfil de difracción de la bohemita sintetizada (Figura 11.a) presenta una fase cristalina correspondiente a la tarjeta No. 010-74-1895 de la base datos PDF-2, muy similar a la reportada. Cabe resaltar que este oxi-hidróxido de aluminio presenta una estructura amorfa. Se puede apreciar que con un aumento de sulfatos en la superficie de la bohemita, se va formando una nueva fase, y según la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD), esta corresponde al sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

3.1.4 Propiedades Texturales.

En la Tabla 5 se muestra las propiedades texturales de los catalizadores.

Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores.

CATALIZADOR	A_{BET}	V_P	D_P
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(Å)
ALOOH	253	1,31	208
SO ₄ /AIOOH-25	3	0,0053	64
SO ₄ /AIOOH-50	4	0,006	58

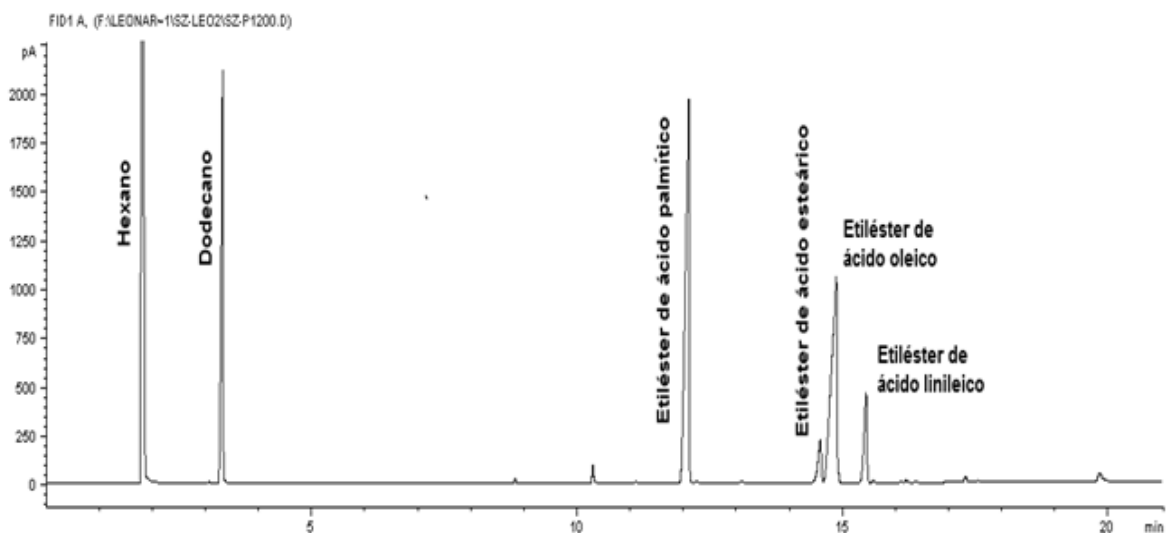
Los catalizadores preparados son de tipo mesoporoso pues sus diámetros son mayores a 20 Å y menores de 500 Å. En la literatura se reporta que la AIOOH comercial tiene un área superficial 230 m²/g [43] (Condea Chemicals), las bohemitas sintetizadas por el método sol-gel dieron un área de 253 m²/g. Al aumentar la cantidad de sulfatos en la bohemita, el área superficial decrece, y con el aumento de sulfatos el diámetro de poros de las bohemitas disminuye.

3.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

3.2.1 Curva de Calibración

La mezcla de etilésteres de ácidos grasos fue analizada por cromatografía de gases. La figura 10 muestra el resultado.

Figura 12. Análisis por cromatografía de gases de la mezcla de reacción.



Los parámetros cromatográficos de la mezcla de reacción obtenidos se consignan en la tabla 6.

Tabla 6. Tiempos de retención de los componentes de la mezcla de reacción.

Pico	\bar{t}_R [min]	Nombre
1	1.8	Hexano
2	2.9	Etanol
3	3.7	Dodecano
4	12.0	Etiléster de ácido palmítico
5	14.5	Etiléster de ácido esteárico
6	14.7	Etiléster de ácido oleico
7	14.8	Etiléster de ácido linoleico

Los datos para realizar la curva de calibración se reportan en la tabla 7.

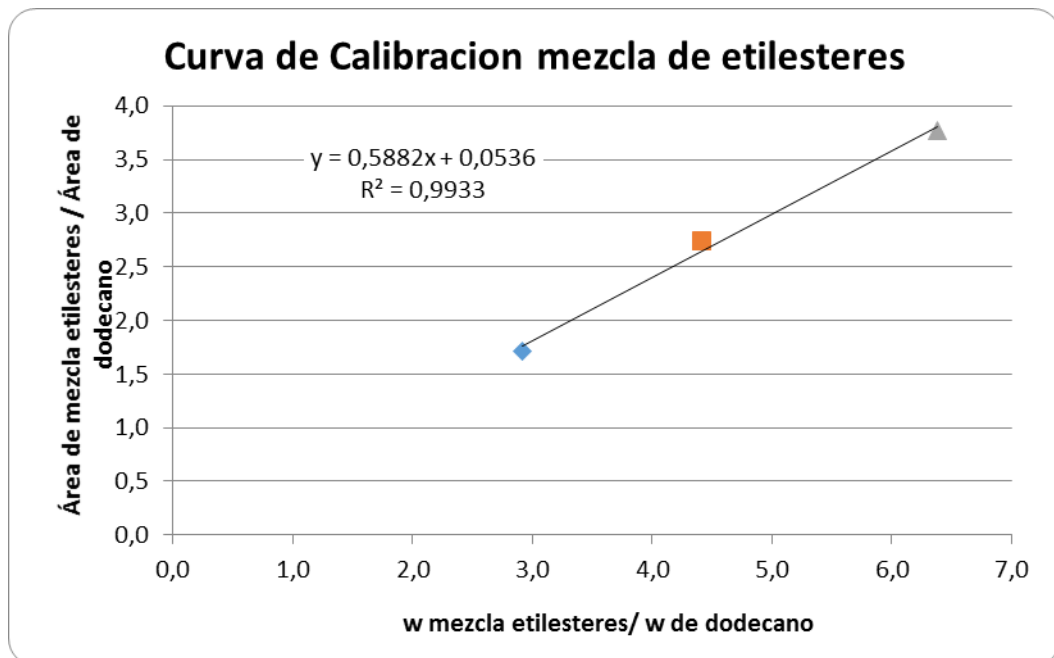
Tabla 7.Datos para realizar la curva de calibración

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

M Et= Mezcla etilesteres de ácido graso, St= Estandar interno= Dodecano.

Cuando se grafican los valores de la relación (w mezcla de etilésteres / w dodecano contra) vs (Área mezcla de etilésteres / Área de dodecano) se obtiene la curva de calibración de biodiesel, como se muestra en la figura 13.

Figura 13. Curva de calibración de etilésteres de ácidos grasos.



El índice de correlación de la recta en la gráfica indica que la curva tiene un comportamiento lineal. La pendiente de la recta representa el índice de retención relativo de la mezcla de etilésteres 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:

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

Despejando w biodiesel se obtiene:

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

Mediante esta relación es posible determinar la cantidad etilésteres presentes en la muestra problema.

3.2.2 Efecto de relación molar aceite:etanol

El rendimiento se calculó con la masa de etilésteres y con los factores de dilución, así:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{w \text{ de mezcla de reacción} \times \text{Área biodiesel} \times w \text{ dodecano}}{w \text{ de alícuota} \times w \text{ de aceite inicial} \times \text{Área dodecano} \times \text{IRR}} \times 100\%$$

Donde w de alícuota es el peso de los 80 μL de biodiesel de muestra problema.

Los cromatogramas de las reacciones efectuadas se encuentran en el anexo K. Los rendimientos obtenidos para la variación de relación molar aceite:etanol se muestran en las figuras 14-15.

Según la estequiometría de la reacción se requieren 3 moles de un alcohol y 1 mol de triglicéridos para producir 3 moles de éster y 1 mol de glicerina, sin embargo agregando una cantidad mayor a la estequiométrica de alcohol desplazamos el equilibrio hacia los productos.

La relación molar alcohol:aceite está asociada al tipo de catalizador empleado. Comparando la relación alcohol:aceite utilizada en catálisis ácida y básica, se reporta que es necesario emplear una mayor cantidad de alcohol en la catálisis ácida para alcanzar la misma conversión [28,32]. Valores alrededor de 6:1 para catálisis básica y valores alrededor de 15:1 para catálisis ácida [32].

El comportamiento observado en los catalizadores de bohemia sulfatada es una tendencia a aumentar la conversión del aceite de palma cuando aumenta la relación molar aceite:etanol; al aumentar la cantidad de etanol el equilibrio de la reacción se desplaza hacia los productos, hasta que se encuentra un punto donde el etanol ocupa la mayor parte de los sitios activos de la bohemia, y el rendimiento comienza a disminuir (ver figura 14-15).

Figura 14. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-}25$ a 100°C

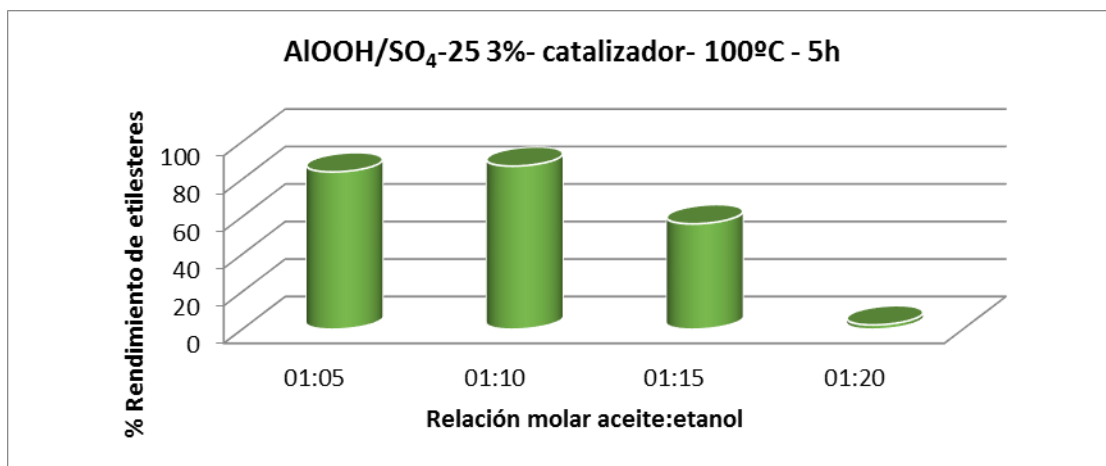
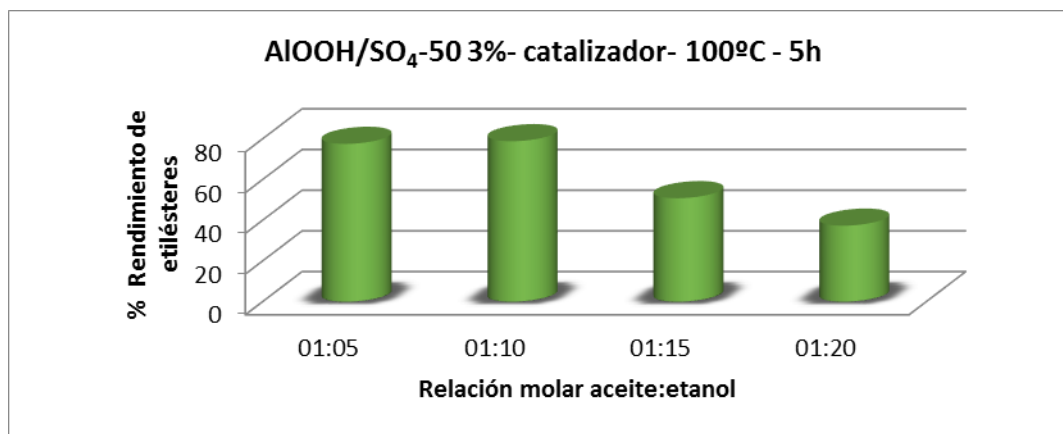


Figura 15. Actividad catalítica al variar la relación aceite:etanol para el AIOOH/SO₄-50



3.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

La temperatura es una variable que afecta la velocidad de reacción. La ecuación que relaciona la temperatura con la velocidad de una reacción es la ecuación de Arrhenius que se expresa mediante:

$$K = A * \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

Los rendimientos de etilésteres obtenidos por la transesterificación del aceite de palma africana con etanol se muestran en las figuras 16-17.

Un incremento de la temperatura de la reacción favorece la formación de productos, aumentando así la cantidad de etilésteres tanto en catálisis homogénea como catálisis heterogénea. Un aspecto favorable del aumento de la temperatura es que reduce la viscosidad del aceite, disminuyendo las limitaciones difusionales [10]. Particularmente en catálisis homogénea las temperaturas son bajas, algunas reacciones de transesterificación ocurren a temperatura de 20 a 35 °C, este es el caso en la metanolisis de aceite de ricino con NaOH. Para el aceite de frituras usado son necesarios 95°C utilizando catalizadores sólidos [32].

El efecto de la temperatura en el rendimiento de la reacción utilizando la bohemita sulfatada muestra que al aumentar la temperatura de reacción el rendimiento de etilésteres de ácidos grasos aumenta, que es lo esperado según la ecuación de Arrhenius. El aumento de la temperatura permite superar la barrera energética para convertir reactivos en productos.

Figura 16. Actividad catalítica al variar temperatura para la AlOOH/SO_4 -25

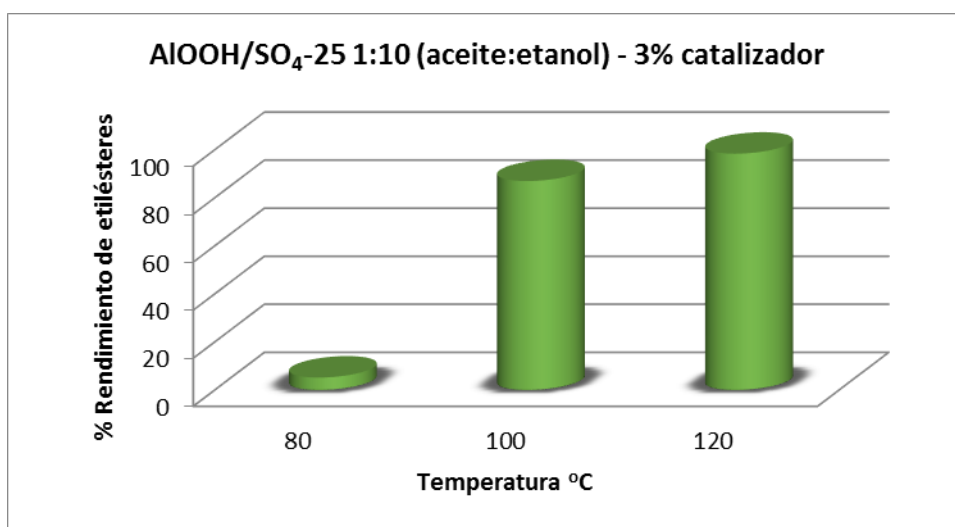
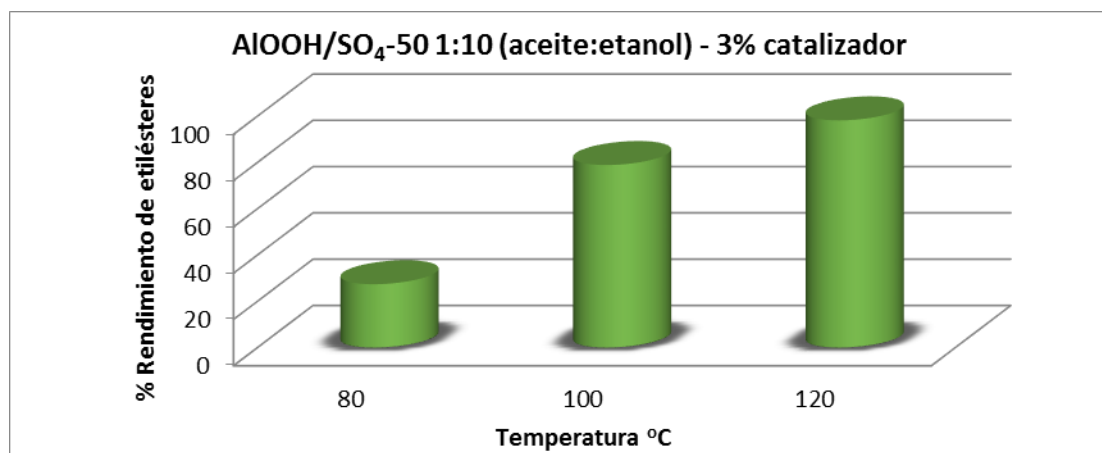


Figura 17. Actividad catalítica al variar temperatura para la AlOOH/SO_4 -50



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 de palma en el rendimiento de la reacción se muestra en la figuras 18-19.

En catálisis homogénea este es un aspecto que limita estado final de pureza de los productos cuando se utiliza un catalizador básico líquido, ya que una cantidad alta de catalizador aumenta la formación de sales, aspecto que no se presenta cuando se utiliza catálisis heterogénea [10, 42].

Cuando se aumenta la cantidad de catalizador se está incrementando la cantidad de sitios activos y por tanto la actividad aumenta.

Figura 18. Efecto de la cantidad de catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-25}$ en el rendimiento de la reacción.

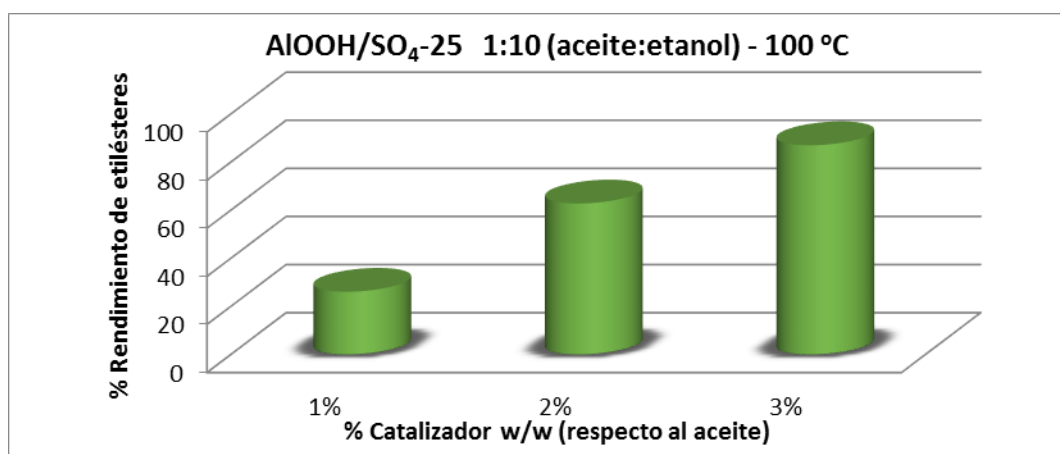
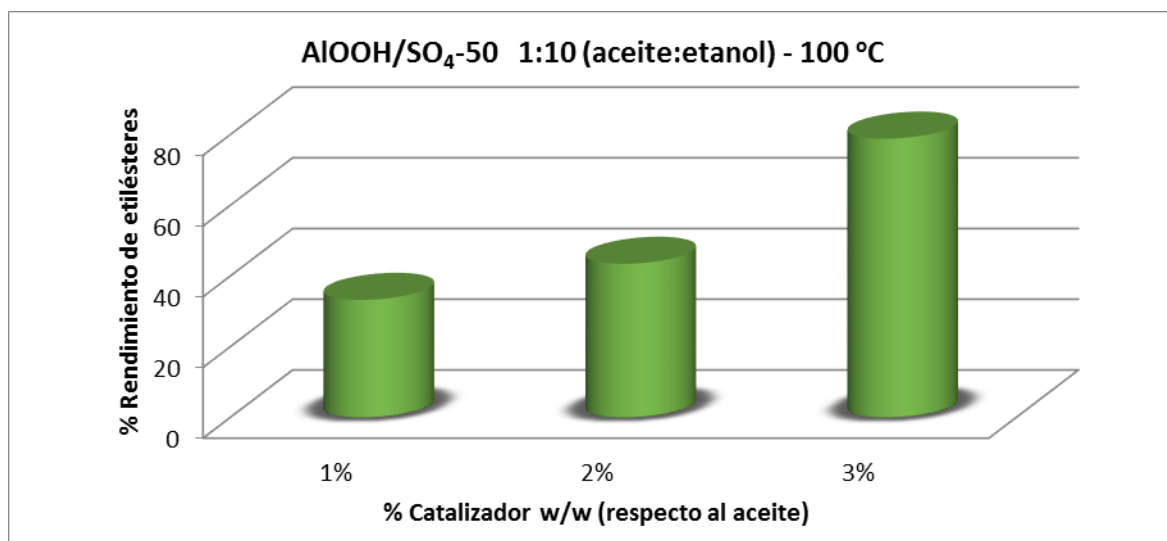


Figura 19. Efecto de la cantidad de catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-50}$ en el rendimiento de la reacción



3.2.5 Blanco de reacción

Los blancos de reacción corresponden al rendimiento de la reacción utilizando como catalizador la bohemita sin sulfatar. Para esta reacción la conversión fue nula. La bohemita sin sulfatar no tiene poder ácido para catalizar la reacción de transesterificación.

El soporte del catalizador utilizado (AlOOH) es inactivo en la reacción de transesterificación de aceite de palma africana con etanol, presentando conversiones nulas o no detectables.

De esta forma queda comprobado que la actividad del catalizador se debe a la presencia de los grupos sulfatos; es decir, del agente activo y no al soporte.

3.2.6 Reacciones de reutilización

Los rendimientos a etilésteres de ácidos grasos obtenidos por los catalizadores en cuatro ciclos consecutivos de reacción se muestran en las figuras 20-21.

Figura 20. Reutilización del catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4-25$

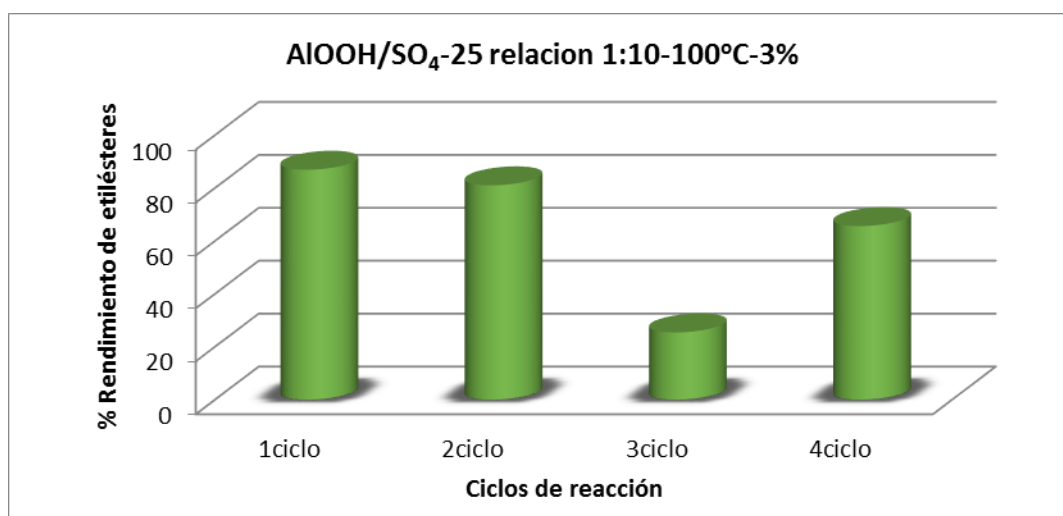
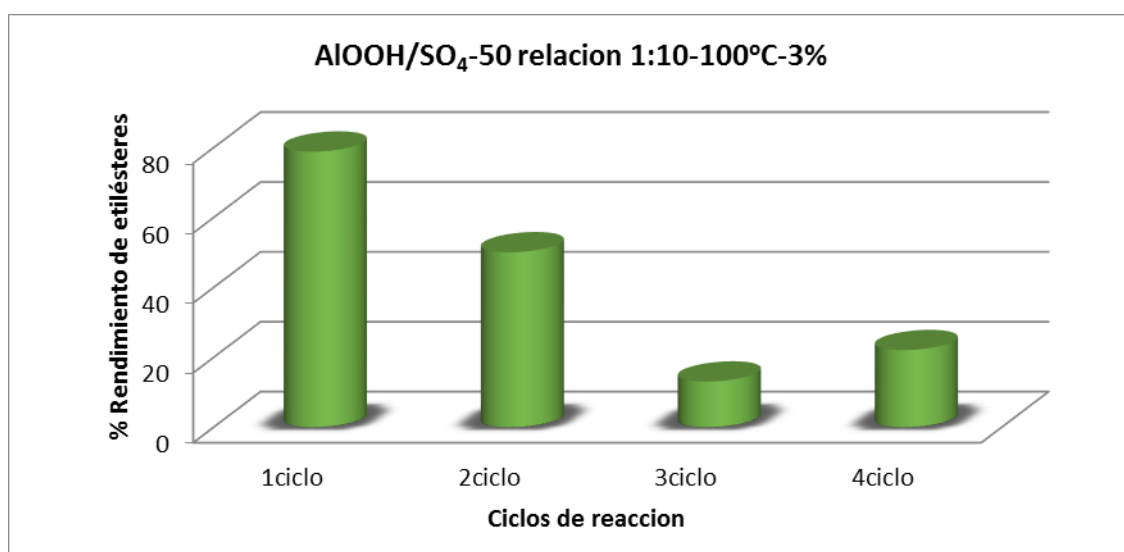


Figura 21. Reutilización del catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4-50$



Se puede observar una disminución en la conversión del aceite de palma africana a etilésteres; esto se presenta por un envejecimiento del catalizador, sin embargo realizando un lavado minucioso con hexano, acetona y un secado a baja temperatura (40°C) y una rampa de calentamiento, la cual no supera los 100°C, fue posible rehabilitar el material, como se observa en el ciclo 4 de las figuras 20 y 21.

4. CONCLUSIONES

- Los análisis y pruebas realizadas a las bohemitas sulfatadas $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-25}$ y $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-50}$, muestra que son catalizadores activos en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana.
- La bohemita resulto ser un material con actividad catalítica prácticamente nula para la reacción de transesterificación del aceite de palma africana. Las bohemitas sulfatadas presentan actividad catalítica baja a temperaturas menores o iguales a 80°C , alcanzando rendimientos de 5,2% y 27,4%, pero su actividad aumenta a mayores temperaturas, llegando hasta un 98% de rendimiento con las condiciones más fuertes de temperatura.
- Las conversiones obtenidas no solo indican que el catalizador posee actividad catalítica, también muestran que las bohemitas sulfatadas no presentan problemas difusionales que son característicos de los catalizadores sólidos porosos en la catálisis heterogénea.
- La acidez del catalizador es un factor determinante en la actividad catalítica manifestada en el rendimiento de la reacción. El aumento en los iones sulfato en la superficie del catalizador incrementan la fuerza ácida, lo que se traduce en un mayor rendimiento en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana. Para todas las condiciones de operación quien obtuvo mayores rendimientos en la reacción de transesterificación fue el catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4\text{-25}$.
- Las condiciones experimentales que ofrecen el mayor rendimiento en la reacción de transesterificación del aceite de palma africana son: temperatura de reacción de 120°C , relación molar aceite:etanol 1:10 y 3% de catalizador

respecto al peso del aceite empleado. Estas condiciones tanto para la bohemita sulfatada AlOOH/SO_4 -25 como para la bohemita sulfatada AlOOH/SO_4 -50.

- La desactivación de los catalizadores es proporcional a los ciclos de reacciones consecutivas realizadas. Esto se observa en la disminución del rendimiento de la reacción. Realizar una limpieza exhaustiva del catalizador y someterlo a un secado con rampas de calentamiento permiten la desorción de especies adsorbidas, recuperándose así la actividad material.
- La presencia de grupos sulfato observados en los espectros IR de los catalizadores reutilizados (anexo E, anexo G) indica que los sulfatos no fueron lixiviados del catalizador durante la reacción de transesterificación del aceite de palma africana.

BIBLIOGRAFÍA

[1] ALBIS, A., R.; SÁNCHEZ, F., J. Palma oil trans-esterification with metanol via heterogeneous catalysis: En Ingeniería e Investigación. Vol.; 25. No. 2, (May-Agos 2005), p. 71-77.

[2] ALÍPIO C., CARMO Jr., LUIZ K.C., DE SOUZA., DA COSTA C., LONGO E., ZAMIAN J., DA ROCHA, FILO G. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate AL-MCM-41. En: Fuel. Vol.; 88. (2009); p. 461-468.

[3] ÁLVAREZ M., ORTIZ M., ROPERO J., NIÑO M., RAYON R., TZOMPANTZI F., GÓMEZ R. (2009). Evaluation of sulfated alúminas synthesized via Sol-Gel method in the esterification of oleic acid with etanol. En: Chemical Engineering Communications. Vol.; 156. (2009). p. 1152-1162.

[4] ARIZA Q. Cindy Katherine, MESA G. Adriana María. (2010). Evaluación de alúminas y bohemitas sintetizadas por el método sol-gel y sulfatadas con ácido sulfúrico en la reacción de esterificación de ácidos grasos. Bucaramanga, 2010, 117p. Trabajo de grado (Ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería química.

[5] ARZAMENDI G. ARGUIÑARENA D., CAMPO I., ZABALA S, L.M. GANDÍA. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. En: Catalysis Today. Vol. 133-135, (April–June 2008). p. 305–313.

[6] AVGOUROPOULOS G, IOANNIDES T, PAPADOPOULOU C, BATISTA J, HOCEVAR S, MATRALIS HK. (2002). A comparative study of Pt/gamma-Al₂O₃, Au/alpha-Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon

monoxide in excess hydrogen. En: Catalysis Toda. Vol.; 75. No. 1-4, (2002), p. 157-167.

[7] BAILEY, A. Aceites y grasas industriales. Obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas. Reverté. Buenos Aires. (AR) 1979. 741p 6-40. [En línea] (<http://books.google.com.co/>), consultado 13 mayo del 2014.

[8] BARNWAL, B. and SHARMA, M., (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol.; 9. No 4 (Agos-2005); p. 363378.

[9] CARBALLO S. Luis M. Introducción a la catálisis heterogénea. Bogotá-Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de ingeniería química. Universidad Nacional de Colombia. 2011.

[10] CARDEÑO, F., RÍOS, L., FRANCO, A. Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. Vol.; 51. (2010), p.81-86.

[11] CORNILS, B., WOLFGANG A. HERRMAN, N. Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. En: Journal of Catalysis. Vol.; 216. No. 1-2, (May-Jun 2003), p. 23–31.

[12] DELGADO GONZALO, Laura. Obtención y caracterización de bohemita a partir de un residuo peligroso de la industria del aluminio. Madrid, 2008. Trabajo de investigación. Universidad complutense de Madrid. Facultad de ciencias geológicas.

- [13] DENNIS, X., LEVING, X., LEVING, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. En *Applied energy*. Vol.; 87. No. 4, (Abril 2010), p. 1083-1095.
- [14] DI SERIO M., COZZOLINO A., TESSER R., PATRONO B., PINZIRI F., BONELLI B., SANTACESARIA E. VANADYL (2007). Phosphate catalysts in biodiesel production. En: *Applied Catalysis A: General*. Vol.; 320. No 22 (Marz-2007); p. 1-7.
- [15] DROGUETT, S. *Elementos de Catálisis Heterogénea*. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. (1983), p. 35-36.
- [16] FEDEPALMA. Federación nacional de cultivadores de palma de aceite. [En línea]. (10 de mayo del 2014). Disponible en: (<http://web.fedepalma.org/palma-de-aceite-en-colombia>).
- [17] FOGLER, Scott. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. (3 ed.). México: Prentice Hall, 2008, p. 593.
- [18] GOFF M., BAUER N., LOPES S., SUTTERLIN W. and SUPPEES G. Acid-catalyzed alcoholysis of soybean oil. En: *Chemistry and materials science journal of the american oil chemists society*. Vol.; 81. No 4 (2004); p. 415-420.
- [19] GONZO, E. *Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catalisis heterogénea*. Salta-Argentina: EUNSA, 2011, p. 55-134.
- [20] GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K.; *J. Mol. CATAL. A*. (2007). Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in

oxidation of phenol. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol.; 272. No. 1-2, (Jul 2007), p. 64–74.

[21] INDARTI, E. (2005). Direct FAME synthesis for rapid total lipid analysis from fish oil and cod liver oil. En: Journal of Food Composition and Analysis. Vol.; 18. No. 2, (2005), p. 161–170.

[22] KHC BASER, BUCHBAUER G. Handbook of essential oils: science, technology, and applications. E.E. U.U. CRC Press. By Taylor and Francis Group. (2009).

[23] LIOTTA, L. F.; GRUTTADAURIA, M.; DI CARLO, G.; PERRINI, G.; LIBRANDO, V.; J. HAZARD. MATER. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. En Journal of Hazardous Materials. Vol.; 162, No. 2-3, (Marzo 2009), p. 588–606.

[24] LIU Y., MA D., HAN X., BAO X. FRANDSEN W. WANG D and SU D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. En: Materials Letters. Vol.; 62. No. 8-9, (2008), p. 1297-1301.

[25] LÓPEZ DE, GOODWIN Jr. JG, BRUCE DA, LOTERO E. Transesterification of triacetin with metanol on solid acid and base catalysts. En: Applied Catalysis A: General. Vol.; 295. No. 2, (Nov 2005), p.97-105.

[26] MACEDO C., ABREU F., TAVARES A., ALVES M., ZARA L., SUAREZ P. New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. En: Journal of the Brazilian Chemical Society. J. Braz. Chem. Soc. Vol.; 17. No. 7. (Nov./Dec. 2006).

- [27] MARCHETTY J.M., ERRAZU, A.F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. En: Fuel. Vol.; 87. (2008). p. 3477-3480.
- [28] MEHER L.C., VIDYA S., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol.; 10. No. 3. (June 2006), p. 248–268.
- [29] MI AI-WIDYAN, AO AI-SHYOUKH. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. En: Bioresource Technology Vol.; 85. No. 3, (Dic 2002), p. 253–256.
- [30] MISHRA D., ANAND S., PANDA R.K., DAS R.P. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. En: Materials Letters. Vol.; 42. (Jun-2000), p. 38-45.
- [31] MITTELBAACH, M. and REMSCHMIDT, C. Biodiesel: The Comprehensive Handbook. Vienna, Australia: Boersedruck Ges.m.b.H, ISBN 3-200-00249-2, (2004), p. 27-35.
- [32] MA, F. and HANNA, M. Biodiesel production: a review, Bioresource Technology. Vol.; 70. (1999), p.115.
- [33] MI AI-WIDYAN, AO AI-SHYOUKH. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. En: Bioresource Technology Vol.; 85. No. 3, (Dic 2002), p. 253–256.
- [34] OKADA K., NAGASHIMA T., KAMESHIMA, Y. YASUMORI A. and SUKADA T. (Sept 2002). Relationship between Formation Conditions, Properties, and

Crystallite Size of Boehmite. En: Journal of Colloid and Interface Science. Vol.; 253. No. 2, (Sept 2002), p. 308-314.

[35] PIN PIN O., NANG LAU, H. L., CHEN, J., FONG, CHONG, M. A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol.; 16. No 7. (2012), p. 5131–5145.

[36] Pinnarat T; Savage P. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. En: The Journal of Supercritical Fluids. Vol.; 24. (Jun-2010), p. 53-59.

[37] RAMADHAS A., JAYARAJ S., MURALEEDHARAN C. Biodiesel production from high FFA rubber. En: Fuel. Vol.; 84. No 4 (Marz-2005); p. 335-340.

[38] RAYBAUD, P., DIGNE, M., IFTIMIE, R., WELLENS, W., EUZEN, P., TOULHOAT, H. Morphology and Surface Properties of Boehmite (γ -AlOOH): A Density Functional Theory Study. En: Journal of Catalysis. Vol.; 201. No. 2. (Marz-2001), p. 236–246.

[39] RÍOS L. A. CASTRILLO A. F. SUÁREZ E. Z. Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales. En: Energética. Vol.; 42. (Jul 2009), p. 45-52.

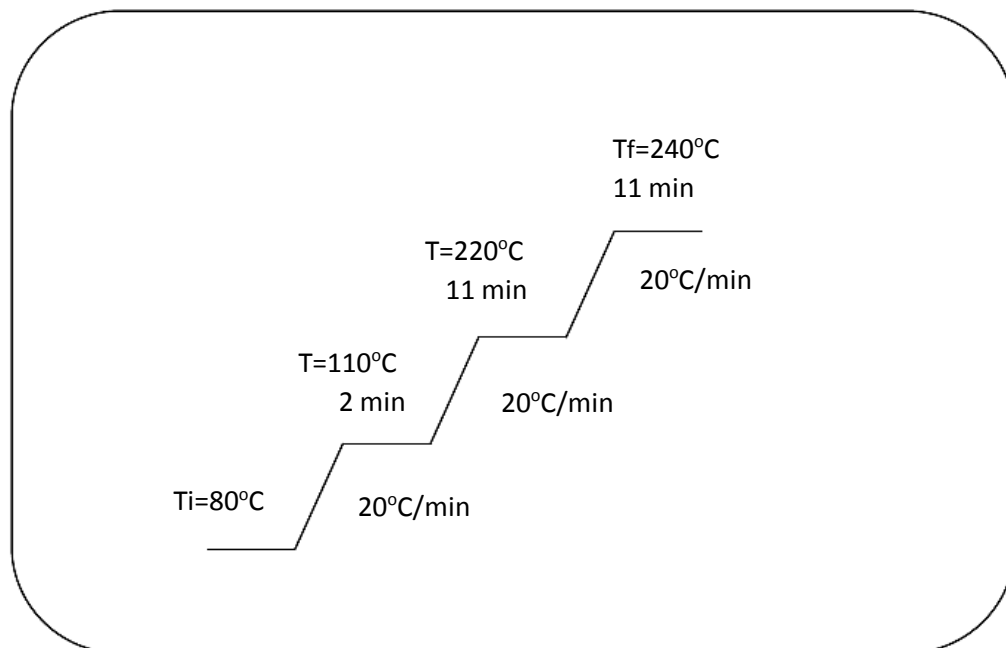
[40] RINCÓN P., SÁNCHEZ F., TORRE J., PONCE L. Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos: variables asociadas al proceso de transformación. En: Ingeniería e investigación. Vol.; 24. No 002 (Sep-2004); p. 41-50.

[41] ROJAS, N. Revisión de las emisiones de material particulado por la combustion de diesel y biodiesel. Revista de Ingenieria. Vol.; 20. (Nov-2004), p. 58-68.

- [42] ROJAS G. A. F., GIRÓN G. E., TORRES C. H. G. Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química. *Revista ingeniería e investigación*, Vol.; 29. No. 3. (2009), p. 17-22.
- [43] SERRANO BARRERA, M., & TIRÍA PEÑA, K. Fraccionamiento y caracterización de los precipitados formados en biodiesel de palma africana producido en ECODIESEL Colombia S.A. Trabajo de Grado. Bucaramanga, 2012. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander.
- [44] SHAMA, Y. SINGH, B. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. En: *Fuel*. Vol.; 87. No. 12, (Sep 2008), p. 2355-2373.
- [45] TADASHI, M. M.K. Aroua, A. Abdul Aziz. Biodiesel separation and purification: A review I. En: *Renewable Energy*. Vol.; 36. (2011). p. 437-443.
- [46] VIKASH, B., ASHISH, T., & GIRIJESH , K. *Biofuels Production*. Salem, Massachusetts: WILEY, 2014.
- [47] YURKANIS BRUICE, Paula. *Química Orgánica* (5 ed.). México: Pearson Educación, 2008. 1063p.

ANEXOS

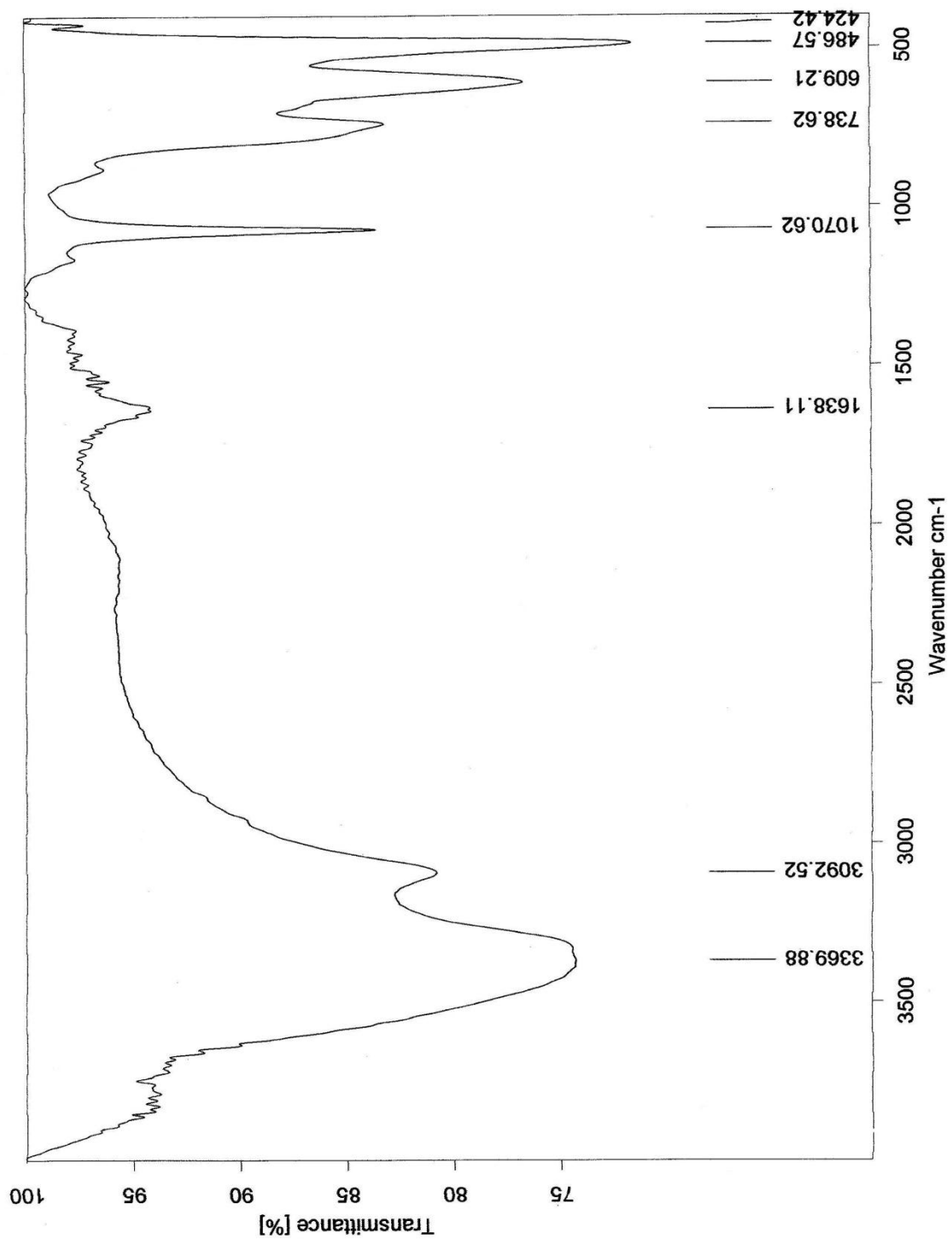
ANEXO A. Rampa de calentamiento utilizada en el cromatógrafo.



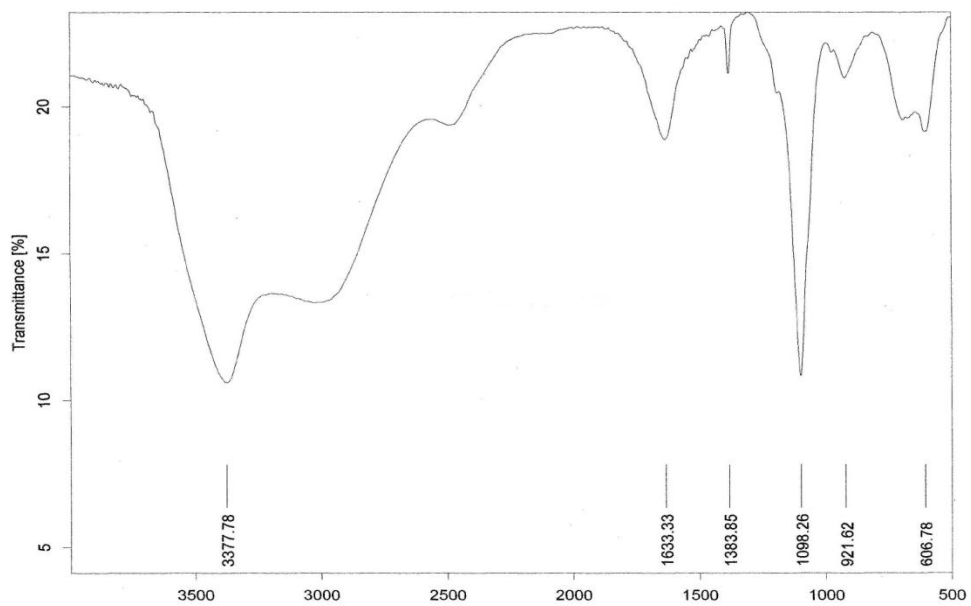
ANEXO B. Parámetros del cromatógrafo utilizados en el análisis de la actividad catalítica en la reacción de esterificación

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

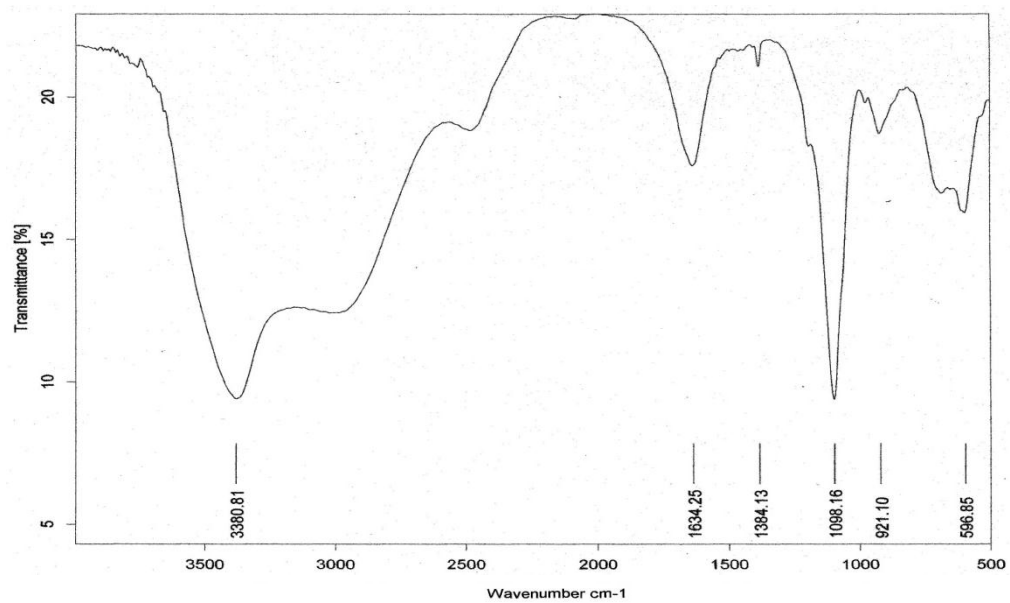
ANEXO C. Espectro infrarrojo del catalizador AlOOH fresco



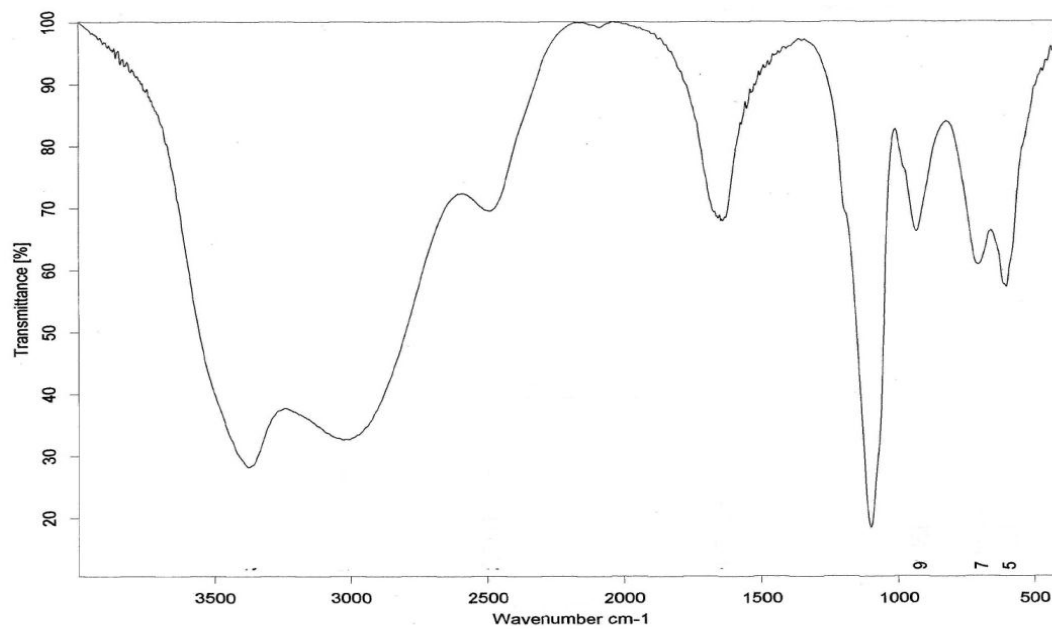
ANEXO D. Espectro de infrarrojo del catalizador AlOOH/SO₄-25 fresco



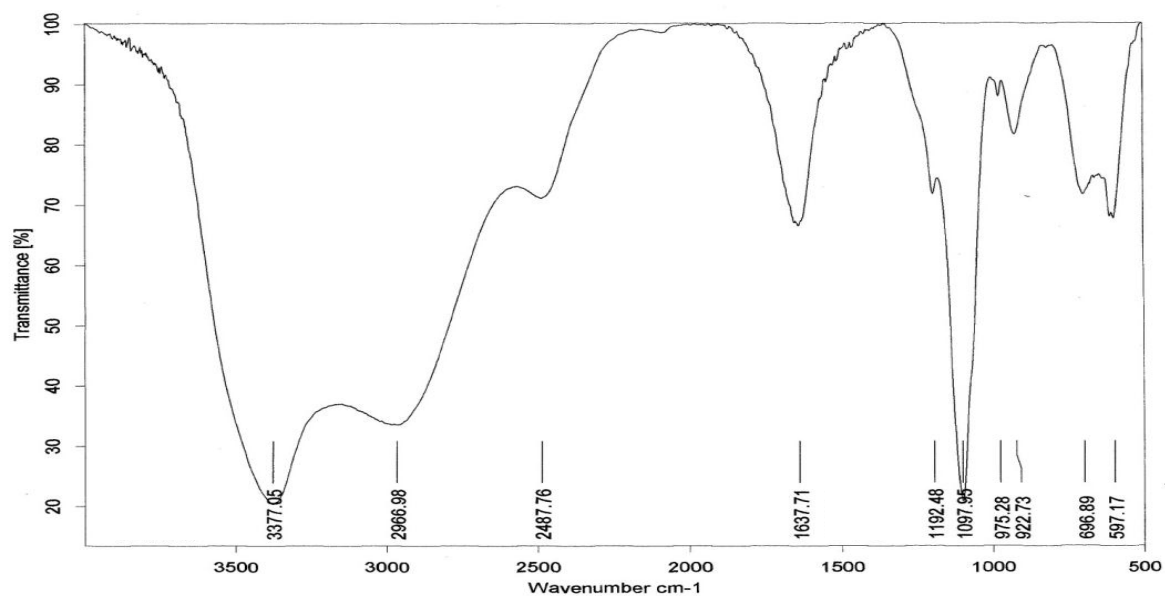
ANEXO E. Espectro infrarrojo del catalizador AlOOH/SO₄-25 usado



ANEXO F. Espectro infrarrojo del catalizador AlOOH/SO₄-50 fresco

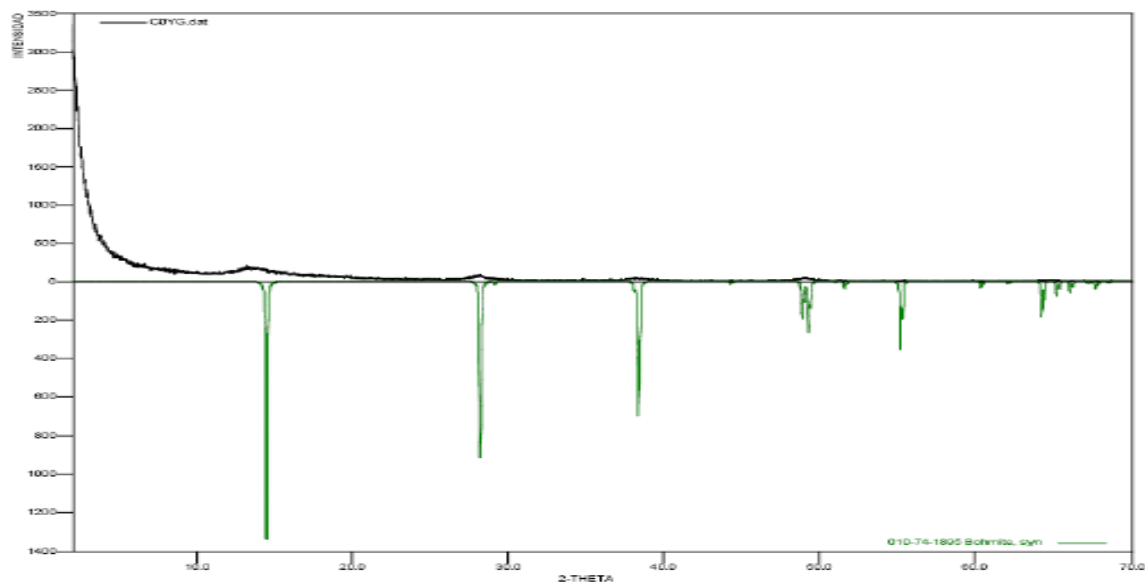


ANEXO G. Espectro infrarrojo del catalizador AlOOH/SO₄-50 usado

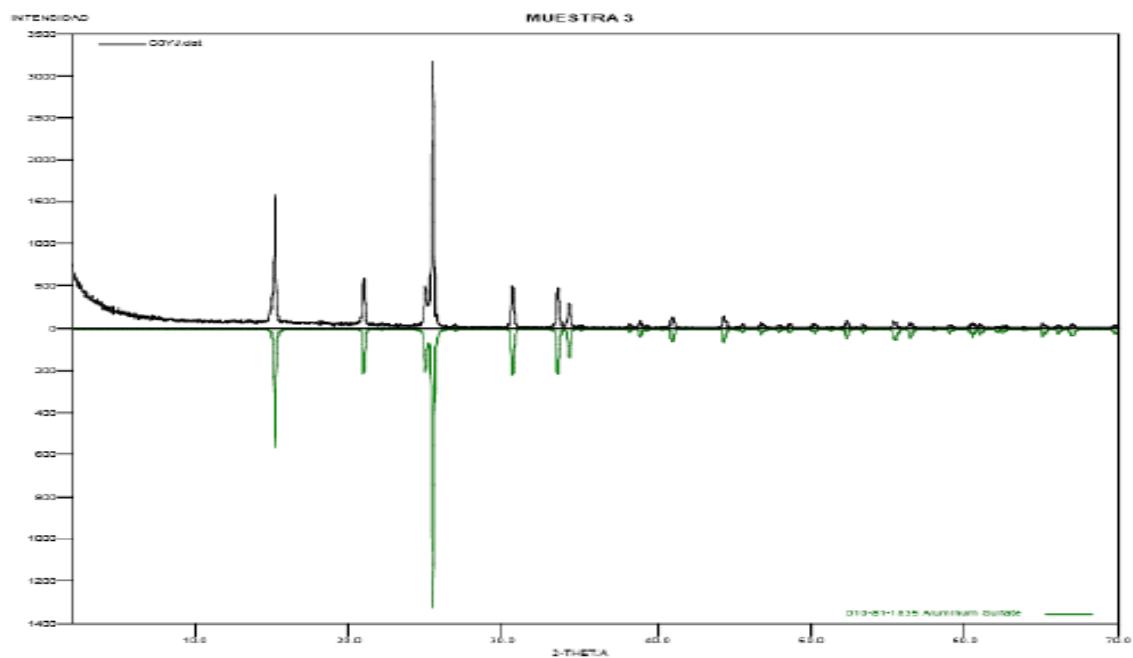


ANEXO H. Perfil de difracción de la AlOOH

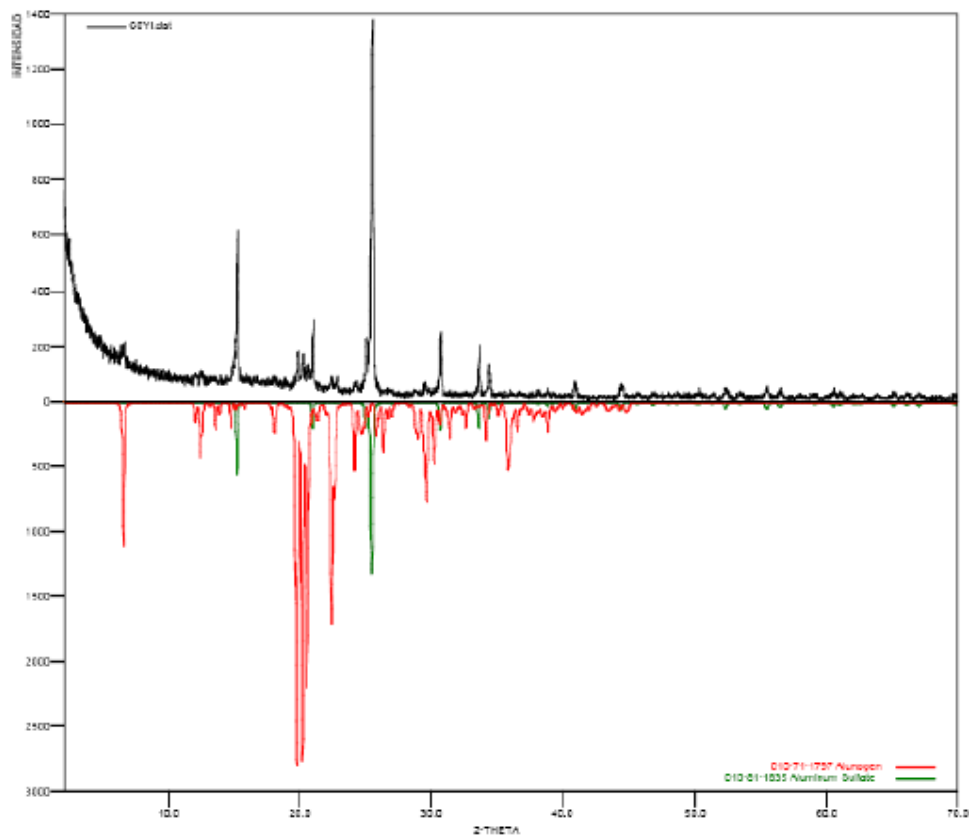
Perfiles de difracción de las bohemitas y su comparación con la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD)



ANEXO I. Perfil de difracción de la AlOOH/SO₄-25.

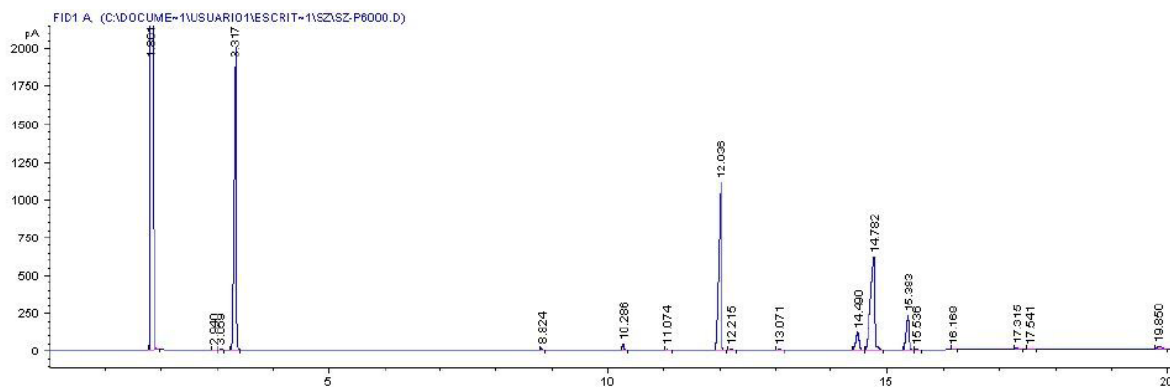


ANEXO J. Perfil de difracción de la AlOOH/SO₄-50



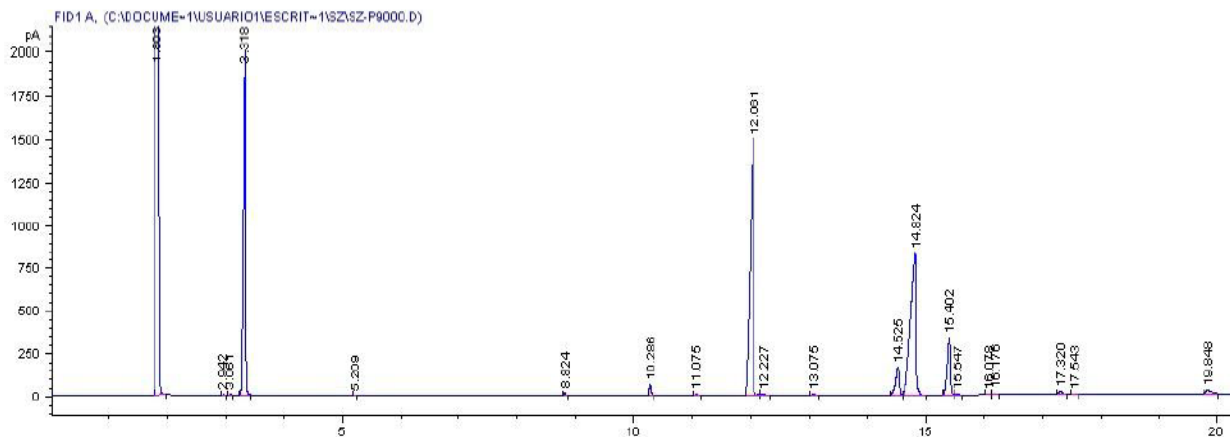
ANEXO K. Cromatogramas de las soluciones patrón

Patrón 60µL

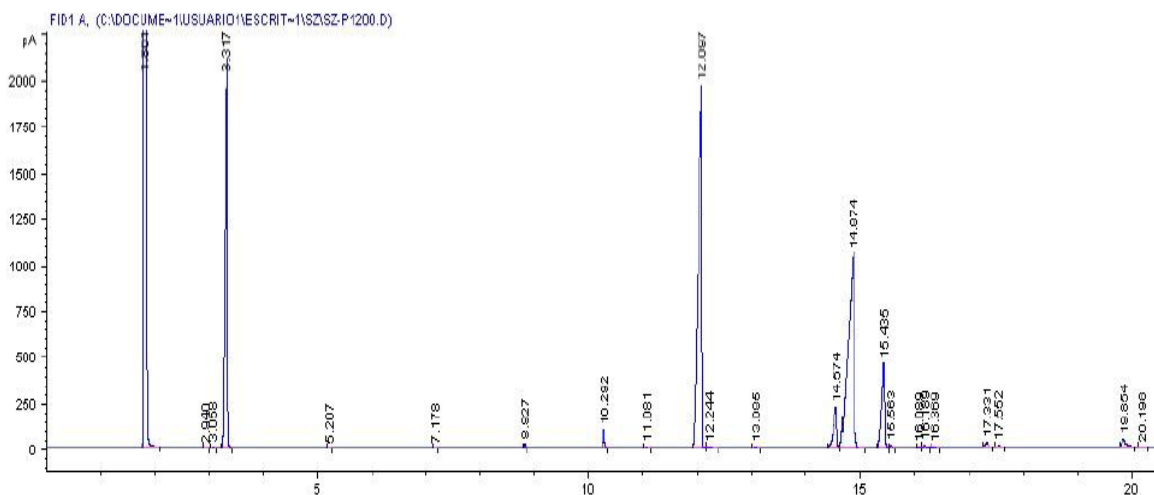


ANEXO K. (Continuación) Cromatogramas de las soluciones patrón

Patrón 90µL

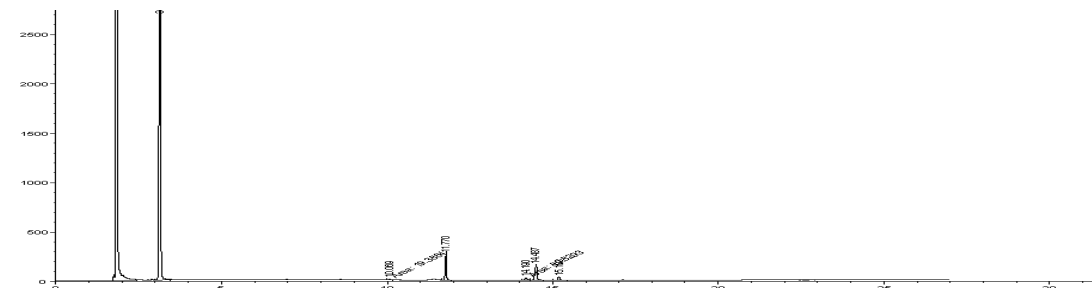


Patrón 120µL

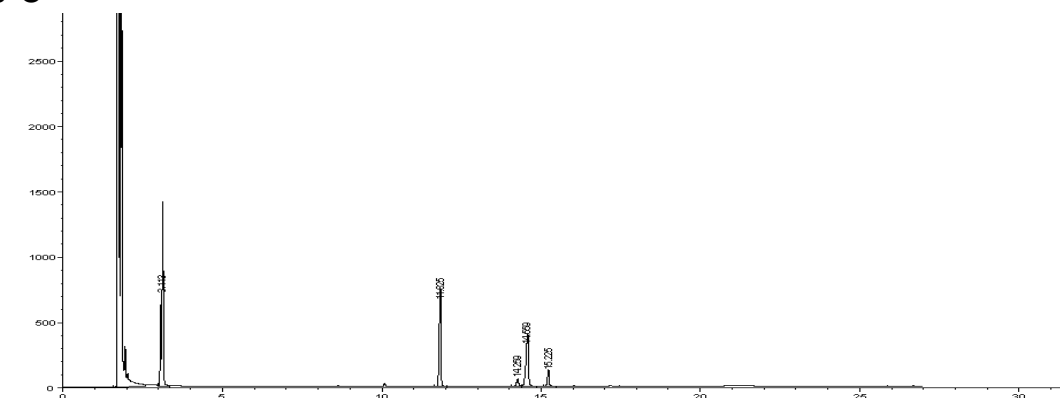


ANEXO L. Cromatogramas del efecto de la temperatura para catalizador AlOOH/SO₄-25

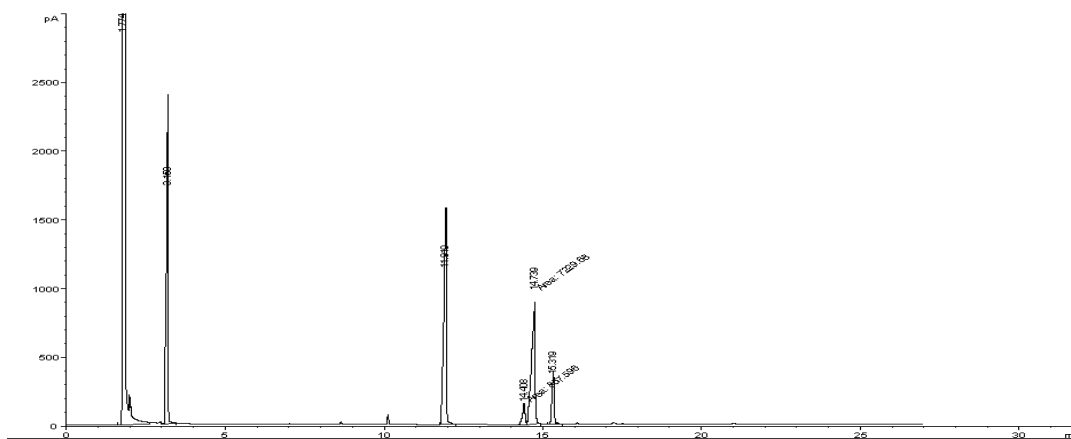
80°C



100°C

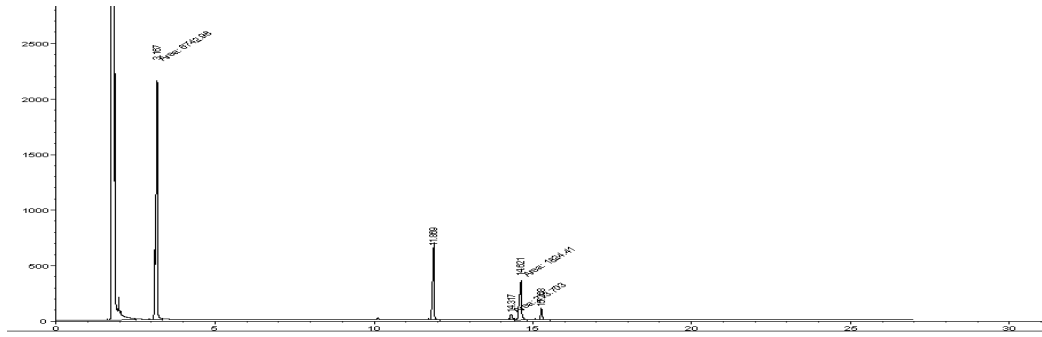


120°C

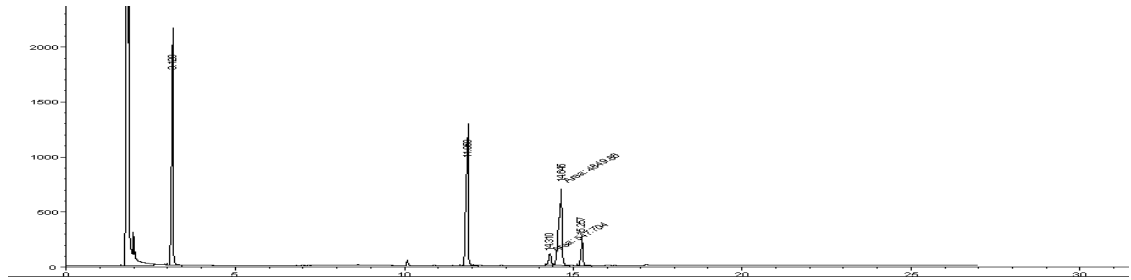


ANEXO M. Cromatogramas del efecto de la temperatura para catalizador AlOOH/SO₄-50

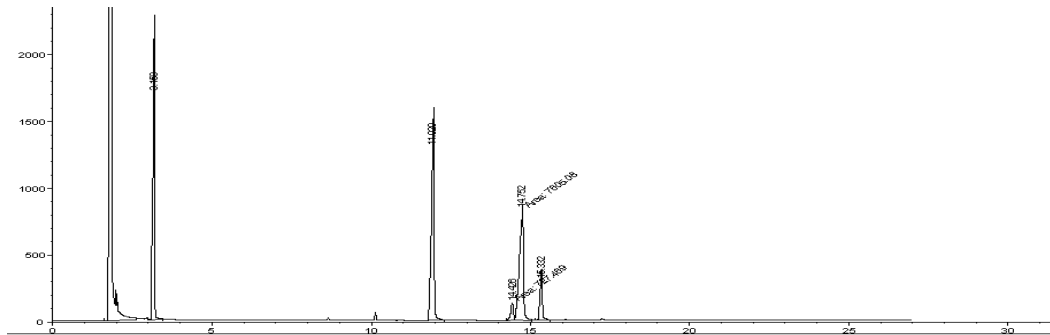
80°C



100°C

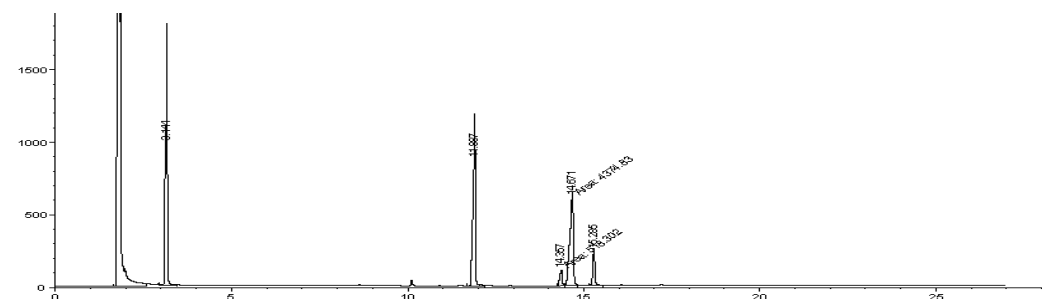


120°C

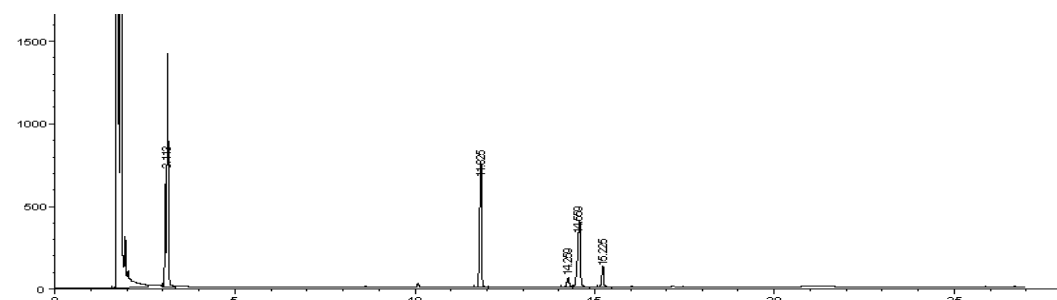


ANEXO N. Cromatogramas del efecto de la relación molar aceite:etanol para catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4-25$

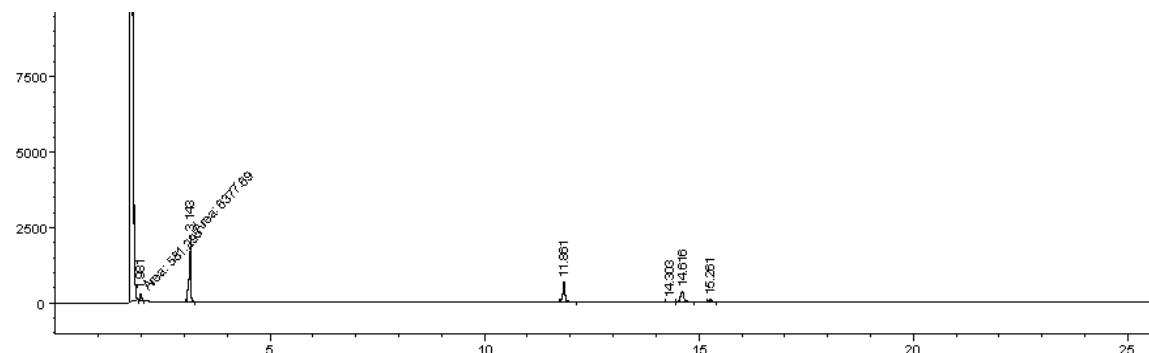
1:5



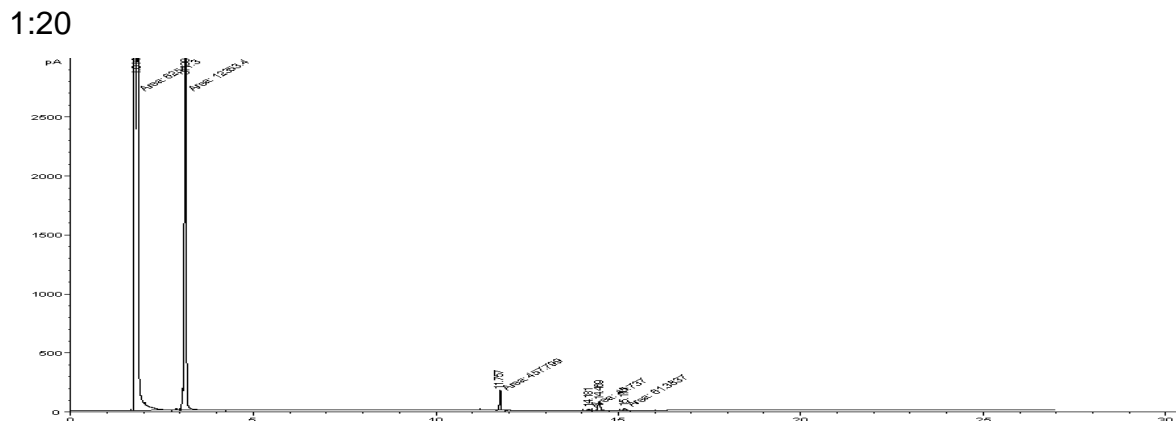
1:10



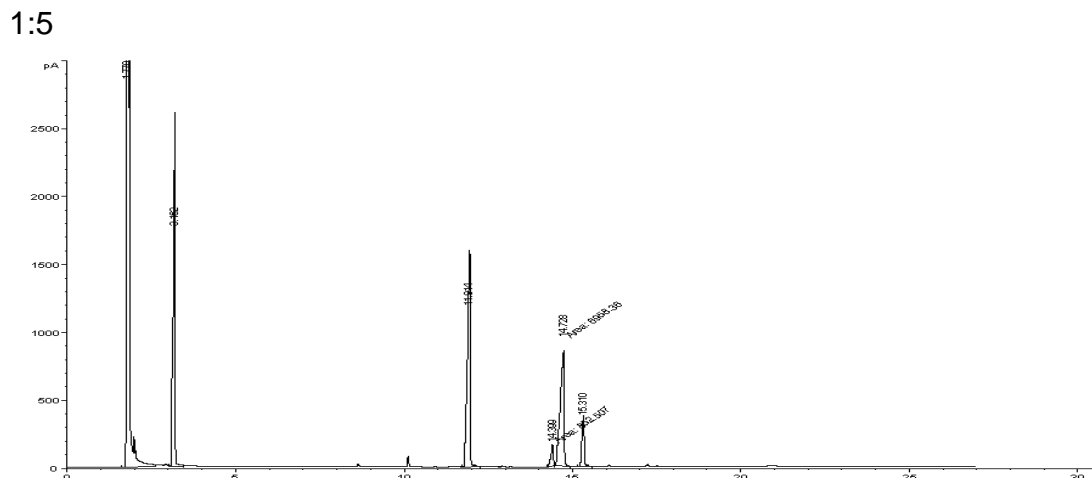
1:15



ANEXO M. (Continuación) Cromatogramas del efecto de la relación molar
aceite:etanol para catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4-25$

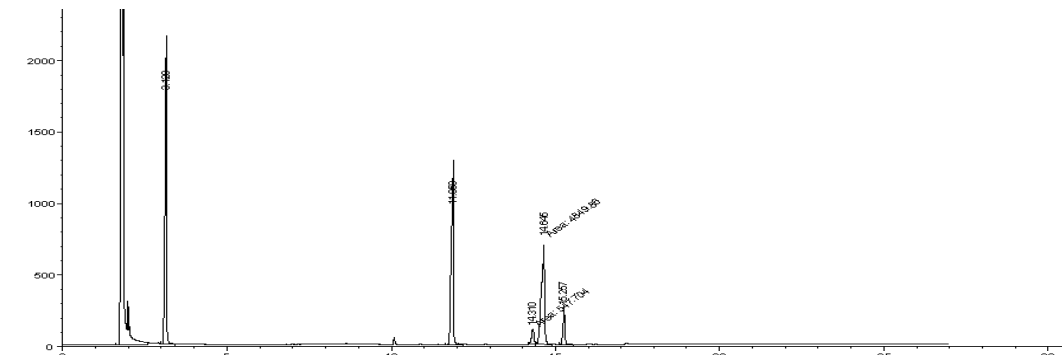


ANEXO O . Cromatogramas del efecto de la relación molar aceite:etanol para
catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4-50$

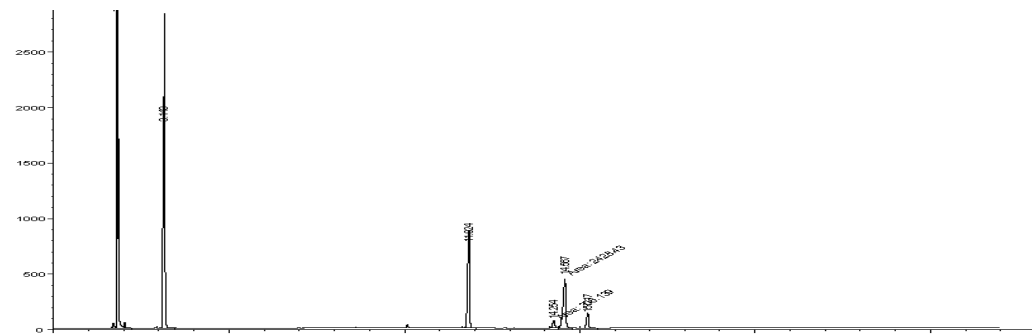


**ANEXO O. (Continuación) Cromatogramas del efecto de la relación molar
aceite:etanol para catalizador $AlOOH/SO_4-50$**

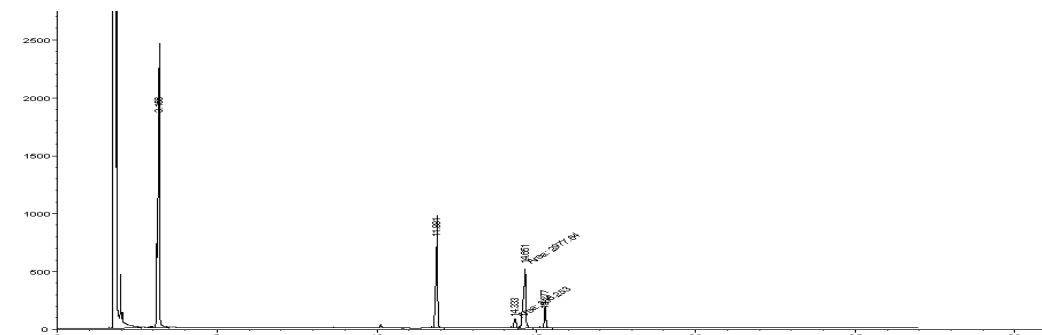
1:10



1:15

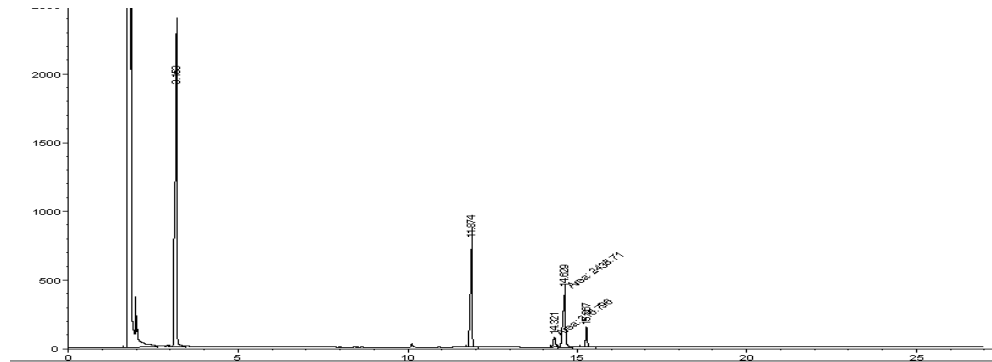


1:20

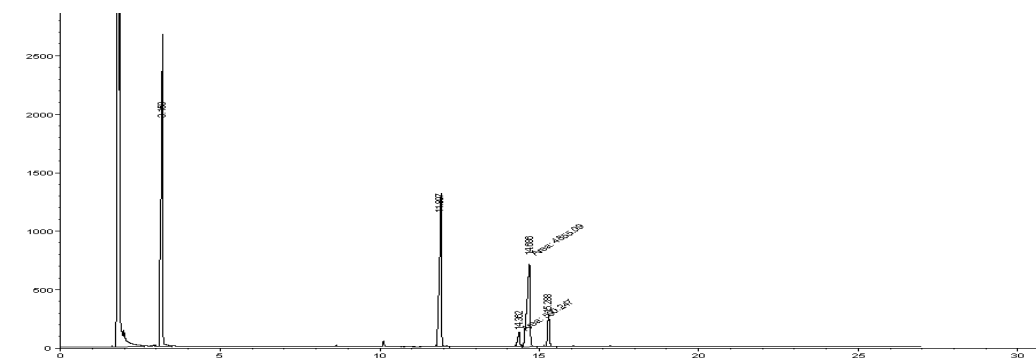


ANEXO P. Cromatogramas del efecto del porcentaje en peso para catalizador AlOOH/SO₄-25

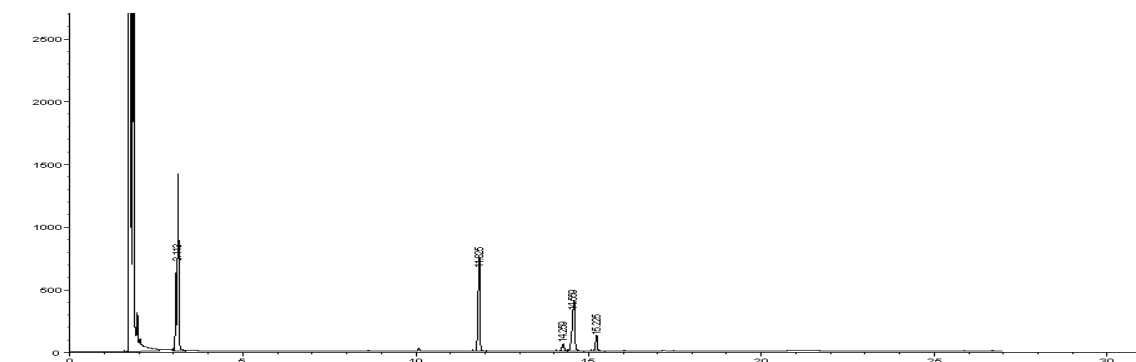
1%



2%

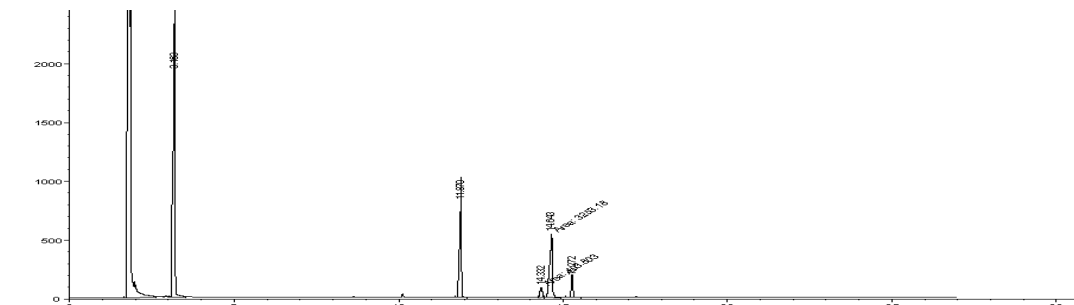


3%

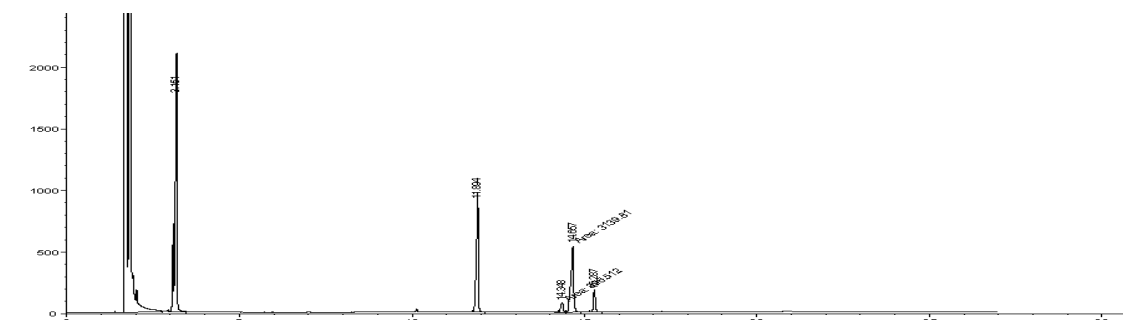


ANEXO Q. Cromatogramas del efecto del porcentaje en peso para catalizador AlOOH/SO₄-50

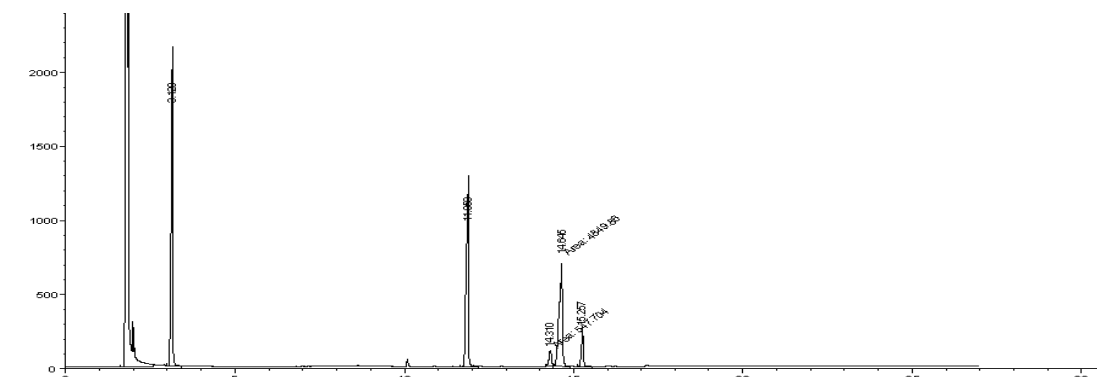
1%



2%

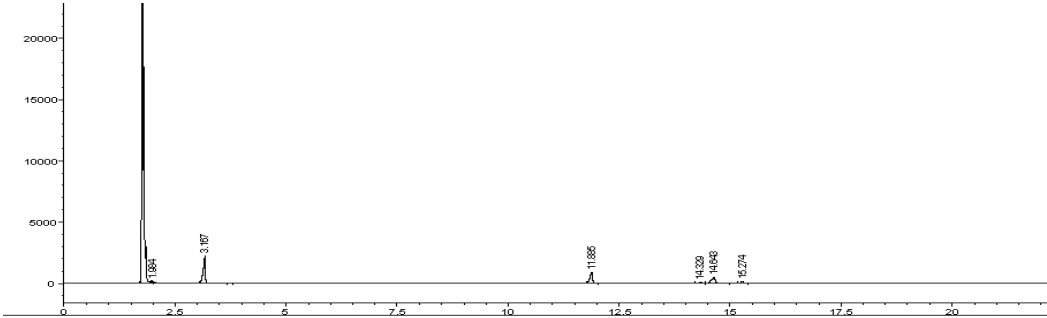


3%

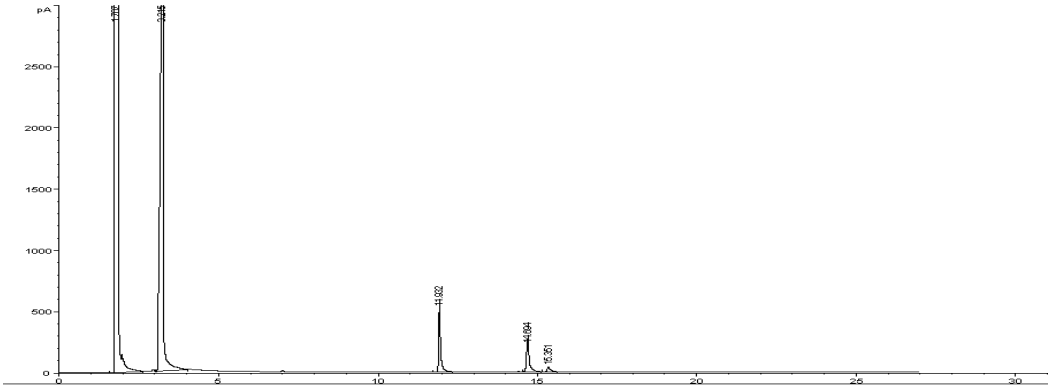


ANEXO R. Cromatogramas de la reutilización del catalizador AlOOH/SO₄-25

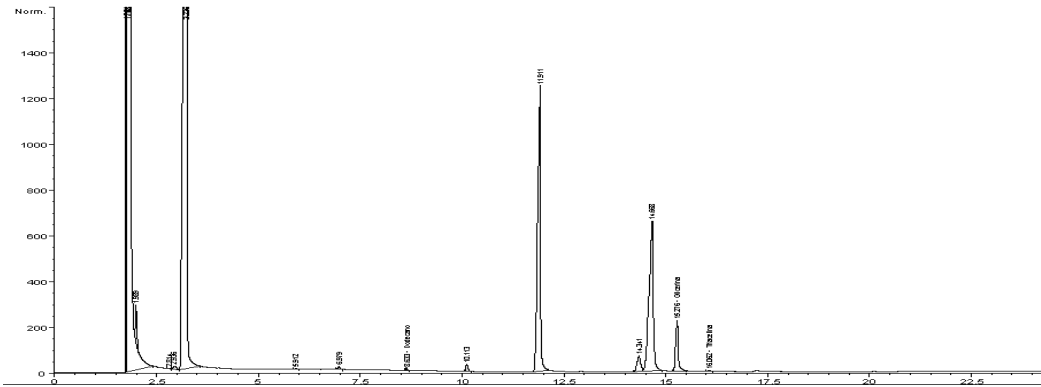
Ciclo 1



Ciclo 2

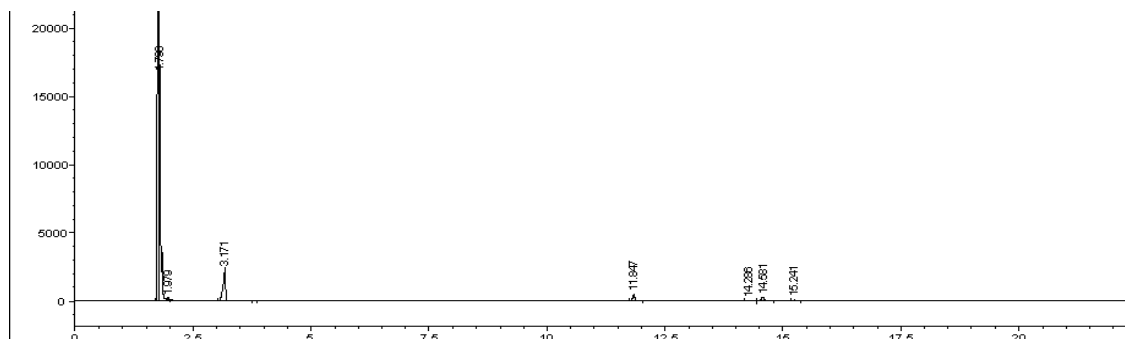


Ciclo 3

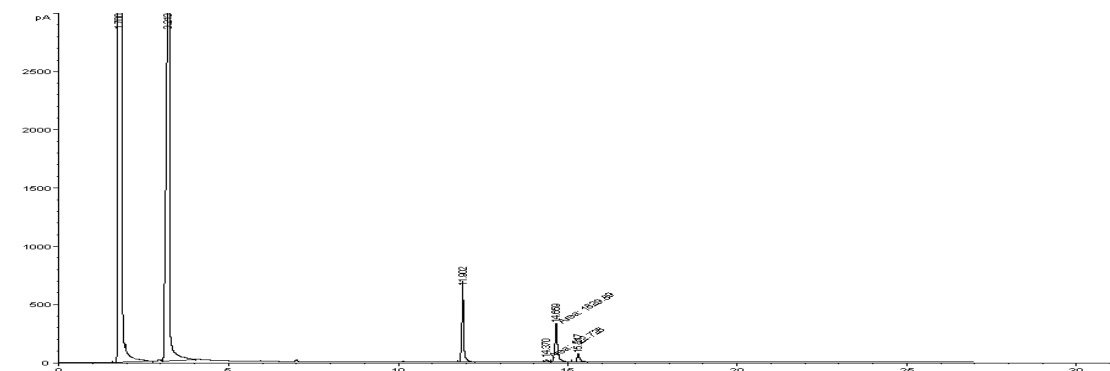


ANEXO S. Cromatogramas de la reutilización del catalizador $\text{AlOOH}/\text{SO}_4-50$

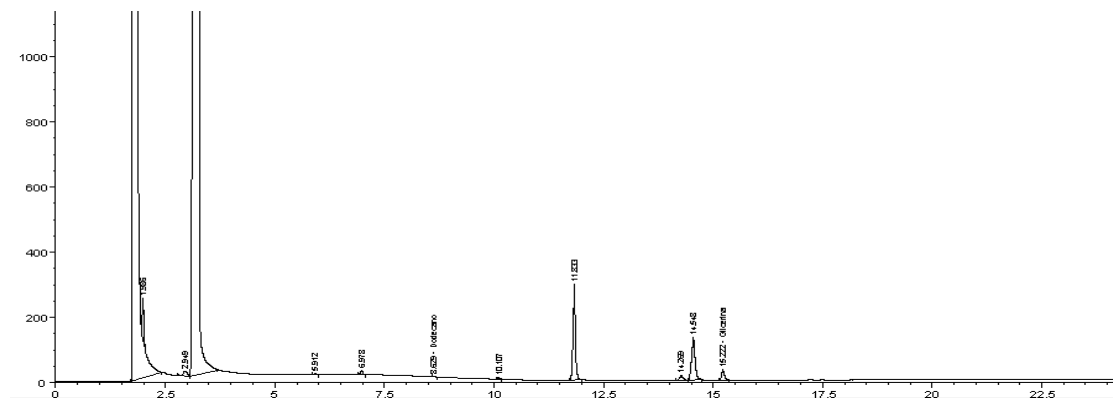
Ciclo 1



Ciclo 2



Ciclo 3



ANEXO T. INDICADORES TIPO HAMMETT UTILIZADOS EN LAS TITULACIONES

INDICADORES USADOS PARA LA MEDIDA DE FUERZA Y CANTIDAD ÁCIDA				
Indicador	Color forma básico	Color forma ácida	pKa	Intervalo de pH
Rojo metilo	amarillo	rojo	+4.8	4.2-6.3
Azul de timol	amarillo	rojo	+1.6	1.2-1.8
Antraquinona	Incoloro	Amarillo	-8.2	-