

Trabajo de Investigación

**DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE NATURALEZA BÁSICA Y
SU APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE
DE PALMA AFRICANA**

MÓNICA BECERRA ORTEGA

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

2009

Trabajo de Investigación

**DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE NATURALEZA BÁSICA Y
SU APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE
DE PALMA AFRICANA**

MÓNICA BECERRA ORTEGA

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al
título de *Magíster* en Ingeniería Química**

Directora: Prof. SONIA A. GIRALDO DUARTE

Codirector: Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2009**

AGRADECIMIENTOS

A los profesores Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno por su guía constante y su apoyo incondicional.

A la Dirección de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por el soporte financiero a través del proyecto “Producción de biodiesel a partir de aceites de palma africana por medio de catálisis heterogénea básica”, código 5423.

A COLCIENCIAS por la beca otorgada mediante el programa “Jóvenes Investigadores” durante mis estudios de Maestría.

A todos los integrantes del Centro de Investigaciones en Catálisis de la UIS.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1 ESTADO DEL ARTE	4
1.2 BIBLIOGRAFÍA	9
2. EXPLORACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS PARA REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	13
2.1 INTRODUCCIÓN	13
2.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	14
2.2.1 Síntesis de catalizadores	14
<i>Primera serie (catalizadores sobre alúmina)</i>	14
<i>Segunda serie (catalizadores sobre MgO)</i>	15
<i>Tercera serie (hidrotalcitas)</i>	15
2.2.2 Caracterización de los catalizadores.....	16
2.2.3 Evaluación catalítica	17
<i>Método de análisis</i>	18
<i>Expresión de resultados</i>	18
2.2.4 Estabilidad de los catalizadores	19
2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
2.3.1 Determinación de la efectividad de la impregnación del metal en los catalizadores de la primera serie.....	19
2.3.2 Características texturales de los catalizadores	20
2.3.3 Basicidad de los catalizadores	22
2.3.4 Evaluación catalítica	24
<i>Activación con nitrógeno</i>	28
2.3.5 Estabilidad de los catalizadores	29
2.4 CONCLUSIONES.....	31
2.5 BIBLIOGRAFÍA	32

3.	INFLUENCIA DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON ÓXIDO DE CALCIO COMO CATALIZADOR	35
3.1	INTRODUCCIÓN	35
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	36
3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
3.3.1	Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de triacetina	36
3.3.2	Efecto del tipo de alcohol sobre la conversión de triacetina.....	37
3.3.3	Efecto de la cantidad de catalizador sobre la conversión de triacetina	39
3.3.4	Efecto de la relación molar alcohol/triacetina ($R_{Al/Tr}$) sobre la conversión de triacetina	40
3.3.5	Estabilidad del óxido de calcio	42
3.3.6	Selectividad en la transesterificación de triacetina.....	43
3.4	CONCLUSIONES.....	45
3.5	BIBLIOGRAFÍA	45
4.	TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIOLEINA Y ACEITE DE PALMA.....	47
4.1	INTRODUCCIÓN	47
4.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	48
4.2.1	Materiales	48
4.2.2	Evaluación catalítica	48
	<i>Adición de cosolvente.....</i>	49
	<i>Efecto de la cantidad de alcohol en la transesterificación de aceite de palma.....</i>	49
	<i>Reuso del CaO en la transesterificación de aceite de palma</i>	49
	<i>Método de análisis.....</i>	50
	<i>Expresión de resultados</i>	50
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.3.1	Actividad catalítica del óxido de calcio en la transesterificación de trioleína y aceite de palma.....	51
4.3.2	Efecto de la adición de n-hexano como cosolvente en la transesterificación de trioleína	54

4.3.3 Efecto del aumento de la cantidad de alcohol en la transesterificación de aceite de palma.....	56
4.3.4 Reuso del CaO en la transesterificación de aceite de palma.....	57
4.4 CONCLUSIONES.....	59
4.5 BIBLIOGRAFÍA	59
5. PERSPECTIVAS.....	61

FIGURAS

Pág.

- Fig. 2.1. Distribución de la fortaleza básica de los catalizadores; (A) $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) CaO , (D) HT, (E) HTc, (F) MgOc, (G) MgO, (H) Cs/MgO-900, (I) Rb/MgO-900, (J) Na/MgO-500, (K) Li/MgO-500 y (L) Li/MgO-95023
- Fig. 2.2. Conversión final de triacetina con 3% de catalizador, 60°C , $R_{\text{Et/Tr}} = 10$ y 4 h de reacción; (A) $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) CaO , (D) HT, (E) HTc, (F) MgOc, (G) MgO, (H) Cs/MgO-900, (I) Rb/MgO-900, (J) Na/MgO-500, (K) Li/MgO-500 y (L) Li/MgO-95026
- Fig. 2.3. Influencia de la activación con N_2 sobre la actividad en la transesterificación de triacetina a 60°C , 3% de catalizador y $R_{\text{Et/Tr}} = 10$.
.....29
- Fig. 2.4. Actividad de los catalizadores frescos y usados a 60°C , 3% de catalizador y $R_{\text{Et/Tr}} = 10$ 30
- Fig. 3.1. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de triacetina con 3% de CaO , y $R_{\text{Et/Tr}} = 10$37
- Fig. 3.2. Efecto del tipo de alcohol en la conversión de triacetina con 3% de CaO , T_{amb} y $R_{\text{Al/Tr}} = 10$38
- Fig. 3.3. Efecto de la cantidad de CaO sobre la transesterificación de triacetina con etanol a 60°C y $R_{\text{Et/Tr}} = 10$39
- Fig. 3.4. Efecto de la cantidad de CaO sobre la transesterificación de triacetina con metanol a T_{amb} y $R_{\text{Met/Tr}} = 10$40
- Fig. 3.5. Efecto de la $R_{\text{Al/Tr}}$ con etanol en la conversión de triacetina a 60°C y 3% de CaO41
- Fig. 3.6. Efecto de la $R_{\text{Al/Tr}}$ con metanol en la conversión de triacetina a T_{amb} y 1% de CaO42
- Fig. 3.7. Efecto del reuso de CaO sobre la conversión de triacetina a 1 h de reacción y T_{amb}43

Fig. 3.8. Selectividad hacia diacetina, monoacetina y glicerina en función de la conversión de triacetina a T_{amb} y 1% de CaO.	44
Fig. 3.9. Cambio en la concentración (% en peso) de triacetina, productos intermedios y productos finales con el tiempo, a T_{amb} y 1% de CaO.....	44
Fig. 4.1. Transesterificación de trioleína y aceite de palma a 60°C, $R_{Met/Tr}$ de 10 y 3% de CaO.....	52
Fig. 4.2. Efecto de la presencia de metil ésteres al inicio de la reacción a 60°C, $R_{Met/Tr}$ de 10 y 3% de CaO.	54
Fig. 4.3. Efecto de la adición de cosolvente en la transesterificación de trioleína en relación molar n-hexano/trioleína de 3, a 60°C, $R_{Met/Tr}$ de 10 y 3% de CaO.....	55
Fig. 4.4. Rendimiento a metil ésteres en 5 h de reacción variando la $R_{Met/Tr}$, a 60°C y 3% de CaO.....	57
Fig. 4.5. Rendimiento a metil ésteres en 5 h de reacción con CaO fresco y CaO usado a 60°C y 3% de CaO.	58

TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1 Cantidad de metal en catalizadores de la primera serie después de extracción Soxhlet.....	20
Tabla 2.2 Propiedades texturales de los catalizadores.....	21

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS DE NATURALEZA BÁSICA Y SU APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA AFRICANA*

Autor: Mónica Becerra Ortega**

Directora: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D.

Co-director: Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado, Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.

Palabras claves: biodiesel; transesterificación; aceite de palma; catalizadores sólidos básicos; óxido de calcio.

En búsqueda de un catalizador activo y estable para la producción de biodiésel, se evaluaron en la transesterificación de triacetina cuatro tipos de catalizadores: CaO, hidrotalcitas, γ -Al₂O₃ y MgO modificados con metales alcalinos. Se analizó la influencia de las propiedades texturales y el tipo y cantidad de metal impregnado, sobre la basicidad y el comportamiento catalítico. Los resultados mostraron que la impregnación de metales no conduce a la formación de sólidos estables, ya que presentan lixiviación en el medio de reacción. El CaO es el único material que presentó evidencias claras de estabilidad.

Se analizó el efecto de la temperatura de reacción, del tipo de alcohol, la relación molar alcohol/triacetina y la cantidad de catalizador sobre el comportamiento catalítico del CaO. A temperatura ambiente, con una relación molar metanol/triacetina de 6 y 1% de CaO se logró conversión total de la triacetina en 1 h de reacción. No hubo contribución de catálisis homogénea, ya que la baja cantidad de Ca disuelto en la mezcla reactiva no catalizó en grado apreciable la reacción. El CaO mantuvo una elevada actividad catalítica durante cinco ciclos de reacción.

Finalmente se analizó la influencia del tamaño del triglicérido sobre la actividad del CaO en la transesterificación de trioleína y de aceite de palma con metanol. Además, se estudió el efecto de la adición de n-hexano como cosolvente sobre la velocidad de reacción. Al trabajar con triglicéridos grandes aumentan los impedimentos estéricos y las limitaciones difusionales que afectan en gran manera la reacción. Al adicionar n-hexano incrementa la velocidad de reacción al mejorar el contacto entre los reactivos. A partir de este estudio se puede asegurar que el CaO por su bajo costo, alta disponibilidad, fortaleza básica, alta actividad y baja solubilidad en metanol, es un catalizador atractivo para la reacción de transesterificación del aceite de palma con metanol.

* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

** Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Directora Prof. Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF BASIC NATURE SOLID CATALYSTS AND THEIR APPLICATION IN BIODIESEL PRODUCTION FROM AFRICAN PALM OIL*

Author: Mónica Becerra Ortega**

Advisor: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D.

Co-advisor: Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D.

Keywords: biodiesel; transesterification; palm oil; solid base catalysts; calcium oxide.

In order to look for an active and stable solid catalyst for biodiesel production, four types of catalysts were evaluated in the transesterification of triacetin: CaO, hydrotalcites, γ -Al₂O₃ and MgO modified with alkali metals. The influence of the textural properties and the type and amount of alkali metal impregnated on the basicity and the catalytic behavior was analyzed. Results showed that the metal impregnation does not lead to the formation of stable solids, because they present lixiviation in the reaction system. The CaO is the only material that presented clear evidence of stability.

The effect of the reaction temperature, alcohol type, ratio of alcohol/triacetin and catalyst amount on the catalytic behavior of CaO was analyzed. At room temperature, a 6:1 molar ratio of methanol:triacetin and 1% of CaO, the reaction reached total conversion in 1 h. There was no contribution of homogeneous catalysis due to that fact that the low amount of Ca dissolved in the reactive mixture did not catalyzed the reaction. The CaO maintained a catalytic activity elevated during five reaction cycles.

Finally, the influence of the triglyceride size on the CaO activity in the transesterification of triolein and palm oil with methanol was analyzed. Furthermore, the effect of the n-hexane addition as a cosolvent on the reaction rate was studied. Working with large triglycerides, the steric hindrances and diffusional limitations increase, which greatly affect the reaction. By adding n-hexane, the reaction rate increases because the contact between the reactants improves. From this study, it is possible to ensure that the CaO, due to its low cost, high availability, basic strength, high activity and low solubility in methanol, is an attractive catalyst for the transesterification reaction of palm oil with methanol.

* M.Sc. Chemical Engineering Research Work.

** Chemical Engineering School. Chemical Engineering Magister. Advisor Prof. Sonia A. Giraldo.

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La agroindustria del aceite de palma en Colombia viene desarrollándose desde hace cuatro décadas y se ha posicionado como el primer productor en el continente americano y el quinto en el ámbito mundial. Su nivel de productividad es superior al del promedio mundial y cercano al de los principales países productores, y se espera que continúe incrementándose impulsado por las políticas de desarrollo del sector agrícola del país. Lo anterior ha promovido el desarrollo de procesos que logren el mayor aprovechamiento de los recursos provenientes de este cultivo.

Los ésteres etílicos o metílicos de aceites vegetales o grasas animales producidos en la transesterificación, conocidos como biodiésel, se han venido afianzando en el mundo como una fuente energética con gran potencial hacia el futuro por ser un combustible amigable con el medio ambiente. Impulsada por el crecimiento global de la demanda energética, la utilización de biodiésel se ha incrementado constantemente y sus políticas actuales de introducción para el sector transporte son notablemente ambiciosas. El objetivo fijado en la Unión Europea es alcanzar 5,75% del consumo total de gasolinas y gasóleos para 2010 y 8% para 2020 [1]., en Estados Unidos 4% para 2010 y 20% para 2030 y en Colombia, con la producción proyectada de aceite de palma, la mezcla local de biodiésel podría escalar hasta el 20% a partir del 2012.

Sin embargo en el caso de los biocarburantes de primera generación, sus costos elevados de producción con las tecnologías y métodos de cultivo actuales y sus problemas de contaminación hacen prever un papel más bien de transición hacia otras alternativas a más largo plazo. No obstante, existe un importante margen para la reducción de costos asociado a mejoras técnicas del proceso productivo. Todo lo anterior plantea la necesidad de desarrollar nuevos procesos o diseñar

mejoras técnicas en los existentes en cuanto a simplicidad, incremento de los rendimientos, reducción de costos y por supuesto, producción limpia.

Los procesos industriales que se han implementado actualmente para la producción de biodiésel utilizan sistemas de reacción en fase homogénea, ya sea por esterificación de ácidos grasos utilizando catalizadores de naturaleza ácida, como ácido sulfúrico y trifluoruro de boro, o por transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores de naturaleza básica solubles en el alcohol, como hidróxidos y alcóxidos de metales alcalinos [2-6]. Aunque estos procesos conducen a altas conversiones en tiempos relativamente cortos, a la vez presentan el inconveniente de que el catalizador no puede ser recuperado y debe ser neutralizado al final de la reacción. Además, son sensibles a la presencia de agua y ácidos grasos libres, en consecuencia requieren materias primas de alta calidad para evitar reacciones de hidrólisis y saponificación que causan aumento en la viscosidad o forman geles que interfieren en la reacción e influyen en la separación del glicerol.

Esta tecnología convencional requiere, para que el producto esté dentro de las especificaciones exigidas, etapas de purificación de los productos. En esta purificación se deben eliminar remanentes de metales alcalinos o derivados de estos por intercambio iónico, ya que las especificaciones del biodiesel exigen una cantidad inferior a 5 mg/kg, y eliminar el catalizador por medio de lavados con agua, para lo cual se requiere aproximadamente 20 litros de agua por cada 100 litros de aceite procesado [7], lo que representa un fuerte impacto ambiental y un costo extra para el producto final. La glicerina es el subproducto directo de la transesterificación de los aceites y constituye el 10% del peso del alimento, por lo tanto es importante desde el punto de vista de la rentabilidad del proceso. La glicerina obtenida en sistemas de reacción homogéneos es un subproducto de

bajo valor comercial por su baja pureza (aproximadamente 60%) ya que contiene agua y otras impurezas, y su refinación tiene un costo energético considerable [8].

Una alternativa novedosa para mejorar la síntesis de biodiésel es el reemplazo del sistema de reacción homogéneo por uno heterogéneo que utilice catalizadores sólidos de naturaleza básica, con los cuales se disminuyen los costos de producción debido a la posibilidad de reutilizar el catalizador y a la eliminación de las etapas de recuperación y neutralización. Si se selecciona adecuadamente el catalizador se puede garantizar la pureza de los ésteres obtenidos al evitar la formación de productos asociados a los metales alcalinos, presentes en los catalizadores del sistema de reacción homogéneo. Por tanto, es posible eliminar la etapa de purificación por intercambio iónico de los productos finales de reacción.

En un estudio técnico-económico de diferentes alternativas para la producción de biodiésel [9] se reporta que el proceso heterogéneo tiene el más bajo costo de inversión de capital debido a la menor cantidad de equipos que participan en el proceso. La alternativa heterogénea parece ser más rentable y se muestra como la mejor tecnología a futuro para la producción de biodiésel, no sólo debido a las menores cantidades de efluentes, lo que lo convierte en un proceso más amigable con el medio ambiente, sino también porque el producto secundario producido, glicerina, tiene una mayor pureza, lo que le permite ser vendido a un precio más competitivo.

Los catalizadores sólidos que se requieren en un proceso de reacción heterogéneo son más fáciles de separar de los productos líquidos y pueden ser diseñados para dar la actividad, selectividad y estabilidad requeridas. Es primordial que la investigación se encamine fundamentalmente en la síntesis de catalizadores eficaces, ya que el aspecto catalítico influye directamente sobre la

viabilidad técnica y económica del proceso industrial y en el establecimiento de sus condiciones de operación.

En este trabajo de investigación se efectuó la búsqueda de un catalizador sólido de naturaleza básica, entre catalizadores sintetizados a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgO modificados con metales alcalinos, hidrotalcitas y CaO, que sirviera de base para desarrollar un nuevo proceso de producción limpia de biodiésel y glicerina mediante la transesterificación de aceite de palma. Se examinó el desempeño de los catalizadores en la transesterificación de triacetina como compuesto modelo. Los catalizadores también se probaron en reacciones de transesterificación de trioleína y de aceite de palma y se estudió si los resultados obtenidos con la triacetina pueden ser extrapolados al caso del aceite de palma.

1.1 ESTADO DEL ARTE

La catálisis heterogénea se presenta como una de las alternativas más promisorias para la solución integral a muchos de los problemas operacionales y ambientales que presenta la producción convencional de biodiésel. A escala de laboratorio, una variedad de sólidos básicos que incluye zeolitas, hidrotalcitas, metales alcalinos soportados y óxidos alcalinotérreos, han sido probados en la transesterificación con el fin de solventar los problemas mencionados y simplificar el proceso de producción [10,11]. Entre los óxidos básicos típicos se encuentran: MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, siendo en particular el MgO el más representativo por sus propiedades básicas y su elevada área superficial comparada con otros óxidos del mismo grupo [12-15]. En varios estudios se han modificado sus características básicas en la presencia de otras especies, como metales del grupo IA [16]. Muñoz y col. [17] analizaron sólidos de diferentes características texturales y básicas, tales como MgO, Ba/MgO y Cu/MgO, en la transesterificación de acetato de etilo y

encontraron que al dopar el MgO con Ba y Cu se incrementa su actividad. Algunos autores se han dedicado a soportar fases con características de alta basicidad en materiales de alta área específica, como la alúmina, para obtener sólidos de naturaleza básica con alta superficie útil para la reacción [18-20]. Si bien estos catalizadores parecen ser candidatos prometedores para la sustitución de un proceso catalítico homogéneo por uno heterogéneo, su estabilidad no ha sido estudiada en detalle. Es importante prestar una mayor atención a la estabilidad y reutilización de los sistemas catalíticos sólidos en los estudios de reacciones de transesterificación.

El CaO se destaca por la fuerza de sus sitios básicos, estabilidad, alta actividad catalítica en la transesterificación a condiciones leves de reacción, largo tiempo de vida y bajo costo [21-23]. MacLeod y col. [21] doparon el CaO con Li, Na y K y obtuvieron conversiones superiores a 90% en la transesterificación de aceite de colza en 3 horas de reacción. Meher y col. [23] obtuvieron metil ésteres a partir de aceite de karanja (*pongamia pinnata*) que contenía ácidos grasos libres, alcanzando una alta conversión a 65°C con Li/CaO como catalizador. Reddy y col. [24] produjeron biodiesel a partir de aceite de soya a temperatura ambiente usando óxidos de calcio nanocristalinos, pero la velocidad de reacción fue lenta. Zhu y col. [25] obtuvieron una alta conversión de aceite de jatropha usando CaO como catalizador. Kawashima y col. [26] sintetizaron catalizadores que contienen Ca (CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 , CaO-CeO_2) los cuales presentaron muy buena actividad y conversiones de aproximadamente 90% en reacciones con aceite de colza a las condiciones de sus ensayos.

La síntesis de materiales tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares, para el proceso de transesterificación ha sido motivo de diversas investigaciones. Su estructura es similar a la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la cual los cationes Mg^{2+} se encuentran coordinados octaédricamente a grupos hidroxilo.

Estos octaedros al unir sus vértices por puentes de hidrógeno forman láminas bidimensionales superpuestas [27]. Algunos iones Mg^{2+} son sustituidos por iones trivalentes y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva, la cual es neutralizada por aniones en la región interlaminar, que contiene además moléculas de agua.

Las hidrotalcitas calcinadas a temperaturas altas se descomponen en óxidos mixtos Mg-Al que contienen más defectos superficiales que los óxidos puros, debido a los cationes Al^{3+} incorporados en la red del MgO [28]. Estos óxidos mixtos presentan sitios básicos Brønsted asociados a grupos hidroxilo, pares ácido-base ($O^{2-}M^{n+}$) y sitios básicos de Lewis asociados a iones O^{2-} [29]. En consecuencia, la disponibilidad de un gran número de sitios activos dota a las hidrotalcitas calcinadas de una alta actividad catalítica. Además, estos materiales presentan gran área superficial y volumen de poro desarrollados durante la descomposición térmica de la matriz de la hidrotalcita. Xie y col. [30] y Cantrell y col. [31] desarrollaron hidrotalcitas y analizaron el efecto de la relación molar Mg/Al sobre la actividad catalítica en la transesterificación de tributirato de glicerilo. Estos autores encontraron que con una relación igual a 3 el catalizador tiene la más alta basicidad produciendo la mayor conversión. Barakos y col. [32] encontraron que con el empleo de hidrotalcitas Mg/Al: 2/1 se lograba la transesterificación de aceite de semillas de algodón, sin formación de subproductos, aún cuando esos aceites contenían cantidades importantes de ácidos grasos libres y agua. Sin embargo, en varias investigaciones no se reportan estudios de estabilidad de estos materiales en reacciones de transesterificación [30,33].

Algunos autores han analizado el comportamiento de catalizadores sólidos en la transesterificación de moléculas modelo [14,15,17,34-37]. Dossin y col. [14,15] obtuvieron una expresión cinética intrínseca para la transesterificación del acetato de etilo con metanol utilizando MgO como catalizador y simularon este proceso en

un reactor *batch* a condiciones industriales. Albuquerque y col. [34] evaluaron las propiedades del CaO soportado en diferentes sílices porosas, SBA-15 y MCM-41, en la transesterificación de etil butirato. Watkins y col. [35] estudiaron la transesterificación de tributirato de glicerilo utilizando Li impregnado sobre CaO alcanzando altas conversiones después de tan sólo 10 minutos de reacción. López y col. [36] y Liu y col. [37] investigaron la cinética y la selectividad de diferentes catalizadores sólidos básicos como ETS-10 (Na, K) y MgO puro, y una resina polimérica (A26), respectivamente, para la transesterificación de la triacetina.

Ha sido tan impactante la idea de la utilización de sistemas de reacción heterogéneos con catalizadores de naturaleza básica para la transesterificación de aceites, que en los últimos años han aparecido varias patentes relacionadas con la producción de biodiesel limpio y económico, la mayoría incluyen la síntesis de catalizadores sólidos básicos [38-49], pero casi todas relacionadas con aceites diferentes al aceite de palma. Se encuentran catalizadores basados en MgO [40,41], CaO [42,43], alúmina [41,43], aluminato de Zn [44], carbonatos de Zn y Ca [45] óxidos con estructuras tipo perovskita con Cs, Sr, y/o Ba [46], hidrotalcitas [41,42] y una formulación compleja con Fe, Co y Cr [47]. Algunas de estas patentes, además contemplan métodos de producción sencillos [48], condiciones supercríticas [40] y procesos continuos a altas temperatura y presión [45].

Todos estos argumentos permiten soportar la idea de que es posible desarrollar un nuevo proceso para la obtención de biodiesel a partir del aceite de palma, en el que se eliminen o disminuyan los problemas presentes en los procesos de reacción homogéneos actuales, mediante la utilización de catalizadores sólidos de naturaleza básica, así como ya se ha comenzado a desarrollar en el mundo para otros tipos de aceites. Por tratarse de un proceso que maneja altos volúmenes de producción, el catalizador utilizado en el proceso de reacción heterogéneo debe ser de síntesis fácil a gran escala y debe ser estable. Esta última característica es

de vital importancia para su implementación a escala industrial. Todos los aspectos mencionados anteriormente son muy importantes dentro de nuestro contexto, teniendo en cuenta que las circunstancias actuales indican que Colombia tiene potencialidad y la política de lanzarse hacia la producción a gran escala de combustibles derivados del aceite de palma.

La catálisis heterogénea ha sido reconocida como una importante opción para la disminución de varios problemas ambientales transformando o generando procesos cada vez más limpios. Sin embargo, la obtención de catalizadores más activos y particularmente selectivos que respondan a las necesidades de los procesos modernos rentables y amigables ambientalmente, requiere aún de mucha investigación, dada la complejidad de los sistemas involucrados.

El principal objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar catalizadores sólidos de carácter básico, eficientes en la transesterificación de aceite de palma, que contribuyan al desarrollo de sistemas de reacción heterogéneos de producción limpia de biodiesel.

Específicamente se propone: (i) desarrollar materiales sólidos activos y estables en la transesterificación de triglicéridos, mediante modificaciones con metales, con tratamientos hidrotérmicos y por variación de sus precursores, (ii) analizar las propiedades básicas, características texturales y comportamiento catalítico, (iii) determinar la influencia de las principales variables de operación en la transesterificación como temperatura de reacción, tipo de alcohol, relación molar alcohol/aceite y cantidad de catalizador sobre la producción de biodiésel, y (iv) correlacionar las propiedades básicas de los catalizadores preparados con su actividad catalítica, selectividad y estabilidad en la reacción de transesterificación.

Para lograr estos objetivos se han sintetizado catalizadores a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgO modificados con metales alcalinos, hidrotalcitas y CaO, y se han evaluado inicialmente en la transesterificación de una molécula modelo, un triglicérido de 9 carbonos conocido como triacetina. Se determinaron las características texturales y las propiedades básicas de los catalizadores, y se correlacionaron con el desempeño catalítico en esta reacción. Además, se estudió la estabilidad de estos materiales analizando el grado de lixiviación y de disolución en el volumen de reacción por espectroscopia de absorción atómica, y mediante reusos consecutivos. Estos ensayos se realizaron con la triacetina con el fin de simplificar la exploración del comportamiento de estos sólidos en la transesterificación, al facilitar el manejo de los reactivos y el análisis de los productos de reacción en comparación con el aceite de palma.

Al identificar un material altamente activo y sobre todo estable en los ensayos mencionados anteriormente, se estudió el efecto de importantes variables de proceso como temperatura de reacción, tipo de alcohol, cantidad de catalizador y relación molar alcohol/triglicérido. Por último, se evaluó la actividad catalítica de este material en reacciones con triglicéridos de cadena larga como trioleína y con aceite de palma, analizando la influencia de la miscibilidad entre los triglicéridos y el alcohol sobre el rendimiento hacia los alquil ésteres.

1.2 BIBLIOGRAFÍA

1. Canoira L., Alcántara R., Torcal S., Tsiouvaras N., Lois E., Korres D.M., *Nitration of biodiesel of waste oil: Nitrated biodiesel as a cetane number enhancer*, Fuel, 86, 965-971 (2007).
2. Meher L., Vidya Sagar D., Naik S., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*, Renew. Sust. Energ. Rev., 10, 248-268 (2006).
3. Darnoko D., Cheryan M., *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*, J. Am. Oil Chem. Soc., 77, 1263-1267 (2000).

4. Tomasevic A., Siler-Marinkovic S., *Methanolysis of used frying oil*, Fuel Process. Technol., 81, 1-6 (2003).
5. Ma F., Hanna M., *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technol., 70, 1-15 (1999).
6. Van Gerpen J., *Biodiesel processing and production*, Fuel Process. Technol., 86, 1097-1107 (2005).
7. Suehara K., Kawamoto Y., Fujii E., Kohda J., Nakano Y., Yano T., *Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification*, J. Biosci. Bioeng., 100(4), 437-442 (2005).
8. Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E., *Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3009-3014 (2006).
9. Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*, Fuel Process. Technol., 89(8), 740-748 (2008).
10. Ebiura T., Echizen T., Murai K., Baba T., *Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst*, Appl. Catal. A, 283, 111-116 (2005).
11. Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M., *Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for methanolysis of sunflower oil*, Catal. Today, 133-135, 305-313 (2008).
12. Tanabe K., Yamaguchi T., Takeshita T., *Solid bases and their catalytic activity*, J. Res. Inst. Catal., 16, 425-447 (1968).
13. Wang L., Yang J., *Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol*, Fuel, 86, 328-333 (2007).
14. Dossin T., Reyniers M., Marin G., *Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification*, Appl. Catal. A, 61, 35-45 (2006).
15. Dossin T., Reyniers M., Berger R., Marin G., *Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production*, Appl. Catal. B, 67, 136-148 (2006).
16. Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I., *Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts*, Catal. Today, 63, 53-62 (2000).
17. Muñoz D.J., Jiménez A.C., Giraldo S.A., Centeno A., *Sólidos básicos como catalizadores para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma, FISOCAT y SBCat*, XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil, Sep. 17-22 (2006).
18. Calvino-Casilda V., Martín-Aranda R., Sobczak I., Ziolk M., *Modification of acid-base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports*, Appl. Catal. A, 303, 121-130 (2006).
19. Xie W., Li H., *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*, J. Mol. Catal. A: Chem., 255, 1-9 (2006).

20. Arzamendi G., Campo I., Arguiñarena E., Sánchez M., Montes M., Gandía L.M., *Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH*, Chem. Eng. J., 134, 123-130 (2007).
21. MacLeod C., Harvey A., Lee A., Wilson K., *Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production*, Chem. Eng. J., 135, 63-70 (2008).
22. Xin M., Zhong X., *Preparation of biodiesel from soybean oil by transesterification on KF/CaO catalyst*, Petrochem. Technol., 34, 282-286 (2005).
23. Meher L.C., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Naik S.N., *Transesterification of karanja (Pongamia pinnata) oil by solid basic catalysts*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 108, 389-397 (2006).
24. Reddy C., Oshel R., Verkade J., *Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides*, Energy Fuels, 20, 1310-1314 (2006).
25. Zhu H., Wu Z., Chen Y., Zhang P., Duan S., Liu X., Mao Z., *Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process*, China J. Catal., 27, 391-396 (2006).
26. Kawashima A., Matsubara K., Honda K., *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production*, Bioresource Technol., 99, 3439-3443 (2008).
27. Aramendía M., Avilés Y., Benítez J., Borau V., Jiménez C., Marinas J., Ruiz J., Urbano F., *Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides*, Micropor. Mesopor. Mater., 29, 319-328 (1999).
28. Di Cosimo J., Diez V., Xu M., Iglesia E., Apesteguia C., *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*, J. Catal., 178, 499-510 (1998).
29. Corma A., Bee Abd Hamid S., Iborra S., Veltý A., *Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*, J. Catal., 234, 340-347 (2005).
30. Xie W., Peng H., Chen L., *Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*, J. Mol. Catal. A, 246, 24-32 (2006).
31. Cantrell D., Gillie L., Lee A., Wilson K., *Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis*, Appl. Catal. A, 287, 183-190 (2005).
32. Barakos N., Pasiás S., Papayannakos N., *Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst*, Bioresource Technol., 99, 5037-5042 (2008).
33. Trakarnpruk W., Porntangjitlikit S., *Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties*, Renew. Energ., 33(7), 1558-1563 (2008).
34. Albuquerque M., Jimenez I., Santamaría J., Mérida J., Moreno R., Rodríguez E., Jimenez A., Azevedo D., Cavalcante C., Maireles P., *CaO supported on*

- mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions*, Appl. Catal. A, 334, 35-43 (2008).
35. Watkins R., Lee A., Wilson K., *Li-CaO catalysed triglyceride transesterification for biodiesel applications*, Green Chem., 6, 335-340 (2004).
 36. López D., Goodwin J., Bruce D., Lotero E., *Transesterification of triacetin with metanol on solid acid and base catalysts*, Appl. Catal. A, 295, 97-105 (2005).
 37. Liu Y., Lotero E., Goodwin J., Lu C., *Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases*, J. Catal., 246, 428-433 (2007).
 38. Stern R., Hillion G., Rouxel J., Leporq S., *Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols*, US Patent 5,908,946 (1999).
 39. Stern R., Hillion G., Rouxel J., *Process for producing esters of fatty substances and the high purity esters produced*, US Patent 6,147,196 (2000).
 40. Tateno T., Sasaki T., *Method for producing fatty acid ester and fuel containing the same*, JP2001302584 (2001).
 41. Siano D., Nastasi M., Santacesaria E., Di serio M., Tesser R., Minutillo G., Ledda M., Tenore T., *Process for producing esters from vegetable oils or animal fats using heterogeneous catalysts*, WO2006050925 (2006).
 42. Hidaka J., Kouzu M., *Solid base catalyst for producing biodiesel fuel and method of producing the same, reactor and apparatus for producing biodiesel fuel, and method of producing biodiesel fuel by using the same*, WO2006134845 (2006).
 43. Matson J., Kannan D., *Green Biodiesel*, US 2007/0282119 A1 (2007).
 44. Bournay L., Hillion G., Boucot P., Chodorge J., Bronner C., Forestiere A., *Process for producing alkyl esters from a vegetable or animal oil and an aliphatic monoalcohol*, US Patent 6,878,837 (2005).
 45. Fleisher C., *Continuous transesterification process*, US Pat 7145026 (2006).
 46. Nakayama K., Hirano T., Den K., Sakai A., Kawashima F., *Method for producing lower alkyl ester*, JP2002294277 (2002).
 47. Srinivas D., Srivastava R., Ratnasamy P., *A novel transesterification catalyst and a process for the preparation thereof*, US 2007/0093380 A1 (2006).
 48. Tamura S., Kaneki Y., *Method for manufacturing fatty acid ester and glycerin with low additional energy and low environmental load*, JP2004035873 (2004).
 49. Kim G., Kim H., Lee H., Lee S., Lee P., Park C., *Preparation method of biodiesel oil with high yield rate by ester addition and biodiesel oil prepared by using the method*, KR20040084515 (2004).

2. EXPLORACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS BÁSICOS PARA REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

2.1 INTRODUCCIÓN

Algunos autores han demostrado que la impregnación de metales en soportes como la γ - Al_2O_3 y el MgO conduce a la formación de materiales con excelente actividad catalítica en la transesterificación [1,2]. Sin embargo, en la mayoría de estos trabajos no se reportan pruebas de estabilidad. Este es un aspecto muy importante ya que si el metal se lixivia en el medio de reacción se anulan las posibles ventajas de usar estos sólidos como catalizadores para este proceso.

En este capítulo se presenta un estudio preliminar dirigido a la búsqueda de catalizadores sólidos que se puedan utilizar en el desarrollo de procesos de producción de ésteres a partir del aceite de palma. Se estudió la efectividad de catalizadores sólidos básicos sintetizados a partir de γ - Al_2O_3 modificada con Na y K, MgO modificado con Na, Li, Rb y Cs, hidrotalcitas y CaO, en la producción de acetato de etilo a partir de la transesterificación de triacetina. La triacetina fue seleccionada como molécula modelo porque sólo difiere de los triglicéridos comunes en el tamaño, por su disponibilidad en forma pura y porque su simplicidad química y estructural simplifican la identificación y cuantificación de los productos de reacción, manteniendo la misma funcionalidad compartida por todos los triglicéridos.

Se hizo énfasis en la búsqueda de una aceptable actividad comparada con la de los sistemas homogéneos y sobre la estabilidad de los materiales preparados. La estabilidad se analizó en reacciones de reuso o determinando el contenido de metal después de extracciones Soxhlet con etanol. Además, se examinó la influencia de las características texturales y de la basicidad de los catalizadores

sobre la actividad en la transesterificación de la triacetina tratando de establecer una correlación.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Síntesis de catalizadores

Todos los catalizadores se prepararon y evaluaron utilizando reactivos analíticos. La triacetina (99%), el dodecano (> 99%), el Cs_2CO_3 (99%), el Rb_2CO_3 (99%) y la hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de Sigma-Aldrich. El etanol (> 99.5%), el isopropanol (99,8%), el CaO ($\geq 97,0\%$), el MgO (99%), el NaOH (99%), el KOH (99%), el KF (99%), el LiOH (99%), el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%) y el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) de Merck. El Na_2CO_3 (99%) y el butanol (99,8%) de Carlo Erba, y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Procatalyse. El CaO en trozos pequeños (~3-20 mm), fue pulverizado y empleado como catalizador sin ningún tratamiento adicional. Se prepararon tres series de catalizadores: una con base en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, otra en MgO y por último, hidrotalcitas. Estos materiales se modificaron con tratamientos hidrotérmicos y con metales alcalinos, variando la sal precursora, el contenido de metal y la temperatura de calcinación, con el fin de mejorar sus características texturales y sus propiedades básicas, y obtener catalizadores estables.

Primera serie (catalizadores sobre alúmina)

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue triturada, pulverizada e impregnada con soluciones acuosas de NaOH, Na_2CO_3 , KOH o KF de diferente concentración para obtener contenidos de metal de 1, 6, 8 y 11% en el catalizador. 6 g de cada sólido obtenido se secaron en flujo de aire seco (50 ml/min) a 120°C por 12 h y se calcinaron a 350°C o 500°C por 2 h aumentando la temperatura a razón de 2°C/min. Estos catalizadores

se designan con la sigla $M(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde M indica la sal precursora, x la cantidad nominal (% peso) de metal impregnado.

Segunda serie (catalizadores sobre MgO)

El MgO comercial (MgO_c) fue sometido previamente a un tratamiento hidrotérmico de acuerdo al protocolo utilizado por Di Cosimo y col. [3], con el objetivo de aumentar el área superficial. A 10 g de MgO_c se adicionaron lentamente 100 ml de agua destilada bajo agitación constante a temperatura ambiente. La mezcla se llevó a 80°C y se mantuvo a esta temperatura por 4 h. El sólido se filtró y se secó a 110°C por 12 h. La muestra resultante fue tratada térmicamente a 350°C por 2 h y calcinada a 500°C por 8 h con flujo de aire seco de 30 ml/min. El sólido obtenido se denomina MgO.

Muestras de MgO se modificaron con Na, Li, Cs o Rb, mediante impregnación húmeda incipiente con soluciones acuosas de NaOH, LiOH, Cs_2CO_3 o de Rb_2CO_3 a la concentración correspondiente para obtener un 0,5% de metal en el catalizador. 6 g de las muestras que contenían Na o Li se secaron durante 12 h a 110°C y se calcinaron a 350°C por 2 h en flujo de aire seco (30 ml/min) y posteriormente a 500°C por 8 h aumentando la temperatura a razón de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Las muestras con Cs o Rb se calcinaron en mufla a 900°C por 4 h, debido a que sus sales precursoras se descomponen por encima de 800°C . Los catalizadores se denominaron $M/\text{MgO-T}_c$, donde M es el metal y T_c la temperatura de calcinación.

Tercera serie (hidrotalcitas)

Se sintetizaron hidrotalcitas por el método de coprecipitación, en un balón de tres bocas equipado con un agitador mecánico y un embudo de adición. Una solución

acuosa de proporción molar Mg/Al de 3, a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0375 moles) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1125 moles), fue agregada lentamente a una segunda solución de NaOH (0,1875 moles) y Na_2CO_3 (0,0375 moles). La mezcla se mantuvo a 70°C por 18 h bajo agitación. El precipitado blanco formado se filtró y se lavó para eliminar iones del metal alcalino e iones nitrato, hasta que el pH del agua de lavado fuera igual a 7. La hidrotalcita resultante se secó por 15 h a 100°C . Este material es a menudo inactivo y debe ser activado por descomposición térmica para obtener alta área superficial y el correspondiente óxido mixto $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ [4,5], por tanto, la muestra se calcinó en flujo de aire seco de 60 ml/min. La temperatura se incrementó a razón de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo a 500°C durante 8 h. Esta muestra se denomina HT.

Se empleó además, una hidrotalcita comercial de Sigma-Aldrich de proporción molar Mg/Al de 3. Antes de ser usada en la reacción se sometió a calcinación de la misma manera que la muestra HT. Esta muestra se denomina HTc.

2.2.2 Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores, área específica BET (A_{BET}), volumen total de poros (V_p) y tamaño de poros (D_p), se midieron con base en las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome). Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 100°C durante 12 h.

La fortaleza básica (H_-) y la basicidad de los catalizadores se determinaron por el método de titulación de Hammett. Se mezcló 0,1 g de catalizador con 2 ml de una solución del indicador. Al observar el cambio de color del indicador, el valor H_- de los sitios básicos se considera mayor al valor pK_a del indicador. Esta suspensión fue valorada con ácido benzoico 0,01 M. Se emplearon los siguientes indicadores:

azul de bromotimol ($pK_a= 7,2$), fenolftaleína ($pK_a= 9,3$), 2,4-dinitroanilina ($pK_a= 15,0$), 4-nitroanilina ($pK_a= 18,4$) y 4-cloroanilina ($pK_a= 26,5$).

2.2.3 Evaluación catalítica

Se evaluó el comportamiento de todos los catalizadores en la transesterificación de triacetina con etanol en un sistema de reacción tipo *batch*, compuesto por un balón de tres bocas con sistemas de condensación, muestreo, control de temperatura y agitación magnética. La carga del reactor (60 ml) estaba compuesta por: etanol y triacetina en una relación molar ($R_{E/T}$) de 10, dodecano utilizado como estándar interno para el análisis cromatográfico, y 3% en peso de catalizador, basado en el peso de la mezcla reactiva. La temperatura de reacción fue de 60°C. Cuando se estabilizó la temperatura se agregó el catalizador para dar inicio a la reacción. Con el fin de seguir el progreso de la reacción se tomaron muestras (~0,2 ml) a diferentes tiempos. El volumen de reacción fue muy poco afectado por el muestreo, puesto que el volumen total de todas las muestras representó menos del 5% del volumen inicial de reacción.

De la misma manera, se evaluó el comportamiento de catalizadores de la segunda serie sometidos previamente a un tratamiento de “activación”, que consiste en remover con un gas inerte las moléculas adsorbidas de agua y CO₂ de la superficie, las cuales neutralizan los sitios básicos [6]. La muestra de catalizador (3 g) se mantuvo a 500°C durante 12 h en flujo de N₂ (30 ml/min), se dejó enfriar bajo flujo de N₂ y se transfirió al sistema de reacción evitando el menor contacto con el aire. Los catalizadores sometidos a este tratamiento se identifican con la letra A al final de su sigla.

Método de análisis

Las concentraciones de las muestras de reacción fueron determinadas mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo HP 6890 equipado con detector FID e inyector split/splitless. El análisis de datos se llevó a cabo utilizando el software HP chemstation. La separación de los compuestos de la mezcla de reacción se realizó en la columna capilar HP-INNOWax 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. La temperatura en el inyector y en el detector fue 255 y 260°C, respectivamente. La programación de temperatura del horno fue la siguiente: 70°C durante 4 min, luego una rampa de 20°C/min hasta 100°C durante 1 min y finalmente una rampa de 50°C/min hasta 240°C por 4 min.

Expresión de resultados

La actividad de los catalizadores se expresa mediante la conversión de triacetina. La selectividad (S_i) a diacetina, monoacetina o a glicerina se calculó utilizando la Ecuación 2.1. Se consideró el esquema de reacción normalmente aceptado, el cual presenta tres reacciones consecutivas: un triglicérido se combina con un alcohol para producir un alquil ester y glicerina, pasando por los intermedios di y monoglicérido [7].

$$S_i(\%) = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^3 C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Donde C_i es la concentración másica de cada componente.

2.2.4 Estabilidad de los catalizadores

Un factor importante en aplicaciones catalíticas es la estabilidad y el grado de deterioro del catalizador con el tiempo. Para evaluar la efectividad de las impregnaciones de los metales en los catalizadores de la primera serie, se determinó el contenido de metal (Na y K) por absorción atómica (A.A) luego de realizarles una extracción Soxhlet con etanol durante 10 h.

Para el CaO, las hidrotalcitas y los catalizadores de la segunda serie, se estudió la estabilidad mediante reacciones de reuso. Para estas reacciones los catalizadores separados por filtración del medio de reacción fueron sometidos a lavados por extracción Soxhlet con etanol para remover de la superficie y los poros del catalizador todos los reactivos remanentes, que pueden desactivar sus sitios activos. Finalmente, los catalizadores se secaron a 60°C en estufa durante 12 h. En las reacciones de reuso se empleó una cantidad de reactivos proporcional al peso del catalizador recuperado, para mantener las condiciones de reacción iniciales.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 Determinación de la efectividad de la impregnación del metal en los catalizadores de la primera serie

En la Tabla 2.1 se presenta el contenido de metal medido por A.A para los catalizadores de la primera serie impregnados con 1 y 6% de metal, después de una extracción Soxhlet de 10 h. Se observa que los catalizadores que retuvieron mayor cantidad de metal son $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 350°C, con contenido de K y Na de 0,74 y 0,95% respectivamente. Los catalizadores con 6% y con contenidos más altos de metal antes de la extracción,

cuyos resultados no se muestran en la Tabla 2.1, presentaron la mayor pérdida, reteniendo aproximadamente la misma cantidad que los impregnados con 1% de metal. La impregnación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con KF condujo a la formación del sólido más inestable de la primera serie.

Tabla 2.1. Cantidad de metal en catalizadores de la primera serie después de extracción soxhlet.

Catalizador	% en peso de metal*	
	Temperatura de calcinación	
	350°C	500°C
NaOH(6)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,63	0,44
Na ₂ CO ₃ (6)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,93	0,59
KOH(6)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,71	0,31
KF(6)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,22	0,18
NaOH(1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,60	0,33
Na ₂ CO ₃ (1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,95	0,34
KOH(1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,74	0,33
KF(1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,06	0,03

*Datos tomados de Camacho y Marín [8].

2.3.2 Características texturales de los catalizadores

En la Tabla 2.2 se muestra las propiedades texturales de los catalizadores. El CaO presentó el área superficial más baja de todos los catalizadores estudiados. Este material se caracteriza por poseer un área superficial menor a 10 m²/g [9]. Se observa que para los catalizadores de la primera serie que presentaron estabilidad, el área superficial presenta una leve disminución al adicionarle el metal comparada con la de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de forma similar a lo reportado en la

literatura [2]. Por otro lado, para los catalizadores de la segunda serie se observa que el área del MgO es 4 veces mayor que la del MgO_C. Di Cosimo y col. [3] y Bancquart y col. [10], entre otros, también reportan que el tratamiento hidrotérmico del MgO a alta temperatura aumenta su área superficial específica. Autores como Hee Lee y col. [11], proponen que el incremento de la superficie del catalizador se presenta debido al aumento en la porosidad cuando el MgO es hidratado para formar Mg(OH)₂, que al ser calcinado libera agua e impurezas presentes en la superficie, obteniéndose un MgO de mayor área superficial específica.

Tabla 2.2. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	A _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
CaO	7	0,03	156
HT	83	0,37	180
HTc	180	0,26	98
γ-Al ₂ O ₃	208	0,60	116
Na ₂ CO ₃ (1)/γ-Al ₂ O ₃	192	0,50	119
KOH(1)/γ-Al ₂ O ₃	198	0,53	117
MgO _C	28	0,14	202
MgO	123	0,50	159
Na/MgO-500	120	0,46	424
Li/MgO-500	8	0,04	420
Cs/MgO-900	42	0,26	434
Rb/MgO-900	43	0,23	424
Li/MgO-950	12	0,02	487

A_{BET}= Área específica BET; V_p= Volumen total de poros; D_p= Diámetro de poros.

Para los catalizadores de la segunda serie modificados con metales se observa que el proceso de impregnación y calcinación condujo a una disminución

considerable del A_{BET} , con respecto al MgO. Este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura, donde comprueban que al someter catalizadores preparados de forma análoga a temperaturas superiores a 600°C, el A_{BET} disminuye considerablemente. Catalizadores Li/MgO preparados convencionalmente, por impregnación de MgO con soluciones acuosas de sales de Li seguido de secado y calcinación, en general se caracterizan por bajas áreas superficiales ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$) [12]. Esta reducción drástica es causada principalmente por efectos de sinterización del sólido que genera bloqueo de los poros durante los procedimientos de preparación [13]. Sólo mediante tratamiento a altas temperaturas se logra la incorporación de estos metales, haciendo posible que los iones metálicos se difundan en la red del MgO, reemplacen los iones Mg^{2+} y de esta manera se generen sitios activos. La desventaja de este procedimiento es que la movilidad de las especies metálicas y las altas temperaturas facilitan la sinterización del MgO y la consecuente pérdida de área superficial [14].

2.3.3 Basicidad de los catalizadores

La basicidad de la superficie de un óxido se relaciona generalmente con las propiedades de electrodonación de los aniones de oxígeno combinado, de manera que cuanto mayor es la carga parcial negativa en estos aniones, más básico será el óxido [13]. La distribución de los sitios básicos de los catalizadores estudiados se muestra en la Fig. 2.1.

Para el CaO, los indicadores azul de bromotimol y fenolftaleína mostraron su color básico rápidamente sobre el catalizador, pero a partir del siguiente indicador, 2,4-dinitroanilina ($H_{\text{L}} = 15,0$), no se presentó cambio de color a sus bases conjugadas. Por tanto, la fortaleza de los sitios básicos del CaO está en los rangos $7,2 < H_{\text{L}} < 9,3$ y $9,3 < H_{\text{L}} < 15,0$, destacándose el elevado número de sitios básicos presentes en este último intervalo. Los catalizadores estables de la primera serie sólo

presentaron sitios básicos de fortaleza $7,2 < H_ < 9,3$ probablemente porque el contenido de metal es relativamente bajo. Tanto la muestra HT como la HTc presentaron sitios de fortaleza básica en los rangos $7,2 < H_ < 9,3$ y $9,3 < H_ < 15,0$. El tratamiento hidrotérmico aplicado al MgO_C incrementó 4 veces la cantidad de sitios de fortaleza $7,2 < H_ < 9,3$, pero no generó sitios de mayor fuerza básica.

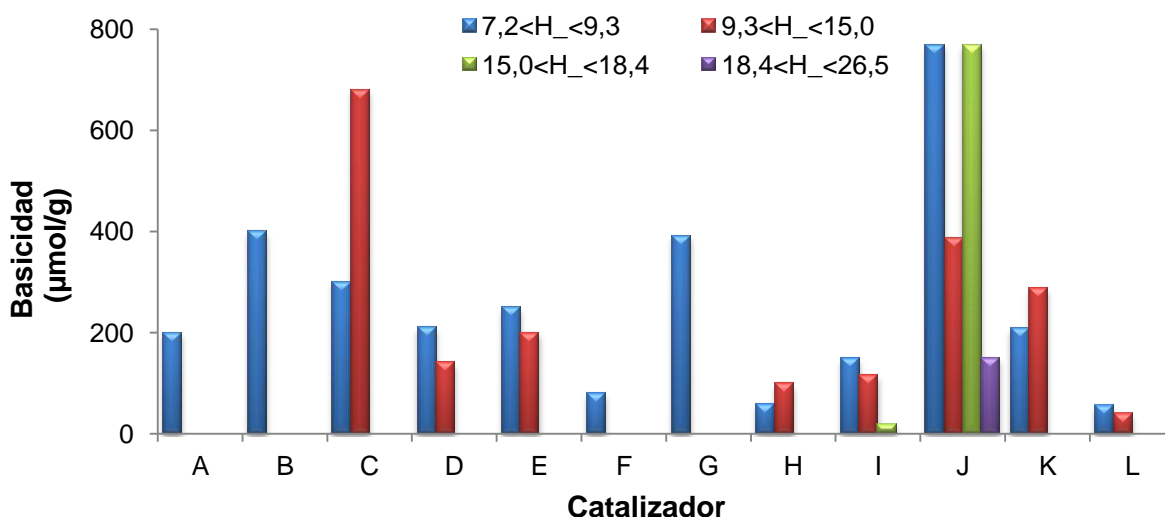


Fig. 2.1. Distribución de la fortaleza básica de los catalizadores; (A) $Na_2CO_3(1)/\gamma-Al_2O_3$, (B) $KOH(1)/\gamma-Al_2O_3$, (C) CaO, (D) HT, (E) HTc, (F) MgO_C , (G) MgO , (H) Cs/ MgO -900, (I) Rb/ MgO -900, (J) Na/ MgO -500, (K) Li/ MgO -500 y (L) Li/ MgO -950

En la Fig. 2.1 también se puede observar el efecto en la basicidad del MgO al modificarlo con metales alcalinos. Se observa, en todos los casos, que al modificar el MgO aparecen sitios de fortaleza básica mayor. El Na/ MgO -500 (barras J) presenta la más amplia distribución de sitios básicos y además posee el mayor número de sitios en los rangos $7,2 < H_ < 9,3$ y $15,0 < H_ < 18,4$. Se observa que la naturaleza de los sitios básicos presente en los catalizadores modificados con metales varía con respecto a la temperatura de calcinación. Estos cambios en el número y naturaleza de los sitios se pueden entender según lo explica Hattori [15], por el reordenamiento de la mayoría de los átomos de la superficie del sólido durante la calcinación. El incremento en la temperatura de calcinación genera

sitios de tipo O^{2-} de diferente número de coordinación ($O^{2-}_{(5c)}$, $O^{2-}_{(4c)}$ y $O^{2-}_{(3c)}$) los cuales son responsables de las diferentes propiedades básicas. Temperaturas de calcinación de $500^{\circ}C$ favorecen la capacidad de los sitios de iones de tipo O^{2-} de la superficie del MgO, de donar su par de electrones para formar el respectivo óxido de metal, el cual otorga al sólido mejores características básicas; sin embargo, mayores incrementos en la temperatura de calcinación, hacen que estos sitios donde se forma el óxido, empiecen a ser inestables, tiendan a reorganizarse y desaparecer. Seguramente esto está ocasionando que el número de sitios básicos en los catalizadores calcinados a temperaturas superiores a $500^{\circ}C$ sea muy bajo.

2.3.4 Evaluación catalítica

Algunos investigadores han propuesto mecanismos probables para reacciones químicas sobre catalizadores sólidos básicos. Unos han planteado que la transesterificación con catalizadores sólidos tiene un mecanismo análogo al de la catálisis básica homogénea. El alcohol se activaría al adsorberse en los sitios activos de la superficie del catalizador [7,16], y la reacción ocurriría entre el alcohol adsorbido y el triglicérido que se encuentra en la fase líquida [17]. El primer paso sería la abstracción del protón del alcohol por los sitios básicos para formar el anión alcóxido. Este anión ataca un carbono carbonilo de la molécula del triglicérido, lo cual conduce a la formación de un intermedio tetraédrico (alcoxicarbonilo). Luego, este intermedio se divide en dos moléculas: alquil éster del ácido graso y el correspondiente anión del diglicérido [16]. Los diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo que los triglicéridos, a una mezcla de alquil esterres y glicerina.

Otros investigadores como Hattori y col., [18] han propuesto un mecanismo para la transesterificación catalizada por una variedad de sólidos básicos, entre ellos los

óxidos alcalinotérreos, donde se plantea que las reacciones catalíticas tienen lugar sobre la superficie del catalizador. El alcohol (ROH) y el triglicérido son adsorbidos en sitios catalíticos vecinos (O^- y M^+). En el caso del alcohol, los O^- superficiales del catalizador extraen un H^+ del ROH y los M^+ adsorben el RO^- , resultando iones RO^- y H^+ en la superficie del catalizador. Las dos especies vecinas adsorbidas (alcohol y triglicérido) reaccionan para dar lugar a la formación de un intermedio superficial que luego se descompone en ésteres alquílicos y diglicéridos; estos últimos reaccionan con el alcohol en un proceso similar en la superficie del catalizador. Autores como Yan y col., [19], que aceptan el mecanismo propuesto por Hattori y col., [18], demostraron en catalizadores de CaO modificado con lantano mediante análisis FTIR y XRD que ambos, alcohol y triglicéridos, pueden adsorberse en la superficie del catalizador básico.

Para analizar el comportamiento catalítico de los sólidos sintetizados se emplearon las mismas condiciones de reacción con todos los catalizadores. Estas condiciones de reacción no representan las condiciones necesarias para obtener el máximo rendimiento en la reacción, sin embargo, proporcionan una forma de comparar la actividad catalítica entre los catalizadores. En las pruebas catalíticas realizadas con la $\gamma-Al_2O_3$ y con las muestras de hidrotalcita sin calcinar no se presentó conversión apreciable en el tiempo de reacción, al igual que lo reportado por Liu y col., [4] y Xie y col., [20]. En la Fig. 2.2 se presenta la conversión alcanzada con los catalizadores estudiados en 4 h de reacción a $60^\circ C$ y una $R_{Et/Tr}$ de 10.

Para los catalizadores de la primera serie se presentan los resultados de los que retuvieron mayor cantidad de metal después de ser sometidos a 10 h de extracción Soxhlet (ver Tabla 2.1). Estos catalizadores presentaron muy baja actividad, pero tienen un contenido de metal alcalino mucho menor que el 15-45%

de metal usado en otros estudios [1]. En la Fig. 2.2 se observa que con el CaO se alcanza conversión completa de triacetina en el tiempo de reacción. Lo anterior tiene relación con el elevado número de sitios básicos de fortaleza $9,3 < H_- < 15,0$ que presentó el CaO. Con las muestras HT y HTc se obtiene una conversión de triacetina alrededor de 70%. Esto comprueba que después de la calcinación la estructura de las hidrotalcitas se transforma en forma de óxidos mixtos, que son los que exhiben una importante actividad catalítica en la transesterificación [20].

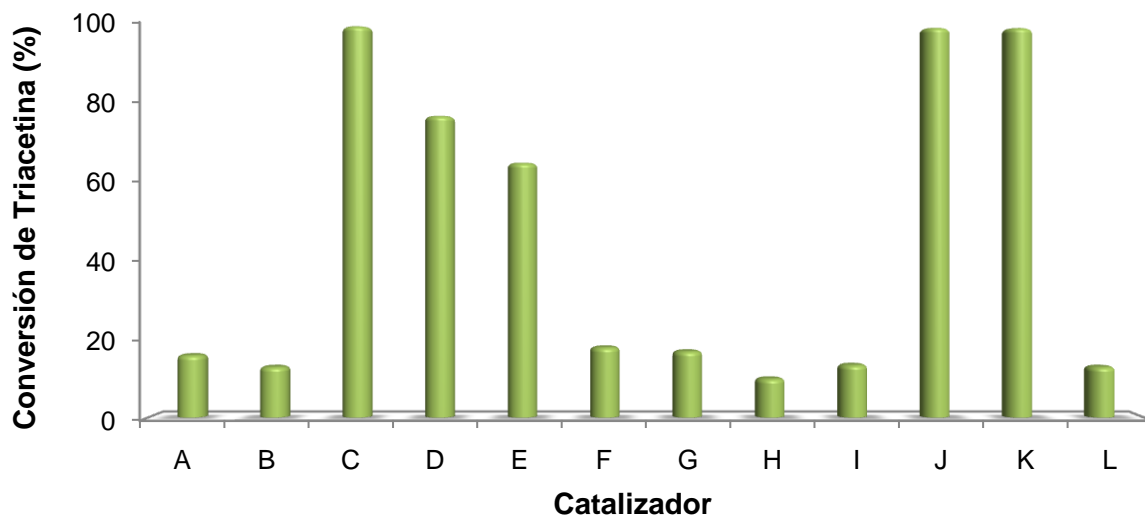


Fig. 2.2. Conversión final de triacetina con 3% de catalizador, 60°C , $R_{E/Tr} = 10$ y 4 h de reacción; (A) $\text{Na}_2\text{CO}_3(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{KOH}(1)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (C) CaO, (D) HT, (E) HTc, (F) MgOc, (G) MgO, (H) Cs/MgO-900, (I) Rb/MgO-900, (J) Na/MgO-500, (K) Li/MgO-500 y (L) Li/MgO-950

Para el caso del MgO se observa que el tratamiento hidrotérmico, aunque aumentó el A_{BET} y el número de sitios básicos en el rango de fortaleza $7,2 < H_- < 9,3$, no le confirió al óxido un mejor comportamiento catalítico. Aparentemente los sitios en el intervalo de fortaleza básica $7,2 < H_- < 9,3$ no son lo suficientemente fuertes para extraer el protón del alcohol y así generar el ataque nucleofílico al grupo carbonilo del triglicérido, y por tanto no favorecen la transesterificación de triacetina en el mismo grado que los sitios en el intervalo

$9,3 < H_2 < 15,0$. Con los catalizadores de la segunda serie calcinados a 500°C se alcanzó conversión total en tan sólo 40 min de reacción. En el caso del Na/MgO-500 aparecieron sitios de fortaleza básica superior a los del MgO (Fig. 2.1), que contribuyeron al mejoramiento de la actividad. Sin embargo, su elevada velocidad de reacción podría indicar lixiviación del metal y por tanto se hace necesario verificar su estabilidad.

Con el catalizador Li/MgO-500 no se evidencia correlación alguna entre sus propiedades básicas y texturales, pues a pesar de presentar el área superficial más baja de su serie y un número de sitios básicos intermedio, mostró un excelente desempeño catalítico. Algunos autores han obtenido resultados similares al catalizar otro tipo de reacciones con Li/MgO. Leveles y col. [12,21] trabajaron con Li/MgO, sintetizado por impregnación húmeda, en la conversión oxidativa de alcanos a olefinas; estos autores encontraron que el área del MgO ($30 \text{ m}^2/\text{g}$) decrece hasta $6 \text{ m}^2/\text{g}$ al incorporar Li. Sin embargo, reportaron que la conversión obtenida con Li/MgO triplicó la alcanzada por el MgO a sus condiciones de operación. De forma semejante Di Cosimo y col. [3], en un trabajo de síntesis de isoforona por condensación aldólica de acetona con MgO modificado por impregnación húmeda incipiente con Li, Na, K, Cs, Ca, Sr y Ba como catalizadores, determinaron que la actividad catalítica y la selectividad son mucho más altas para el Li/MgO comparados con los otros miembros de la serie. Los autores plantean que este comportamiento distintivo se puede atribuir al efecto del tamaño iónico, pues la semejanza en los radios iónicos de los cationes Li^+ y Mg^{2+} permitiría al Li^+ reemplazar al Mg^{2+} en la red del MgO. La sustitución de un ion divalente por uno monovalente en la matriz del MgO requiere la formación de aniones O^- con el fin de mantener la electroneutralidad, resultando en enlaces Mg-O tensos y en la formación de especies $[\text{Li}^+\text{O}^-]$, las cuales actúan como sitios activos del catalizador. En el caso del Rb y el Cs, sus radios iónicos son mucho mayores al del Mg^{2+} por tanto, es poco probable que ocurra una modificación

estructural de la red del MgO [3]. Es posible que estos iones, en su mayoría, se adhieran superficialmente, dificultando la formación de especies activas para la reacción.

A partir de estos resultados es posible asegurar que las propiedades básicas priman sobre las características texturales al determinar el comportamiento catalítico en la transesterificación de triacetina de los sólidos estudiados, y que sólo a partir de un número considerable de sitios básicos de fortaleza $9,3 < H_{\text{b}} < 15,0$ se obtienen altas conversiones de triacetina, pues se observa que la actividad de los catalizadores es fuertemente afectada no sólo por la cantidad de sitios sino también por la fuerza de los sitios básicos. Lo anterior es acorde a lo reportado en la literatura donde demuestran que sólidos con fortaleza básica dentro del rango $9,3 < H_{\text{b}} < 15,0$ y en rangos superiores, actúan de forma eficiente en la transesterificación de triglicéridos [1]. Kawashima y col. [22] estudiaron la transesterificación de aceite de colza con CaO activado con metanol, de fortaleza básica $10,1 < H_{\text{b}} < 11,1$, alcanzando una producción de 90% de metil éster en 3 h a 60°C.

Activación con nitrógeno

Los catalizadores de la segunda serie que presentaron baja actividad catalítica se sometieron a activación en flujo de N₂. Los resultados, reportados originalmente por Flórez y Ramírez [23], se presentan en la Fig. 2.3. Se observa que al activar los catalizadores la velocidad de reacción y la conversión de triacetina aumentó. Se presenta aproximadamente el doble de actividad comparada con la de los mismos sin activar. El comportamiento mostrado por los catalizadores después de la activación se puede atribuir al efecto de la eliminación de agua y de contaminantes ácidos que inhiben los sitios de reacción, como ha sido sugerido en la literatura [17]. En la activación, las altas temperaturas y el contacto prolongado

de la superficie con nitrógeno promueven la desorción de ácidos débiles, como el CO_2 , adsorbidos sobre los sitios activos [24].

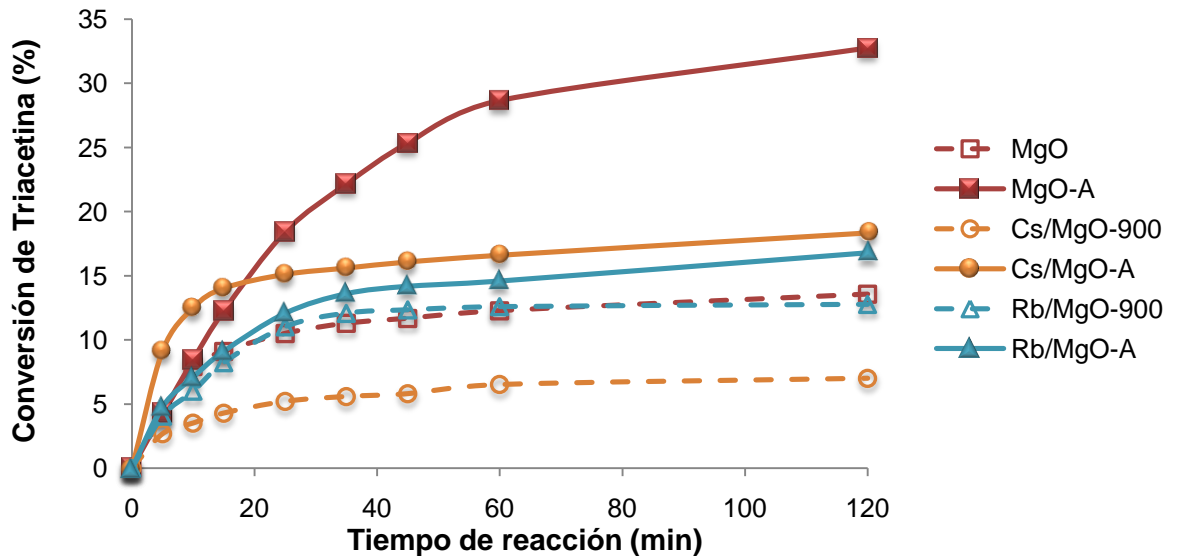


Fig. 2.3. Influencia de la activación con N_2 sobre la actividad en la transesterificación de triacetina a 60°C , 3% de catalizador y $R_{Et/Tr} = 10$

2.3.5 Estabilidad de los catalizadores

Se analizó la estabilidad de los catalizadores mediante su reuso en la reacción. Con el Cs/MgO-A la conversión disminuyó de 18% en la primera reacción a 8% en el reuso y con el Rb/MgO-A de 15% a 4%. En el caso del Li/MgO-950 la conversión con catalizador fresco y usado es alrededor del 13% en ambos casos; se puede afirmar que el tratamiento a alta temperatura no condujo a una actividad aceptable pero garantizó la estabilidad. En la Fig. 2.4 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores que presentaron mejor desempeño catalítico, CaO, HT, Na/MgO-500 y Li/MgO-500, frescos y usados, estos últimos identificados con la letra R al final de su sigla.

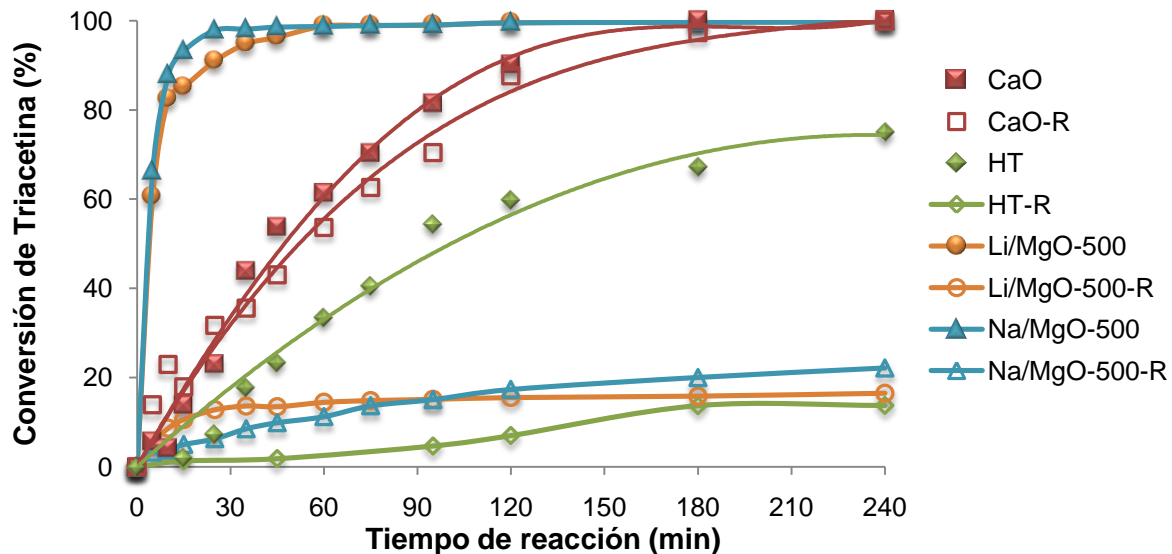


Fig. 2.4. Actividad de los catalizadores frescos y usados a 60°C, 3% de catalizador y $R_{Et/Tr} = 10$

En las reacciones de reuso los catalizadores resultantes después de la impregnación de metales alcalinos no alcanzan una conversión igual o cercana a la lograda en su primer uso. Considerando que se efectuó una limpieza efectiva de la superficie del catalizador mediante la extracción Soxhlet con etanol y que sus sitios activos no presentan envenenamiento, la desactivación observada durante el reuso puede ser explicada por la lixiviación de las especies metálicas. Al sufrir la lixiviación de la fase activa en la mezcla de reacción, el catalizador presenta un menor número de sitios activos disponibles para las reacciones sucesivas; en este caso, la reactivación no es posible. Por tanto, el alto desempeño catalítico presentado por los catalizadores frescos impregnados con metales es atribuido a la lixiviación del metal, que conlleva a la presencia de iones metálicos disueltos y en consecuencia, la reacción se lleva a cabo en fase homogénea.

Las hidrotalcitas sufrieron una importante desactivación durante el primer ciclo de reacción. En la Fig. 2.4 se presentan los resultados sólo de la HT; la HTc presentó un comportamiento muy similar. Varios autores [4,25,26] reportan que estos

óxidos mixtos al usarlos en la transesterificación retienen una gran cantidad de depósitos orgánicos (ésteres, glicerina, di y monoglicéridos) y que para regenerar estos materiales de forma eficiente y recuperar su actividad catalítica se requiere de una re-calcinación en aire seco después de cada reacción. Esto a escala industrial representaría una etapa adicional y por ende, un gran incremento en los costos de producción de biodiésel.

En la Fig. 2.4 se destaca que el CaO reutilizado presenta la misma actividad que el CaO fresco, alcanzando en ambos casos conversión completa en aproximadamente 3 h de reacción. Además, se observa que la velocidad de reacción muestra un comportamiento de proceso puramente heterogéneo, pues no se acelera notablemente con el tiempo en la fase inicial, lo que sucede cuando la especie activa catalíticamente está dispersa en el líquido. El CaO es el único material de los ensayos en este trabajo de investigación que presenta evidencias claras de estabilidad en el medio de reacción.

Por su alta actividad catalítica, estabilidad y fácil separación de los productos de reacción, el CaO se muestra en este estudio como el mejor catalizador entre los sólidos ensayados.

2.4 CONCLUSIONES

De esta etapa inicial de la investigación pueden extraerse las siguientes conclusiones: (1) las propiedades básicas de los catalizadores estudiados, a diferencia de las características texturales, influyen de forma significativa en la actividad catalítica en la reacción de transesterificación de triacetina; (2) ni la impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Na y K ni la modificación del MgO con Na, Li, Rb y Cs conducen a sólidos básicos estables. La actividad mostrada por estos

catalizadores en reacciones de transesterificación se debe a la presencia de iones metálicos disueltos, por lo tanto la reacción en estos casos se lleva a cabo en fase homogénea; (3) las hidrotalcitas Mg/Al se desactivan después del primer uso en reacción y el lavado de su superficie con etanol no es suficiente para recuperar su actividad catalítica inicial, y finalmente (4) los resultados experimentales demuestran que el CaO, con una fortaleza básica de $7,2 < H_- < 9,3$ y $9,3 < H_- < 15,0$ y sin ningún tratamiento adicional, es un buen catalizador para la transesterificación de triglicéridos ya que presenta unas excelentes actividad y estabilidad en esta reacción.

2.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Xie W., Li H., *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*, J. Mol. Catal. A: Chem., 255, 1-9 (2006).
2. Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J., Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*, Catal. Today, 93-95, 315-320 (2004).
3. Di Cosimo J.I., Díez V.K., Apesteguía C.R., *Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone*, Appl. Catal. A, 137(1), 149-166 (1996).
4. Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Mo X., *Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts*, Appl. Catal. A, 331, 138-148 (2007).
5. Vágvölgyi V., Palmer S.J., Kristóf J., Frost R.L., Horváth E., *Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study*, J. Colloid Interface Sci., 318(2), 302-308 (2008).
6. Bailly M.L., Chizallet C., Costentin G., Krafft J.M., Lauron-Pernot H., Che M., *A spectroscopy and catalysis study of the nature of active sites of MgO catalysts: Thermodynamic Brønsted basicity versus reactivity of basic sites*, J. Catal., 235, 413-422 (2005).
7. López D.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Lotero E., *Transesterification of triacetin with metanol on solid acid and base catalysts*, Appl. Catal. A, 295(2), 97-105 (2005).

8. Camacho D.R., Marín N.N., *Modificación de γ -Al₂O₃ con metales alcalinos y su evaluación en reacciones de transesterificación*. Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, (2008).
9. MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K., *Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production*, Chem. Eng. J., 135, 63-70 (2008).
10. Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., *Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts I. Relationship between activity and basicity*, Appl. Catal. A, 218, 1-11 (2001).
11. Hee Lee M., Gon Park D., *Preparation of MgO with high surface area, and modification of its pore characteristics*, Bull. Korean Chem. Soc., 24(10), 1437-1443 (2003).
12. Leveles L., Seshan K., Lercher J.A., Lefferts L., *Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst II. Active site characterization and hydrocarbon activation*, J. Catal., 218(2), 307-314 (2003).
13. Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I., *Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts*, Catal. Today, 63, 53-62 (2000).
14. Trionfetti C., Babich I.V., Seshan K., Lefferts L., *Formation of high surface area Li/MgO-Efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation/cracking of propane*, Appl. Catal. A, 310, 105-113 (2006).
15. Hattori H., *Solid base catalysts: Generation, characterization, and catalytic behavior of basic sites*, J. Jpn. Petrol. Inst., 47, 67-81 (2004).
16. Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., *Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production*, Fuel, 87, 2798-2806 (2008).
17. Dossin T.F., Reyniers M.F., Marin G.B., *Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification*, Appl. Catal. B, 61, 35-45 (2006).
18. Hattori H., Shima M., Kabashima H., *Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases*, Stud. Surf. Sci. Catal., 130, 3507-3512 (2000).
19. Yan S., Kim M., Salley S.O., Simon Ng K.Y., *Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum*, Appl. Catal. A, 360(2), 163-1701 (2009).
20. Xie W., Peng H., Chen L., *Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*, J. Mol. Catal. A: Chem., 246, 24-32 (2006).
21. Leveles L., Fuchs S., Seshan K., Lercher J.A., Lefferts L., *Oxidative conversion of light alkanes to olefins over alkali promoted oxide catalysts*, Appl. Catal. A, 227, 287-297 (2002).
22. Kawashima A., Matsubara K., Honda K., *Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production*, Bioresour. Technol, 100, 696-700 (2009)

23. Flórez T., Ramírez R., *Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su evaluación en la producción de ésteres etílicos*, Trabajo de grado Ingeniería Química. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, (2009).
24. Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M., *Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for methanolysis of sunflower oil*, *Catal. Today*, 133-135, 305-313 (2008).
25. Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K., *Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil*, *Appl. Catal. A*, 341(1-2), 77-85 (2008).
26. Tittabut T., Trakarnpruk W., *Metal-loaded MgAl oxides for transesterification of glyceryl tributyrates and palm oil*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2176-2181 (2008).

3. INFLUENCIA DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA TRANSESTERIFICACIÓN CON ÓXIDO DE CALCIO COMO CATALIZADOR

3.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior el CaO se destacó por su elevada actividad catalítica y por los indicios de ser un material estable en la transesterificación. Algunos autores han reportado el buen desempeño del CaO en la obtención de alquil ésteres. Zhu y col. [1] obtuvieron una conversión superior a 93% de aceite de jatropha a 70°C usando CaO. Reddy y col. [2] produjeron biodiesel a partir de aceite de soya a temperatura ambiente usando CaO nanocristalino. Gryglewicz [3] reporta baja solubilidad del CaO en el medio de reacción en la transesterificación de aceite de colza con metanol. Kouzu y col. [4] investigaron la transesterificación de aceite de soya con CaO y reportan que el catalizador no se desactiva inclusive en el cuarto ciclo de reacción.

Con el fin de determinar las mejores condiciones de reacción en la transesterificación de triacetina con CaO como catalizador, se examinó la influencia de cuatro variables de proceso: temperatura de reacción, tipo de alcohol, relación molar alcohol/triacetina y cantidad de catalizador.

Se hizo énfasis en el análisis de la estabilidad del CaO, pues en la catálisis en sistema heterogéneo es importante asegurar que las especies activas no se desprenden del catalizador. Si la lixiviación de las especies activas del catalizador en el medio de reacción es alta, estas especies pueden actuar como en un sistema homogéneo, y las ventajas del sistema heterogéneo se pierden. Se evaluó la presencia de calcio en la mezcla de reacción por absorción atómica (A.A) con el

objetivo de estudiar el grado de disolución del CaO y se realizaron varios ciclos de reacción con el mismo catalizador para analizar su vida útil.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados, el sistema de reacción y el método de análisis están detallados en el capítulo 2. Se estudió el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de triacetina con etanol empleando temperaturas de 30, 40 y 60°C. Se evaluó el efecto del tipo de alcohol en la conversión de triacetina en reacciones a temperatura ambiente empleando metanol, etanol, butanol e isopropanol. Se estudió la influencia de la cantidad de CaO sobre la transesterificación de triacetina con etanol empleando 1, 2 y 3% de CaO y con metanol empleando 1 y 3% de CaO. Por último, se estudió el efecto de la relación molar alcohol/triglicérido con etanol en la conversión de triacetina con $R_{Et/Tr}$ de 6, 10 y 15, y para el metanol con $R_{Me/Tr}$ de 5, 6, 8, 10 y 15.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de triacetina

La temperatura de reacción influye en la velocidad de reacción y en la producción de los alquil ésteres. En la Fig. 3.1 se presenta la variación en la conversión de triacetina con etanol a temperaturas en el rango de 30 - 60°C, a las siguientes condiciones de operación: relación molar etanol/triacetina ($R_{Et/Tr}$) de 10 y cantidad de catalizador de 3% en peso. Los resultados indican que a 30°C la velocidad de reacción fue muy baja y la conversión de triacetina después de 4 h de reacción fue sólo de 31%.

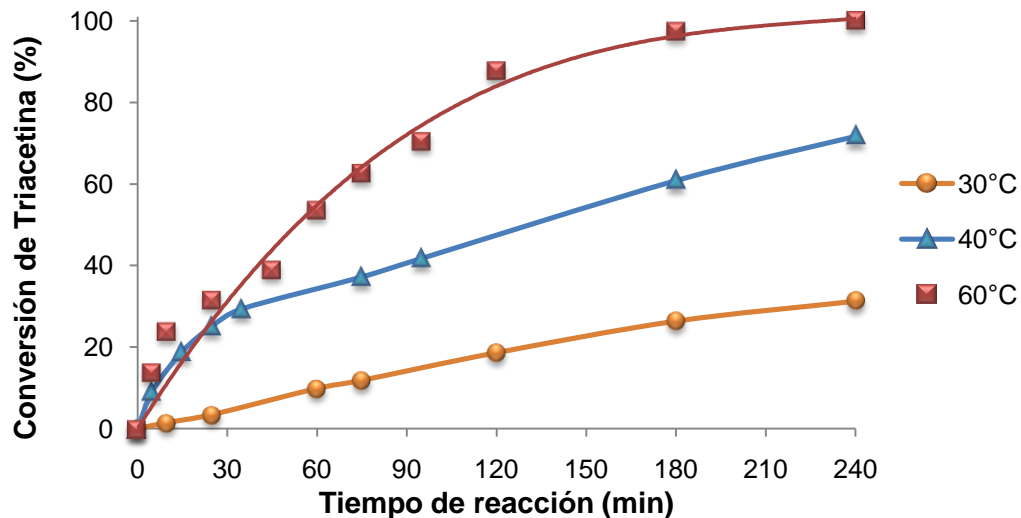


Fig. 3.1. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de triacetina con 3% de CaO, y $R_{Et/Tr} = 10$.

Como se observa en la Fig. 3.1 el incremento en la temperatura de reacción favorece la transesterificación hasta alcanzar conversión completa a 60°C. La principal ventaja de aplicar temperaturas altas es la disminución del tiempo de reacción. Sin embargo, si la temperatura de reacción excede el punto de ebullición del alcohol, éste se evapora y forma un gran número de burbujas, que pueden inhibir la reacción [5]. Por tanto, puede decirse que la temperatura óptima de reacción para la transesterificación de triacetina con etanol dentro del rango estudiado es alrededor de 60°C.

3.3.2 Efecto del tipo de alcohol sobre la conversión de triacetina

La Fig. 3.2 muestra el efecto del tipo de alcohol en la transesterificación de triacetina, empleando cuatro alcoholes diferentes: metanol, etanol, butanol e isopropanol. Las condiciones de operación fueron las mismas en todos los casos: temperatura ambiente (T_{amb}), relación molar alcohol/triacetina de 10 y cantidad de catalizador 3% en peso de la mezcla de reacción.

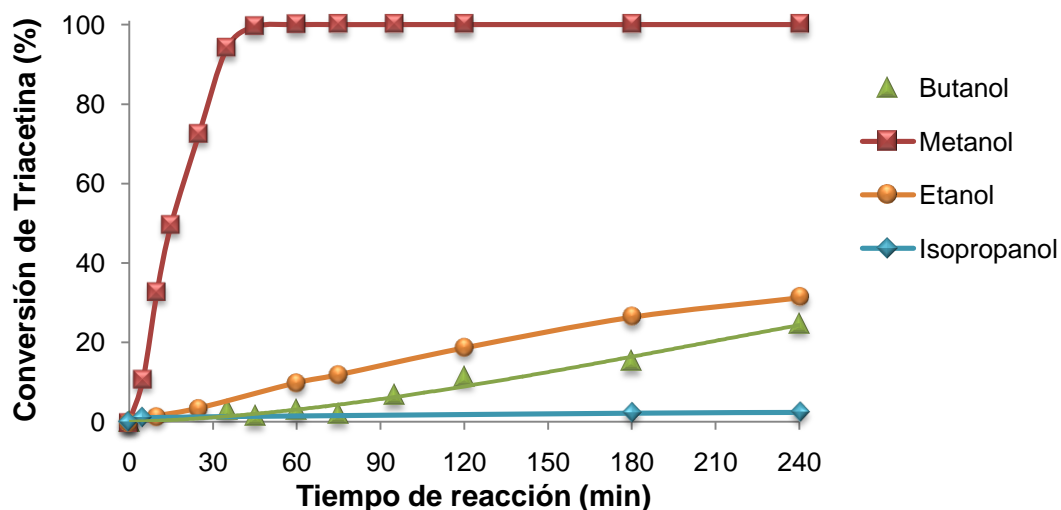


Fig. 3.2. Efecto del tipo de alcohol en la conversión de triacetina con 3% de CaO, T_{amb} y $R_{Al/Tr} = 10$.

Examinando los resultados presentados en la Fig. 3.2 se aprecian diferencias notables en la velocidad de reacción en presencia de varios alcoholes y se observa que a medida que el alcohol es de cadena más larga la actividad del CaO disminuye. Marchetti y Errazu [6] reportan resultados similares empleando catálisis enzimática en la esterificación de ácido oleico. La transesterificación por catálisis heterogénea básica procede vía formación de un alcóxido, el cual ataca al grupo carbonilo del triglicérido y crea un intermedio tetraédrico o estado de transición [7]. Asakuma y col. [8] proponen que en este estado de transición se forma un anillo poligonal entre el carbono carbonilo del triglicérido y el grupo alcoxi y mientras mayor sea la longitud de la cadena del alcohol, mayor será el tamaño del anillo. Según lo anterior, al ser mayor la cadena alquílica del alcohol posiblemente se incrementan los impedimentos estéricos que afectan su reactividad.

Con el metanol se logra conversión completa en una hora de reacción. Este alcohol se muestra como la mejor opción, a las condiciones establecidas, entre los alcoholes estudiados. Según Stavarache y col. [9], el menor tamaño del metanol podría facilitar el ataque simultáneo de las tres cadenas del triglicérido, mientras

que un alcohol de cadena más larga debe seguir el camino de tri a diglicérido, y de di a monoglicérido en orden de obtener los alquil ésteres.

La conversión final alcanzada con el etanol y el butanol es muy baja. Esto muestra que para estos alcoholes las condiciones operacionales empleadas no son las mejores. Con el 2-propanol no existe conversión apreciable; probablemente por ser un alcohol secundario se presentan impedimentos estéricos aún mayores que obstaculizan su acceso al sitio de reacción, lo que hace que la velocidad de reacción sea muy baja comparada con la de los alcoholes de cadena normal [9].

3.3.3 Efecto de la cantidad de catalizador sobre la conversión de triacetina

Se examinó el efecto de la dosificación de catalizador en la transesterificación de triacetina a una $R_{Al/Tr}$ de 10, empleando etanol o metanol. En la Fig. 3.3 se muestra la conversión de triacetina con etanol a 60°C, en presencia de 1, 2 y 3 % de CaO, en base al peso de la mezcla reactiva.

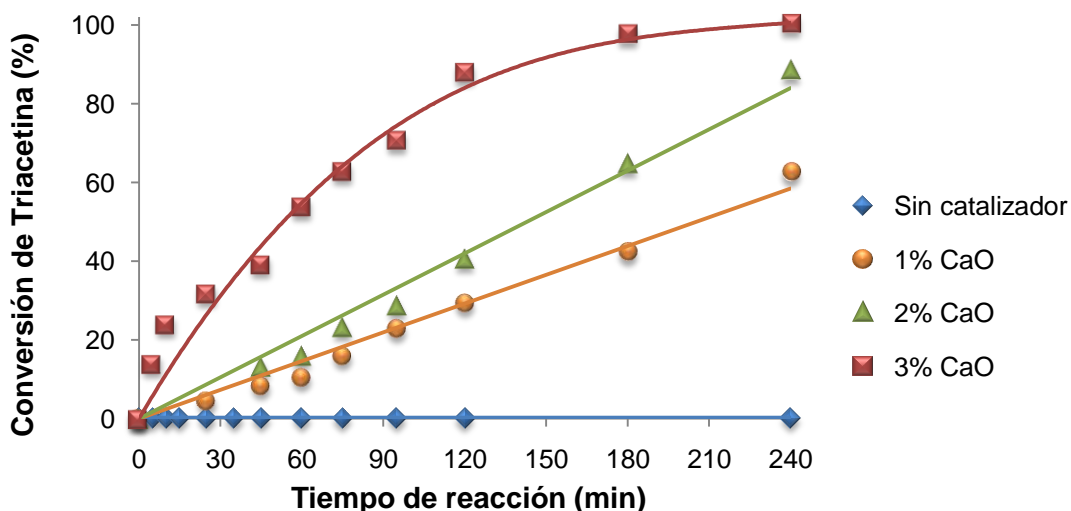


Fig. 3.3. Efecto de la cantidad de CaO sobre la transesterificación de triacetina con etanol a 60°C y $R_{Ev/Tr}= 10$.

Sin adición de catalizador la transesterificación no se efectúa durante el tiempo de reacción empleado. En la Fig. 3.3 se observa que la velocidad de reacción aumenta al adicionar mayor cantidad de catalizador, a causa del incremento en el número total de sitios activos disponibles para la reacción, hasta alcanzar conversión completa en 4 h de reacción empleando 3% de CaO.

En la Fig. 3.4 se presenta la conversión de triacetina con metanol para concentraciones de 1 y 3% de CaO en la mezcla reactiva a T_{amb} . A pesar de que se observan algunas diferencias en la velocidad de reacción, considerando una variación del 200% en la cantidad de catalizador, no son significativas durante toda la reacción. En ambos casos se logra conversión total a 1 h de reacción.

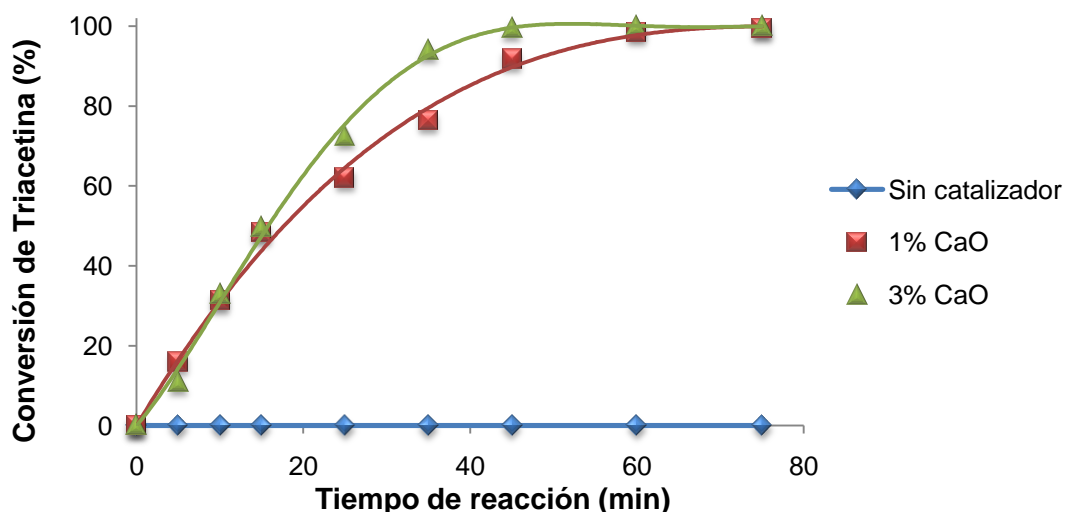


Fig. 3.4. Efecto de la cantidad de CaO sobre la transesterificación de triacetina con metanol a T_{amb} y $R_{Met/Tr} = 10$.

3.3.4 Efecto de la relación molar alcohol/triacetina ($R_{Al/Tr}$) sobre la conversión de triacetina

La estequiometría de la transesterificación requiere 3 moles de alcohol por mol de triglicérido para producir 3 moles de alquil éster y 1 mol de glicerina. Se requiere

un exceso de alcohol para conducir la reacción hacia la formación de productos y teóricamente el incremento de la relación molar alcohol a triglicérido puede elevar la producción de biodiésel. Sin embargo, la alta $R_{Al/Tr}$ contribuye al aumento de la solubilidad, dificultando la separación de la glicerina de los ésteres [10]. Además, se requiere de mucha energía para recuperar el alcohol que no reacciona.

Se determinó el requerimiento más adecuado de alcohol tanto para el etanol como para el metanol. En la Fig. 3.5 se presenta la influencia de la $R_{Al/Tr}$ empleando etanol sobre la conversión, en el rango 6 a 15. Se observa que al aumentar la relación molar de 6 a 10 la velocidad de reacción presentó un gran incremento y que la conversión de triacetina a los 60 min de reacción pasó de 19% a 54%. Con una relación de 15 se alcanza conversión completa aproximadamente una hora más rápido que con una relación de 10.

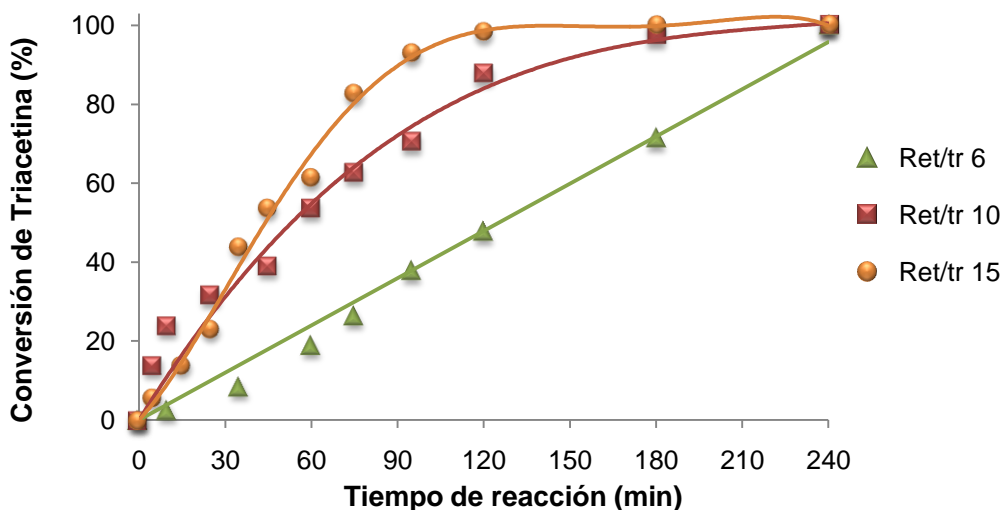


Fig. 3.5. Efecto de la $R_{Al/Tr}$ con etanol en la conversión de triacetina a 60°C y 3% de CaO.

En la Fig. 3.6 se presenta la influencia de la $R_{Al/Tr}$ en el rango 5 a 15 con metanol sobre la conversión. Al incrementar la relación $R_{Al/Tr}$ de 5 a 6 la velocidad de reacción aumentó de forma considerable. No obstante, con relaciones mayores los

cambios en la conversión son mínimos y en todos los casos se alcanza conversión completa en 1 h. Por tanto, se puede concluir que a las condiciones de operación la relación molar metanol/triacetina más adecuada es 6.

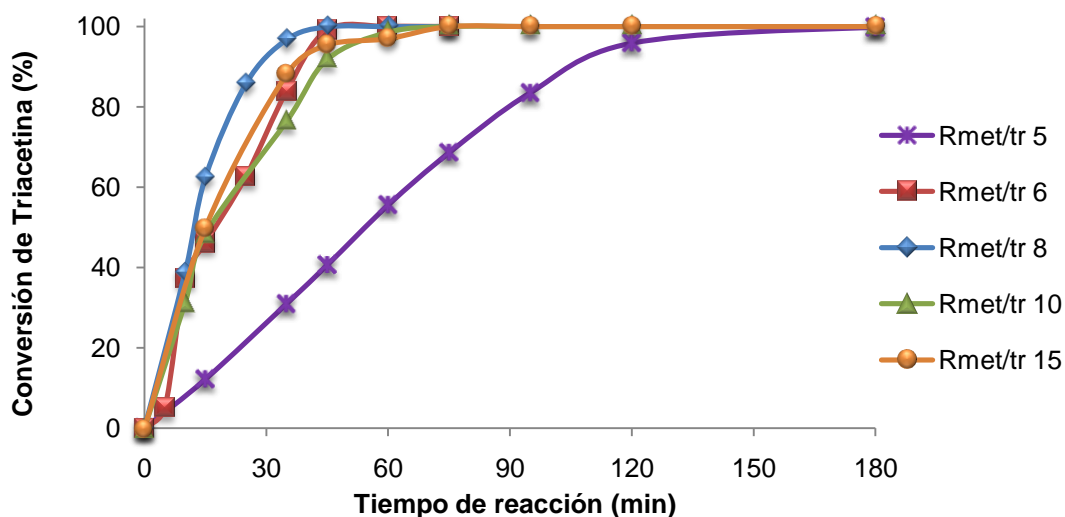


Fig. 3.6. Efecto de la $R_{Al/Tr}$ con metanol en la conversión de triacetina a T_{amb} y 1% de CaO.

3.3.5 Estabilidad del óxido de calcio

Después de emplear el CaO en la transesterificación durante 1 h, se recuperó por filtración, se sometió a lavado por extracción Soxhlet con etanol durante 2 h, se secó a 60°C y posteriormente se reutilizó. Este procedimiento fue repetido varias veces para examinar la estabilidad de este material. En cada ciclo se empleó una cantidad de reactivos proporcional al peso del catalizador recuperado, para mantener las condiciones de reacción iniciales.

En la Fig. 3.7 se presenta la conversión de triacetina con metanol en varios ciclos de reacción con el mismo catalizador. Se observa que el CaO no perdió su actividad en más de 5 h de reacción, alcanzando conversiones del mismo orden en todos los ciclos.

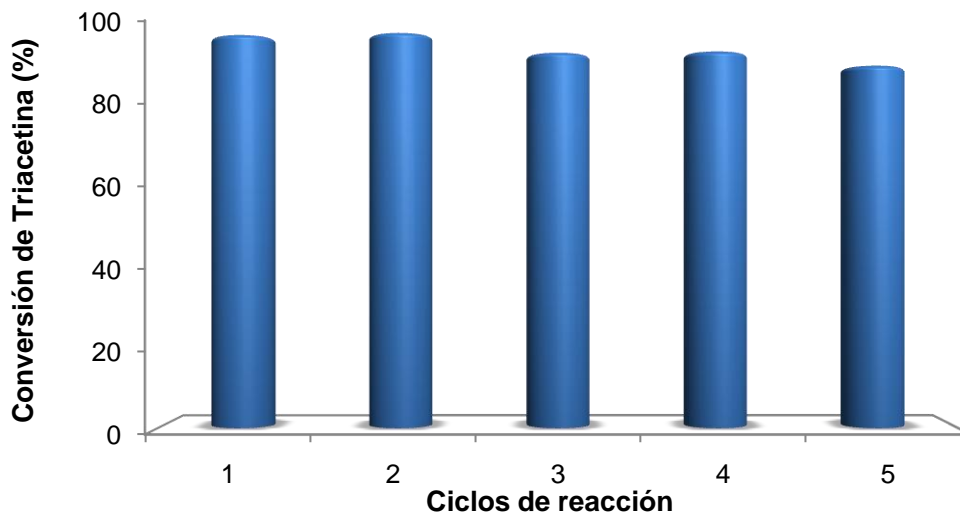


Fig. 3.7. Efecto del reuso de CaO sobre la conversión de triacetina a 1 h de reacción y T_{amb} .

Para analizar más a fondo la estabilidad del CaO se determinó su grado de disolución en el medio de reacción por absorción atómica. Las medidas de A.A en la mezcla reactiva, de una reacción efectuada a T_{amb} y con 3% de CaO, indicaron la presencia de 430 ppm de Ca. Esto evidencia que la cantidad disuelta de CaO es sólo de 2,3%. Gryglewicz [3] también reporta una baja solubilidad del CaO en presencia de metanol. Sin embargo, cuando un catalizador es muy activo sólo se necesitan pocas ppm en solución para activar una reacción. Para verificar si el Ca detectado en solución participa en la reacción, el catalizador fue removido por centrifugación y filtración al finalizar la reacción. Se agregó triacetina a la solución filtrada y se comprobó que no hubo conversión durante 1 h de agitación a las condiciones de reacción, confirmando que la catálisis sólo estuvo asociada a la fase sólida del material.

3.3.6 Selectividad en la transesterificación de triacetina

En la Fig. 3.8 y Fig. 3.9 se presenta la selectividad en función de la conversión de triacetina y la evolución de la reacción con el tiempo a T_{amb} , 1% CaO y $R_{Met/Tr}$ de 6,

respectivamente. Los resultados son consistentes con el esquema de reacción que ha sido propuesto por López y col. [11], donde los diglicéridos son los primeros productos en formarse y por tanto la selectividad hacia la diacetina a bajas conversiones es cercana a 100%.

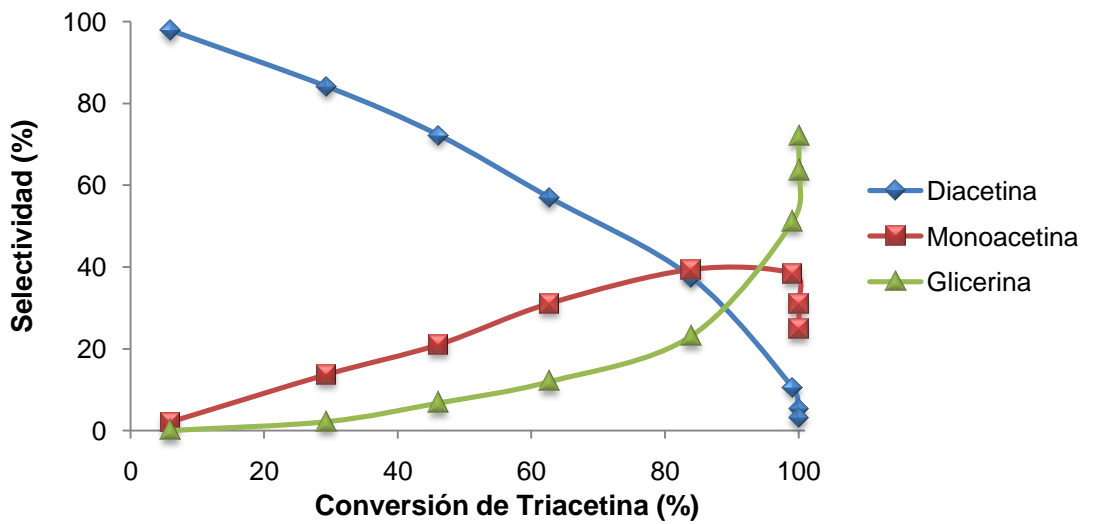


Fig. 3.8. Selectividad hacia diacetina, monoacetina y glicerina en función de la conversión de triacetina a T_{amb} y 1% de CaO.

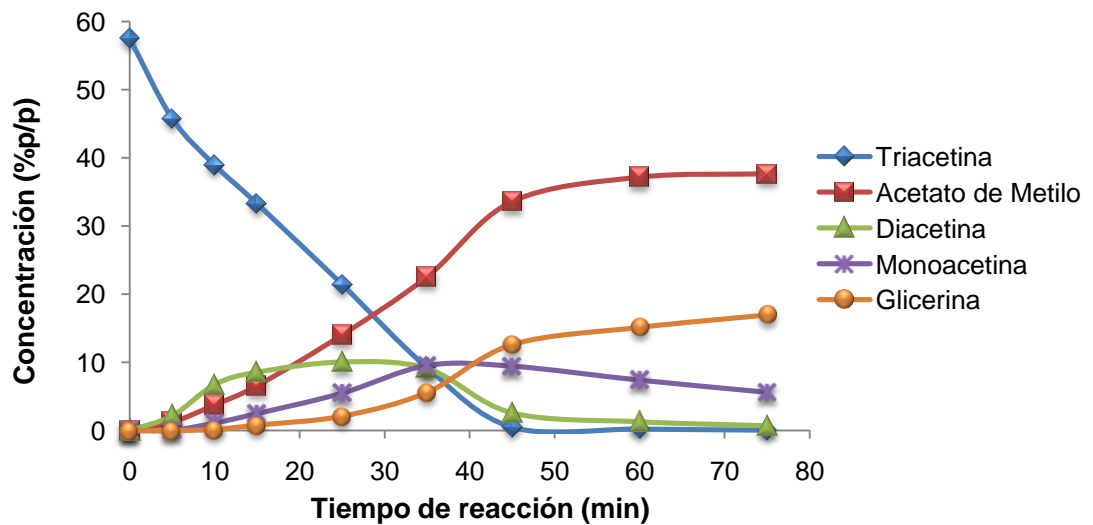


Fig. 3.9. Cambio en la concentración (% en peso) de triacetina, productos intermedios y productos finales con el tiempo, a T_{amb} y 1% de CaO.

Esta selectividad decrece rápidamente mientras se produce glicerina y el éster metílico. La monoacetina no alcanza altos valores de selectividad y presenta una tendencia a desaparecer con el tiempo de reacción, mientras que la glicerina, que aparece al alcanzar aproximadamente 30% de conversión, tiende a alcanzar 100% de selectividad a medida que avanza la reacción. Al variar la cantidad de CaO y la $R_{Al/Tr}$ la selectividad no cambia considerablemente.

3.4 CONCLUSIONES

Factores tales como el contenido de catalizador, la temperatura de reacción y la relación molar alcohol/triglicérido dan lugar a variaciones significativas en la velocidad de reacción en la transesterificación de la triacetina. Además, se demostró que la naturaleza del alcohol afecta la reacción y que mientras mayor sea la longitud de la cadena del alcohol menor es la conversión final de triacetina. La reacción progresa satisfactoriamente con 1% de CaO, una relación molar metanol/triacetina de 6, temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que puede ser muy interesante para su aplicación industrial. El CaO mantuvo su actividad catalítica durante cinco ciclos de reacción y se comprobó que no existe, en un grado apreciable, contribución de catálisis homogénea.

3.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Zhu H., Wu Z., Chen Y., Zhang P., Duan S., Liu X., Mao Z., *Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process*, China J. Catal., 27,. 391-396 (2006).
2. Reddy C., Oshel R., Verkade J., *Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides*, Energy Fuels, 20, 1310-1314 (2006).
3. Gryglewicz S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*. Bioresource Technol., 70, 249-253 (1999).

4. Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., *Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol*. Appl. Catal. A, 334, 357-365 (2008).
5. Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst*, Catal. Commun., 8(7), 1107-1111 (2007).
6. Marchetti J.M., Errazu A.F., *Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid*, Fuel, 87, 3477-3480 (2008).
7. Schuchardt U., Serchelia R., Vargas R.M., *Transesterification of vegetable oils: a review*. J. Braz. Chem. Soc., 9, 199-210 (1998).
8. Asakuma Y., Maeda K., Kuramochi H., Fukui K., *Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel*. Fuel, 88, 786-791 (2009).
9. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy*, Ultrason. Sonochem., 12, 367-372 (2005).
10. Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review*. Renew. Sust. Energ. Rev., 10, 248-268 (2006).
11. López D.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Lotero E., *Transesterification of triacetin with metanol on solid acid and base catalysts*. Appl. Catal. A, 295, 97-105 (2005).

4. TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIOLEINA Y ACEITE DE PALMA

4.1 INTRODUCCIÓN

Hasta este punto se ha estudiado el comportamiento de varios catalizadores sólidos y la influencia de las variables de reacción en la transesterificación de triacetina como compuesto modelo. Como es lógico, desde el punto de vista industrial, se obtendrían resultados más representativos al estudiar la transesterificación a partir de una fuente de triglicéridos económica y de amplia disponibilidad como son los aceites naturales de origen animal o vegetal, en lugar de moléculas modelo. Sin embargo, el uso de estas moléculas representa una simplificación importante en el manejo de los reactivos, en el análisis de los productos de reacción, y sobre todo, en la determinación de la actividad intrínseca de los catalizadores pues el sistema de reacción se encuentra en una sola fase.

La transesterificación de aceites en presencia de catalizadores heterogéneos puede proceder lentamente debido a que la mezcla de reacción está constituida por un sistema de tres fases, aceite-alcohol-catalizador, que por problemas de difusión entre fases resulta en una velocidad de reacción lenta o en la inhibición de la reacción [1]. Se cree que un cosolvente apropiado promueve la miscibilidad aceite/metanol y aceleraría la transesterificación mediante el aumento del contacto de los reactivos con el catalizador sólido. De hecho, algunos estudios ya han demostrado que la adición de un cosolvente como tetrahidrofurano o tolueno permite que la reacción proceda de forma más eficiente [2,3].

En este capítulo se analiza la influencia del tamaño del triglicérido sobre la actividad catalítica del CaO en la transesterificación de trioleína con metanol a oleato de metilo y en la transesterificación de aceite de palma refinado con

metanol. Además, se estudia el efecto de la adición de n-hexano como cosolvente sobre la velocidad de reacción.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiales

La trioleína (65%) y el dodecano empleado como estándar interno fueron obtenidos de Sigma Chemical Co. El n-hexano (> 96%) de Merck. El aceite de palma refinado fue donado por C.I. Saceites S.A. La composición de ácidos grasos del aceite es la siguiente: 43,2% de ácido palmítico, 4% de ácido esteárico, 42% de ácido oleico, 9,2% de ácido linoleico, y trazas de otros ácidos. La mezcla de metil ésteres C8-C24 usada como estándar o patrones para la calibración del CG fue obtenida de Supelco.

4.2.2 Evaluación catalítica

Se evaluó el comportamiento del CaO en la transesterificación de trioleína y de aceite de palma en un sistema de reacción tipo *batch*, compuesto por un balón de tres bocas con sistemas de condensación, muestreo, control de temperatura y agitación magnética. Aunque el etanol es más amigable para el medio ambiente que el metanol, en esta evaluación catalítica se empleó metanol porque es más económico, porque presenta ventajas físicas y químicas frente al etanol (longitud de la cadena y polaridad) y sobre todo por los excelentes resultados obtenidos en la transesterificación de triacetina a temperatura ambiente (Fig. 3.2). La carga del reactor (60 ml) estaba compuesta por: metanol, trioleína o aceite de palma, y CaO. El tiempo de reacción fue de 5 horas.

Se efectuaron reacciones a las mejores condiciones encontradas en la transesterificación de triacetina con metanol y CaO: T_{amb} , una $R_{Met/Tr}$ de 6 y 1% en peso de catalizador, basado en el peso de la mezcla reactiva. Seguidamente se evaluó la reacción a las mejores condiciones encontradas en la transesterificación de triacetina con etanol y CaO, empleando en este caso metanol: 60°C, 3% de catalizador y una $R_{Met/Tr}$ de 10.

Para evaluar el efecto de la presencia de metil ésteres en la velocidad de reacción, se separó el catalizador al finalizar la reacción y se adicionó alimento nuevo en una relación molar de metanol/aceite de palma de 10 y 3% de CaO.

Adición de cosolvente

La introducción de un cosolvente puede aumentar la velocidad de reacción al aumentar el contacto entre los reactivos. Se estudió el efecto de la adición de n-hexano como cosolvente para incrementar la solubilidad entre los triglicéridos y el metanol. Se empleó una relación molar n-hexano/trioleína de 3, con la cual se formó una mezcla de reacción de una sola fase.

Efecto de la cantidad de alcohol en la transesterificación de aceite de palma

Se estudió la influencia del incremento en la cantidad de alcohol sobre el rendimiento a metil ésteres, empleando relaciones molares metanol/aceite de palma de 6, 10 y 30.

Reuso del CaO en la transesterificación de aceite de palma

El CaO utilizado en reacción se separó de la mezcla líquida por centrifugación y seguidamente se lavó mediante extracción Soxhlet con etanol durante 2 h. El

catalizador se secó a 60°C en estufa durante 12 h. En el reuso se empleó una cantidad de reactivos proporcional al peso del CaO recuperado, para mantener las condiciones de reacción iniciales.

Método de análisis

Se tomaron muestras de reacción cada hora. Debido a la baja solubilidad del glicerol en los ésteres se produce una separación de fases a una capa inferior rica en glicerol y una capa superior rica en metil ésteres, que se aceleró mediante centrifugación. La fase superior, que contiene la mezcla de metil ésteres, fue analizada por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo HP 6890 equipado con detector FID, inyector split/splitless, columna capilar HP-INNOWax 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. La temperatura en el inyector y en el detector fue 255 y 260°C, respectivamente. La programación de temperatura del horno fue la siguiente: 90°C durante 4 min, luego una rampa de 20°C/min hasta 220°C durante 4 min y finalmente una rampa de 10°C/min hasta 230°C por 9 min. La identificación de los picos se realizó comparando el tiempo de retención entre la muestra y la mezcla estándar de metil ésteres. Se determinó el contenido de ésteres, expresado en porcentaje en peso.

Expresión de resultados

La actividad se expresa mediante el rendimiento a los metil ésteres producidos. El rendimiento a mono y diglicéridos no se determinó y se asume que el rendimiento a los ésteres es cercano a la conversión del triglicérido. Esta puede ser una buena aproximación sólo para conversiones mayores a 30-40% pues la selectividad a los mono y diglicéridos sólo es importante a bajas conversiones de triglicérido. La selectividad decrece rápidamente a medida que avanza la reacción y por tanto el rendimiento a mono y diglicéridos se hace muy bajo a altas conversiones y mucho

menor en comparación con el rendimiento a metil ésteres. Por consiguiente, es ampliamente aceptado que el rendimiento a los ésteres es una medida razonable para estimar la actividad catalítica de los catalizadores [4].

El rendimiento (R) a los ésteres metílicos con respecto a la carga de triglicéridos se expresa como:

$$R = \frac{\text{Cantidad de ésteres metílicos obtenidos [mol]}}{3 \times \text{Carga inicial de triglicéridos [mol]}} \times 100 [\%] \quad (4.1)$$

El factor 3 en el denominador es estequiométrico: por 1 mol de triglicérido se producen 3 moles de éster. Los ésteres metílicos de los ácidos palmítico (C16), esteárico (C18), oleico (C18:1) y linoleico (C18:2) fueron los principales productos formados en la transesterificación del aceite de palma con metanol.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Actividad catalítica del óxido de calcio en la transesterificación de trioleína y aceite de palma

Químicamente los aceites/grasas están constituidos por moléculas de triglicéridos de tres cadenas largas de ácidos grasos, que están unidas por enlaces éster a una molécula de glicerol. Estos ácidos grasos difieren en la longitud de las cadenas de carbonos, el número, la orientación y la posición de los dobles enlaces en estas cadenas [5]. En este trabajo se estudió la influencia del tamaño del triglicérido y de la presencia de saturaciones sobre la actividad del CaO en la transesterificación de trioleína y de aceite de palma con metanol.

En reacciones efectuadas con trioleína a las mejores condiciones encontradas en la transesterificación de triacetina con metanol y CaO, el rendimiento a oleato de

metilo no superó el 1% en 5 h, a diferencia del comportamiento en la reacción con triacetina donde se alcanzó conversión completa en 1 h de reacción. Hay una clara relación entre la velocidad de reacción y el tamaño del triglicérido empleado. Se presenta una disminución drástica en la velocidad de reacción a medida que las cadenas de ácidos grasos del triglicérido son más grandes. Seguramente las reacciones con moléculas de gran tamaño están restringidas por impedimentos estéricos, que son mucho menores al usar triglicéridos pequeños. Varios autores han reportado que los catalizadores sólidos básicos también activan los grupos carbonilos en compuestos que contienen estos grupos, como el benzaldehído, [6,7], y por tanto, existirían problemas relacionados con el acceso de las moléculas voluminosas a los sitios activos.

Seguidamente se evaluó la reacción a las mejores condiciones encontradas en la transesterificación de triacetina con etanol y CaO, empleando en este caso metanol. Los resultados se presentan en la Fig. 4.1.

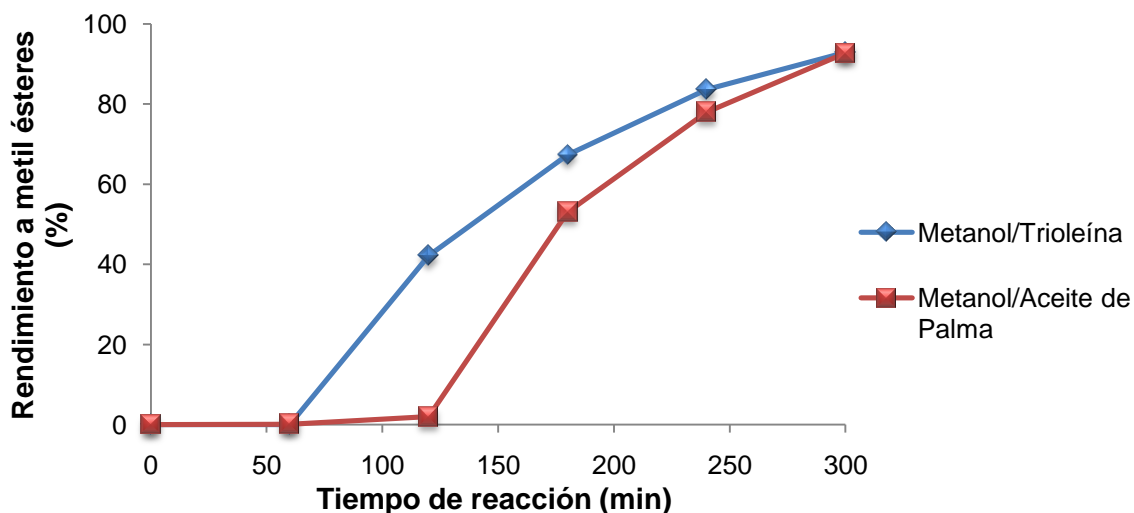


Fig. 4.1. Transesterificación de trioleína y aceite de palma a 60°C, $R_{Met/Tr}$ de 10 y 3% de CaO.

Como se observa, con triglicéridos grandes se requiere mayor temperatura para que tenga lugar la reacción en un tiempo viable. Un incremento en la temperatura favorece la formación de metil ésteres debido a que la velocidad de reacción aumenta, y a que a mayor temperatura la viscosidad del aceite disminuye, lo que contribuye a que las restricciones difusionales de los triglicéridos hacia los sitios activos sean menores y el proceso de homogenización se favorezca.

En la Fig. 4.1 se observa un incremento gradual en el rendimiento a los ésteres en ambas reacciones a partir de un tiempo de arranque o período de iniciación durante las primeras horas de reacción, donde la velocidad de reacción es muy baja. Este período es mayor para el aceite de palma que para la trioleína. Seguramente con el aceite de palma se retarda más el inicio de la reacción porque el aceite está constituido por triglicéridos de varios ácidos grasos, que compiten todos al mismo tiempo para reaccionar con el ion alcóxido y por los sitios básicos del catalizador. Además, probablemente porque alrededor del 50% del contenido del aceite de palma son triglicéridos de ácidos grasos saturados, a diferencia de la trioleína que es insaturada, factor que favorece la solubilidad. Sin embargo, a medida que avanza la reacción el rendimiento en ambos casos se va igualando hasta alcanzar un rendimiento máximo de aproximadamente 93% en 5 h de reacción.

Boocock y col. [8] plantean que el período de iniciación se debe a que al ser la mezcla de reacción triglicérido-alcohol un sistema de dos fases, la concentración de aceite en la fase de metanol es baja al inicio de la reacción, lo que acarrea limitaciones de transferencia de masa. Y que a medida que avanza la reacción, por acción de la agitación y de la temperatura, la concentración de aceite en la fase de metanol aumenta dando lugar a velocidades de reacción más altas. Zhou y col. [9] en un estudio de la inter-solubilidad de aceite de *Jatropha curcas* L., metanol, metil ésteres y glicerol, reportaron que la solubilidad del aceite en el

metanol aumenta gradualmente al incrementarse la cantidad de metil ésteres, hasta que la mezcla ternaria se convierte en una solución homogénea cuando la fracción másica de los metil ésteres aumenta a 70%.

Se evaluó el efecto de la presencia de metil ésteres en el tiempo de inicio de la reacción y en la velocidad. Los resultados se muestran en la Fig. 4.2. Se observa que la reacción que contiene ésteres desde el tiempo cero de reacción inicia antes, y en 1 h contiene mayor cantidad de metil ésteres nuevos que la reacción que sólo contiene aceite y metanol.

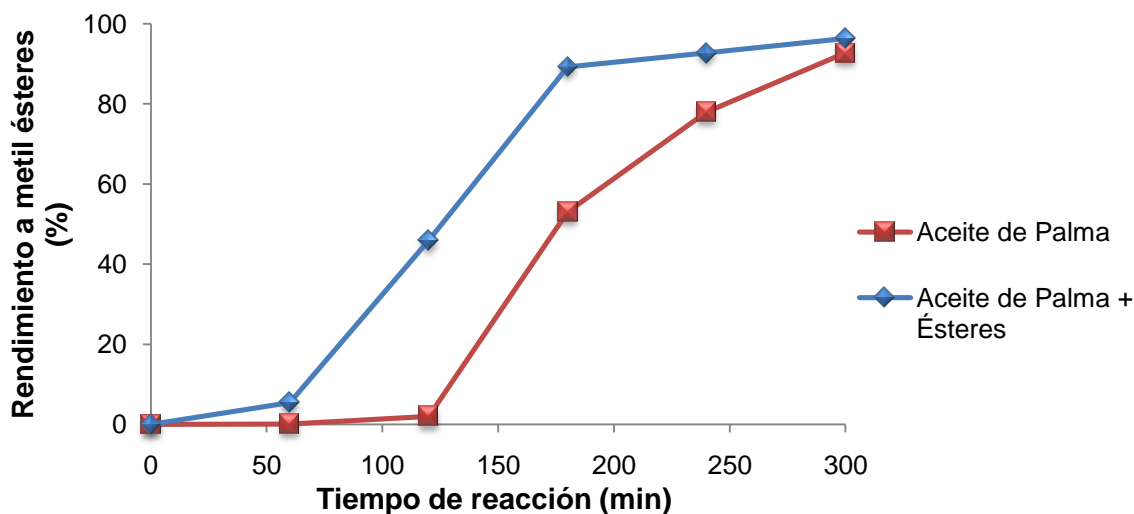


Fig. 4.2. Efecto de la presencia de metil ésteres al inicio de la reacción a 60°C, $R_{Met/Tr}$ de 10 y 3% de CaO.

4.3.2 Efecto de la adición de n-hexano como cosolvente en la transesterificación de trioleína

La difusión y la solubilidad constituyen dos de los factores más importantes en la transesterificación en sistema heterogéneo. La miscibilidad de los aceites está relacionada con la solubilidad de los glicéridos y es afectada principalmente por el grado de insaturación y por la longitud de la cadena de los ácidos grasos

constituyentes [10]. Aceites y alcoholes no son totalmente miscibles, por lo que la transesterificación toma lugar principalmente en la frontera entre las dos fases, convirtiéndose en un proceso muy lento. La mezcla reactiva debe ser agitada mecánicamente para mejorar la transferencia de masa, y así obtener mayor difusión entre el aceite y el alcohol [11]. Sin embargo, mediante agitación no se reducen de forma significativa las limitaciones difusionales.

Se estudió el efecto de la adición de n-hexano como cosolvente para incrementar la solubilidad entre los triglicéridos y el metanol. Los resultados se presentan en la Fig. 4.3.

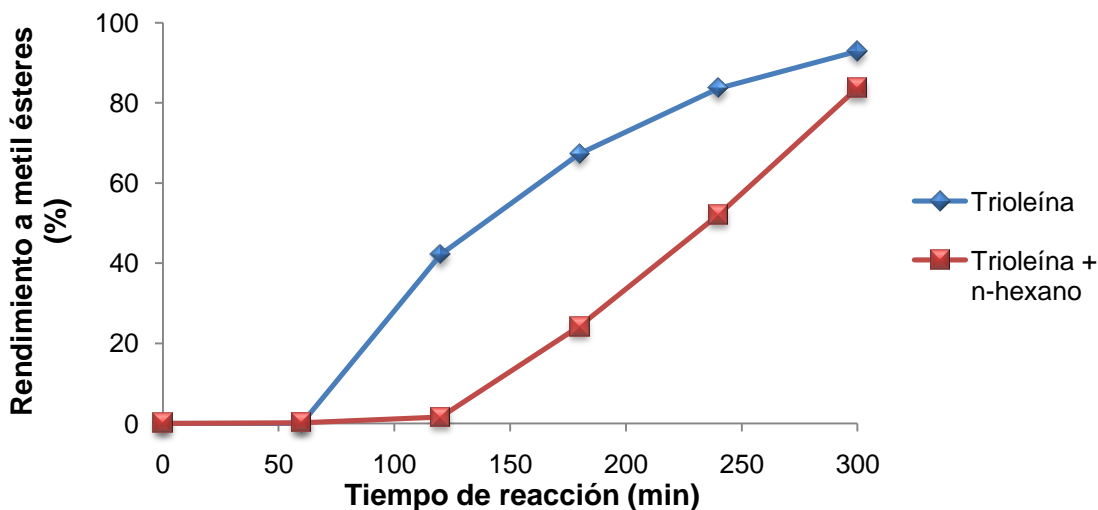


Fig. 4.3. Efecto de la adición de cosolvente en la transesterificación de trioleína en relación molar n-hexano/trioleína de 3, a 60°C, $R_{Met/Tr}$ de 10 y 3% de CaO.

Con una relación molar n-hexano/trioleína de 3 el sistema inmisible cambió a un estado de emulsión homogénea. Sin embargo, se observa que el inicio de la reacción se retrasó 1 h. Esto se puede interpretar como un efecto del incremento en la dilución de los reactivos, que ocasiona que la reacción sea más lenta cuando la concentración es menor. Algunos autores han reportado resultados de la disminución del rendimiento al adicionar cosolventes [12]. La adición de un

cosolvente puede afectar la velocidad de reacción mediante la modificación de la interacción entre los reactivos y la interacción de los reactivos con la superficie del catalizador.

Por otro lado, en la Fig. 4.3 se observa que desde el momento que inicia la reacción la pendiente de la curva de la reacción efectuada con adición de n-hexano es más pronunciada que sin cosolvente. Si se considera el tiempo de inicio igual para las dos reacciones (60 min), se evidencia que la adición de cosolvente en efecto, incrementa la velocidad de reacción al reducir los problemas de solubilidad entre los reactivos. Autores como Stavarache y col. [10] que han estudiado las limitaciones difusionales en la transesterificación de triglicéridos grandes, demostraron que mediante agitación con ultrasonido el tiempo de reacción es mucho más corto que con agitación mecánica. Plantean que este comportamiento se debe a un aumento en la transferencia de masa, que facilita el mezclado y el aumento de la superficie de contacto entre el alcohol y el aceite.

4.3.3 Efecto del aumento de la cantidad de alcohol en la transesterificación de aceite de palma

Aunque en el capítulo anterior se reportan resultados de la influencia de la relación molar alcohol/triacetina es necesario estudiar esta variable en las reacciones con triglicéridos mayores, que son notablemente inmiscibles con el metanol. En la Fig. 4.4 se presenta el rendimiento a metil ésteres en 5 h de reacción empleando relaciones molares metanol/aceite de palma de 6, 10 y 30.

Los resultados indican que para obtener el máximo rendimiento a ésteres a partir del aceite de palma se requiere una relación molar alrededor de 10. De hecho, a valores más bajos, se observa una reducción del 20% en el rendimiento, y con un aumento excesivo de la $R_{Met/Tr}$ el rendimiento a metil ésteres se vio fuertemente

afectado. En este caso, la baja concentración de aceite en el medio de reacción condujo a una velocidad de reacción lenta y un rendimiento final sólo de 21%. El mismo comportamiento ha sido reportado por otros investigadores [13,14].

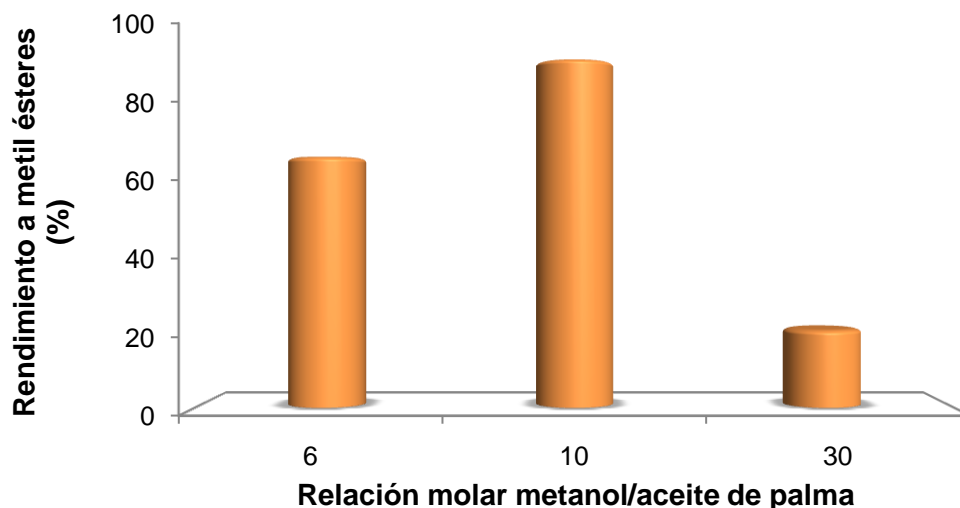


Fig. 4.4. Rendimiento a metil ésteres en 5 h de reacción variando la $R_{Met/Tr}$, a 60°C y 3% de CaO.

El aumento excesivo de la cantidad de metanol impide la separación eficiente de la glicerina de los ésteres, de manera que el rendimiento aparente de los metil ésteres disminuye debido a que parte de la glicerina puede permanecer en la fase de biodiésel. Esto se debe al hecho de que el metanol, con un grupo hidroxilo polar, puede actuar como un emulsionante [15]. Rashid y Anwar [15] reportan que en la transesterificación de aceite de colza con metanol, el rendimiento a metil ésteres empieza a disminuir de forma considerable a partir de una relación molar metanol/aceite de 12.

4.3.4 Reuso del CaO en la transesterificación de aceite de palma

En la Fig. 4.5 se presenta el rendimiento a metil ésteres a partir de aceite de palma en 5 h de reacción con CaO fresco y reutilizado. En esta reacción hay

sustancias muy viscosas (aceite de palma, glicerina, etc.) que pueden cubrir las partículas de catalizador, creando una película que limita la transferencia de masa y por tanto, dificulta el acceso a los sitios activos del catalizador. Como el catalizador fresco no posee esta película permite que la reacción tenga lugar sin obstáculos diferentes a la baja solubilidad triglicérido-alcohol. Pero a medida que avanza la reacción probablemente la acumulación de estas sustancias viscosas se hace mayor. Yan y col. [16] reportan, basados en análisis FTIR, la presencia de triglicéridos del aceite de soja adsorbidos sobre catalizadores de calcio-lantano.

Aunque el rendimiento a metil ésteres fue menor con el CaO usado que para el CaO fresco, esto no indica que se presente desactivación del catalizador, pues el CaO ha demostrado ser reutilizable en varios ciclos de reacción en la transesterificación de triacetina. Seguramente el lavado del catalizador debe ser más prolongado o con otro solvente que permita remover de forma más eficiente los ésteres de la superficie del catalizador.

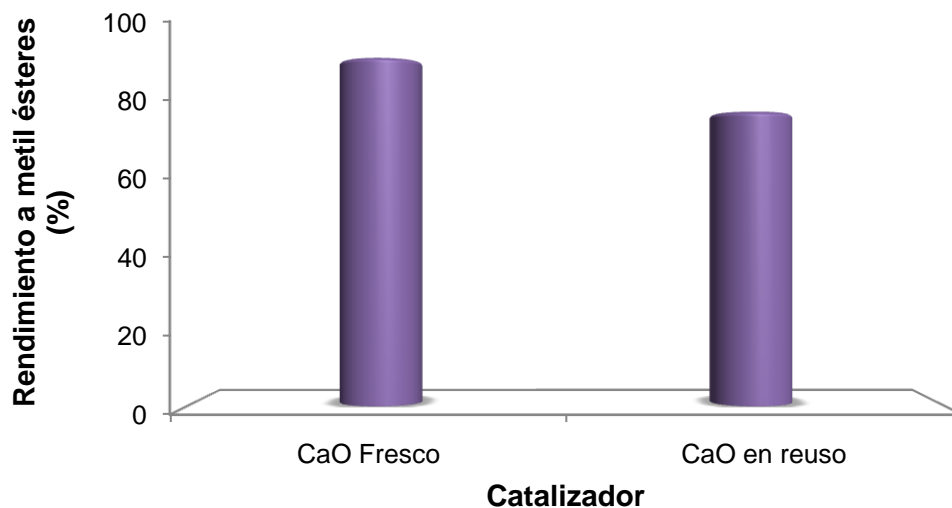


Fig. 4.5. Rendimiento a metil ésteres en 5 h de reacción con CaO fresco y CaO usado a 60°C y 3% de CaO.

4.4 CONCLUSIONES

Sin lugar a dudas el tamaño del triglicérido empleado en la transesterificación tiene un papel importante en la actividad catalítica. Al trabajar con triglicéridos grandes aumentan los impedimentos estéricos y las limitaciones difusionales que afectan en gran manera la reacción.

Por otro lado, la baja solubilidad de los aceites vegetales en el metanol crea un tiempo de inicio, donde la producción de ésteres es casi insignificante. Al adicionar n-hexano como cosolvente incrementa la velocidad de reacción al mejorar el contacto entre los reactivos. También se encontró que el aumento excesivo de la cantidad de alcohol impide que la reacción se lleve a cabo completamente.

A partir de este estudio se puede asegurar que el CaO por su bajo costo, alta disponibilidad, fortaleza básica, alta actividad y baja solubilidad en metanol, es un catalizador atractivo para la reacción de transesterificación del aceite de palma con metanol.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

1. Xie W., Peng H., Chen L., *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*, Appl. Catal. A, 300, 67-74 (2006).
2. Gryglewicz S., *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*, Bioresource Technol., 70, 249-253 (1999).
3. Ebiura T., Echizen T., Murai K., Baba T., *Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst*, Appl. Catal. A, 283, 111-116 (2005).
4. Kawashima A., Matsubara K., Honda K., *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production*, Bioresource Technol., 99, 3439-3443 (2008).
5. Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*, Renew. Sust. Energ. Rev., 10, 248-268 (2006).

6. Ono Y., *Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals*, J. Catal., 216, 406-415 (2003).
7. Ono Y., Baba T., *Selective reactions over solid base catalysts*, Catal. Today, 38, 321-337 (1997).
8. Boocock G.B., Konar S.K., Mao V., Lee C., Buligan S., *Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils*, J. Am. Oil Chem. Soc., 75, 1167-1172 (1998).
9. Zhou H., Lu H., Liang B., *Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil with methanol*, J. Chem. Eng. Data, 51, 1130-1135 (2006).
10. Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy*, Ultrason. Sonochem., 12, 367-372 (2005).
11. Wang L., Yang J., *Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol*, Fuel, 86, 328-333 (2007).
12. Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Mo X., *Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts*, Appl. Catal. A, 331, 138-148 (2007).
13. Tittabut T., Trakarnpruk W., *Metal-loaded MgAl oxides for transesterification of glyceryl tributyrate and palm oil*, Ind. Eng. Chem. Res., 47, 2176-2181 (2008).
14. Kim H., Kang B., Kim M., Park Y., Kim D., Lee J., Lee K., *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*, Catal. Today, 93-95, 315-320 (2004).
15. Rashid U., Anwar F., *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*, Fuel, 87, 265-273 (2008).
12. Yan S., Kim M., Salley S.O., Simon Ng K.Y., *Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum*, Appl. Catal. A, 360(2), 163-1701 (2009).

5. PERSPECTIVAS

A partir del análisis de los resultados obtenidos en esta investigación se plantea la necesidad de explorar diversos métodos para la síntesis de CaO, que permitan obtener un material con mejores características texturales y propiedades básicas, que tenga mayor eficiencia en la transesterificación de triglicéridos de cadena larga.

Es de gran interés profundizar en el estudio de las limitaciones difusionales que afectan en gran manera la reacción entre los aceites vegetales y los alcoholes, y a su vez, investigar alternativas de reacción que conduzcan a mejorar el contacto entre reactivos y entre reactivos-catalizador para aumentar la actividad del sistema.

El CaO se muestra como un candidato promisorio para ser empleado en la producción continua de biodiésel. Sin embargo, para implementar el proceso en continuo es necesario analizar la forma más eficiente de pelletizar este material, con el propósito de utilizarlo a nivel de planta piloto.