

**EVALUACIÓN EN CONTINUO DEL ÓXIDO DE CALCIO COMO
CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN
DEL ACEITE DE PALMA CON METANOL**

**OLGA JOHANNA ROJAS DÍAZ
JOSÉ GABRIEL LÓPEZ ORTIZ**

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

2011

**EVALUACIÓN EN CONTINUO DEL ÓXIDO DE CALCIO COMO
CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN
DEL ACEITE DE PALMA CON METANOL**

**OLGA JOHANNA ROJAS DÍAZ
JOSÉ GABRIEL LÓPEZ ORTIZ**

**Trabajo de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

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

**Codirector:
Prof. ROLANDO DE JESÚS BARRERA ZAPATA
Ingeniero Químico, Ph.D**

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

2011

DEDICATORIA

A mi madre que con su amor y ejemplo me enseñó a cumplir mis metas y que la herencia más valiosa es el conocimiento.

A mis tíos a los cuales les estoy infinitamente agradecido por el cariño y el apoyo que siempre me brindaron.

A mis amigos los cuales en las alegrías y los momentos difíciles, siempre me brindaron su compañía y me dieron fortaleza para enfrentar los retos del camino.

José Gabriel López Ortiz.

A mis padres por el apoyo que me brindan ante cada nuevo desafío.

A mi compañero de proyecto, por su esfuerzo, compromiso y dedicación al trabajo.

A mi familia y amigos por su inagotable apoyo.

Olga Johanna Rojas Díaz.

AGRADECIMENTOS

Nuestros más sinceros agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander la cual nos brindo una educación de calidad comprometida con el desarrollo científico y tecnológico del país.

Al Centro de Investigación en Catálisis por brindarnos las herramientas necesarias para el desarrollo de este proyecto y ser un eje de desarrollo de la catálisis en Colombia.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Química que nos brindaron su asesoría y sus conocimientos para la consecución de este proyecto y para nuestra formación profesional.

A la profesora Sonia Azucena Giraldo de la escuela de Ingeniería Química y directora del proyecto de grado por su compromiso, apoyo y orientación durante el desarrollo de este proyecto.

Al profesor Rolando de Jesús Barrera de la escuela de Ingeniería Química y codirector del proyecto de grado por su orientación y compromiso para lograr esta meta.

En memoria del profesor Aristóbulo Centeno un gran hombre que ha dejado un inmenso legado, pues fue maestro y guía, incentivando en nosotros el espíritu investigativo y la rigurosidad científica.

TABLA DE CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	16
1. ESTADO DEL ARTE	17
2. PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1. MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.2. MONTAJE DEL SISTEMA DE REACCIÓN EN CONTINUO	21
2.2.1. Sistema de alimentación	21
2.2.2. Sistema de calentamiento	21
2.2.3. Sistema de reacción	22
2.2.4. Método de análisis	22
2.3. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LAS CUANTIFICACIONES DE LOS PRODUCTOS	23
2.4. EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE ACTIVACIÓN	23
2.4.1. Activación <i>ex situ</i>	24
2.4.2. Activación <i>in situ</i>	24
2.5. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN CONTINUO.	24
2.6. EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE UN COSOLVENTE	25
3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	26
3.1. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LAS CUANTIFICACIONES DE LOS PRODUCTOS	26
3.2. EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE ACTIVACIÓN	27
3.2.1 Efecto de la forma y tiempo de activación	27
3.2.1 Efecto del flujo de activación.	29
3.3. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN CONTINUO.	30

3.4 EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE UN COSOLVENTE.....	31
4. CONCLUSIONES.....	33
5. RECOMENDACIONES	34
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de reacción de transesterificación en fase heterogénea de un triglicérido con metanol.	18
Figura 2. Metodología general.	20
Figura 3. Partes constitutivas del sistema de evaluación de catalizadores.	21
Figura 4. Determinación del efecto del error acumulado sobre el rendimiento a metil ésteres con 25,27 g de catalizador activado <i>in situ</i> por 2 h, $T_{rxn}=60^{\circ}C$ y $Q_{rxn}=0,5$ ml/min.	27
Figura 5. Efecto de la forma de activación, a una $T_{rxn}=60^{\circ}C$, un $Q_{rxn}=0,5$ ml/min y un $W_{cata}=25,27$ g.	28
Figura 6. Efecto de flujos de activación de 3 y 0,5 ml/min respectivamente.	29
Figura 7. Efecto de la velocidad espacial sobre el rendimiento a metilésteres para cada volumen de catalizador.	30
Figura 8. Efecto de la adición de cosolventes sobre el rendimiento a metilésteres. Con activación de 16 h <i>ex situ</i> , $T_{rxn}=60^{\circ}C$, un $F_{rxn}=0,5$ ml/min y un $W_{cata}=25,27$ g.	31

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Parámetros de dispersión basados en el modelo estadístico Z-Score. ...	26
--	----

TABLA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A.....	39
ANEXO B.....	40
ANEXO C.....	42
ANEXO D.....	43
ANEXO E.....	44
ANEXO F.....	44
ANEXO G	45

RESUMEN

TITULO: Evaluación en continuo del óxido de calcio como catalizador para la reacción de transesterificación del aceite de palma con metanol. ¹

AUTORES: Olga Johanna Rojas Díaz, José Gabriel López Ortiz. ²

PALABRAS CLAVE: Reactor Continuo, biodiésel, aceite de palma, oxido de calcio, activación y cosolvente.

DESCRIPCIÓN

En los últimos años la industria de los biocombustibles; entre ellos el biodiésel, ha presentado importantes desarrollos, debido a la demanda energética mundial y a la búsqueda de combustibles amigables con el medio ambiente. Un avance tecnológico en este campo son los catalizadores sólidos heterogéneos, entre los cuales se destaca el oxido de calcio. Considerando, que los procesos en continuo son más utilizados en la industria para la obtención de productos de alta demanda, se efectuó la búsqueda de un sistema en continuo para la reacción de transesterificación de aceite de palma, utilizando como catalizador CaO, para lo cual se realizó el montaje y puesta en marcha de un reactor de lecho empacado y flujo continuo, a nivel de laboratorio.

Se realizaron pruebas de activación de forma in situ y ex situ. Es necesario a las condiciones estudiadas un tiempo de 16 h de forma ex situ y de forma in situ tiempos mayores, para que el catalizador se encuentre completamente activado.

Se analizó las condiciones de reacción como la velocidad espacial, con el fin de determinar la zona alejada de efectos difusionales. Se encontró que al trabajar con una velocidad espacial 0,06 y 0,10 min⁻¹, no existen efectos debidos a la difusión externa. Además se exploró la adición de cosolventes como el terbutanol y el acetato de etilo, con el cual se obtuvo el mejor rendimiento a metilésteres, el cual fue de 35%.

¹ Proyecto de grado ² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Directora Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte. Codirector: Prof. Rolando De Jesús Barrera Zapata.

ABSTRACT

TITLE: Continuous evaluation of calcium oxide as a catalyst for the transesterification reaction of palm oil with methanol.³

AUTORES: Olga Johanna Rojas Díaz, José Gabriel López Ortiz.⁴

KEY WORDS: Continuous reactor, biodiesel, palm oil, calcium oxide, activation and cosolvent.

DESCRIPTION

In recent years the biofuels industry, including biodiesel, it has introduced significant developments due to global energy demand and fuel the search for environmentally-friendly. A technological advance in this area is solid heterogeneous catalysts, among which stands for calcium oxide. Considering that continuous processes are used in industry to obtain high-demand products, for which purpose in search of a continuous system for the transesterification reaction of palm oil, using CaO, catalyst was carried out installation and commissioning of a packed bed reactor and continuous flow, to laboratory scale.

Activation tests were performed so in situ and ex situ. It is necessary for the conditions studied a time of 16 h of an ex situ and in situ in a longer time, for the catalyst is fully activated.

the reaction conditions were analyze such as space velocity, in order to determine the diffusional effects area away. It was found that when working with a space velocity 0.06 and 0.10 min⁻¹, there are not effects due to external diffusion. Furthermore, the addition of cosolvents was explored as terbutanol and ethyl acetate, with which it had the best performance to methyl esters, it was 35%.

³ Project of degree⁴ Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte. Codirector: Prof. Rolando De Jesús Barrera Zapata.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria de los biocombustibles; entre ellos el biodiésel, ha presentado importantes desarrollos, debido a la demanda energética mundial y a la búsqueda de combustibles amigables con el medio ambiente. Según la Federación Nacional De Biocombustibles, en Colombia se produjeron en el 2010, 337.713 toneladas de biodiesel [1], esto para suplir la demanda generada por la puesta en vigencia de la Ley 939 de 2004 [2]. Actualmente en nuestro país, se comercializan mezclas B10, es decir, que contienen diesel convencional con un 10% de biodiesel; se espera que este porcentaje siga creciendo en los próximos años.

Un avance tecnológico en este campo es la utilización de catalizadores sólidos, entre los cuales se destaca el óxido de calcio. Teniendo en cuenta, que los procesos en continuo son más utilizados en la industria para la obtención de productos de alta demanda como es el caso del biodiésel y que la transesterificación de triglicéridos utilizando óxido de calcio ha sido principalmente estudiada en sistemas por lotes o discontinuos, se plateó este trabajo de investigación, en el cual se explora el efecto de diferentes parámetros en este tipo de sistemas, como el efecto de la activación del catalizador, las condiciones de reacción y la consecuencia de agregar diferentes cosolventes. Para el desarrollo de este trabajo se emplearon herramientas propias de la ingeniería química como el diseño de reactores, el análisis estadístico y la simulación computacional de propiedades fisicoquímicas.

1. ESTADO DEL ARTE

El biodiésel es una mezcla de ésteres principalmente metílicos o etílicos, producidos a partir de recursos renovables como los aceites vegetales o grasas animales. En la industria estos ésteres se producen principalmente por medio de la reacción de transesterificación en fase homogénea, utilizando catalizadores de naturaleza básica, en sistemas discontinuos [3-4]. A pesar que estos métodos permiten alcanzar altos rendimientos, el catalizador se debe neutralizar una vez terminada la reacción, lo cual adiciona etapas en el proceso y aumenta la generación de efluentes, como aguas residuales y glicerina de baja calidad, impactando negativamente el medio ambiente e incrementando los costos de producción [5]. Alternativamente, para dar solución a estos problemas, han sido ampliamente estudiados los catalizadores básicos heterogéneos, los cuales al estar en una fase diferente a los reactivos, permiten que sean fácilmente separados de la mezcla de reacción [6-11].

En este campo Kouzu y col, trabajaron en la transesterificación de aceite de soja con metanol en un sistema discontinuo, utilizando como catalizadores diferentes sólidos básicos como el MgO, CaO, SrO, BaO y encontraron que el CaO, presenta la mayor actividad catalítica, con un rendimiento del 90% [12-13].

Becerra y col, trabajaron con moléculas modelo de triglicéridos y aceite de palma, señalando que el CaO tiene una alta fortaleza básica y después de realizar reusos sucesivos, no muestra una disminución en su actividad [14].

En otros trabajos como los de Kawashima y col, observaron que haciendo una activación previa con metanol, se aceleraba la reacción de transesterificación. Un análisis de la superficie del catalizador mostró que sobre ella se formó metóxido de calcio $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ [15]. Para explicar este comportamiento Granados y col propusieron el mecanismo de reacción que se presenta en la Figura 1 [16]:

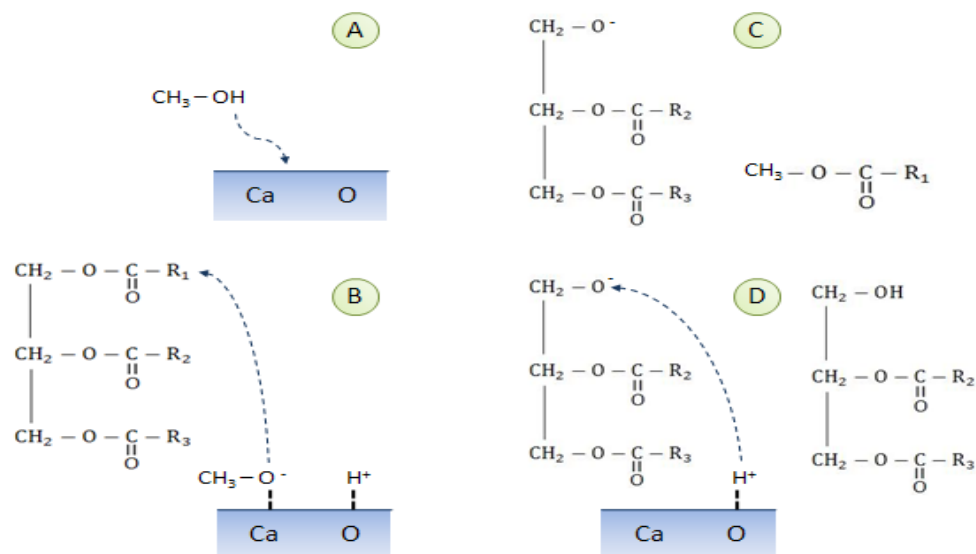


Figura 1. Mecanismo de reacción de transesterificación en fase heterogénea de un triglicérido con metanol.

Inicialmente, el metanol se adsorbe sobre la superficie del CaO (A), después el grupo metóxido efectúa un ataque nucleofílico sobre el grupo carbonilo del triglicérido (B), del cual se forma un metiléster y un anión de diglicérido (C), después el ión hidrón forma un grupo hidroxilo con el glicérido (D). El ciclo catalítico se repite hasta que se produce 3 moléculas de metilésteres y una de glicerol.

Por tratarse de sistemas heterogéneos en los cuales se tiene la interacción de una fase líquida y un sólido (metanol- CaO), además de la interacción entre dos fases líquidas inmiscibles (metanol-aceite), existen efectos debidos a la difusión entre fases. Al estudiar el equilibrio líquido-líquido del metanol con el aceite de palma, se encontró que a una temperatura de 40°C , la miscibilidad era apenas del 1,13% [17]. Es por esta razón que algunas investigaciones, han propuesto agregar a la mezcla un cosolvente, con el fin de aumentar la solubilidad entre las fases

liquidas. Entre los cosolventes utilizados están el terbutanol, el dimetil éter, isopropil éter, el tetrahidrofurano, el hexano y el tolueno [18-20].

Gómez, decidió evaluar algunas condiciones de la transesterificación de aceite de palma con metanol, en un sistema discontinuo, como fueron la activación con metanol, las condiciones de reacción y la adición de un cosolvente (terbutanol). De este trabajo se concluyó que la activación aumenta el número de sitios básicos, a causa de la formación del ión metóxido y la temperatura de reacción más favorable fue de 60°C [21].

Por tratarse de un producto que maneja altos volúmenes de producción, la siguiente etapa en las investigaciones en esta área, debe ser llevar estos procesos a sistemas en continuo. Son pocos los trabajos que se han realizado al respecto y la mayoría de ellos emplean reactores de lecho fijo con enzimas soportadas [22-25].

Hsieh y col, estudiaron la producción en continuo de biodiesel, con diferentes aceites, en un reactor de lecho empacado, utilizando como catalizador digliceróxido de calcio sobre carbonato de calcio. En este estudio a una relación de 30:1 metanol-aceite de soya, obtuvieron un rendimiento de 58,6%, para un tiempo de residencia de 33,6 min [26]. A partir del trabajo anterior Xiao y col, utilizando como catalizador un sólido básico (Ca-Mg-Al soportados sobre hidrotalcitas), en un reactor integral de lecho empacado, utilizando como cosolvente isopropileter, plantearon un modelo cinético intrínseco para la reacción de transesterificación de aceite de palma con metanol. Por medio del modelo cinético planteado, se estimó que la energía de activación es de 111,6 kJ/mol [27].

A partir de las investigaciones antes mencionadas, quedó en evidencia la necesidad de realizarel montaje y puesta en marcha de un reactor en continuo a

escala de laboratorio, que permitiera explorar el comportamiento de la reacción de transesterificación de aceite de palma, catalizada con CaO activado con metanol.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se siguió durante la investigación, como se muestra en la Figura 2:

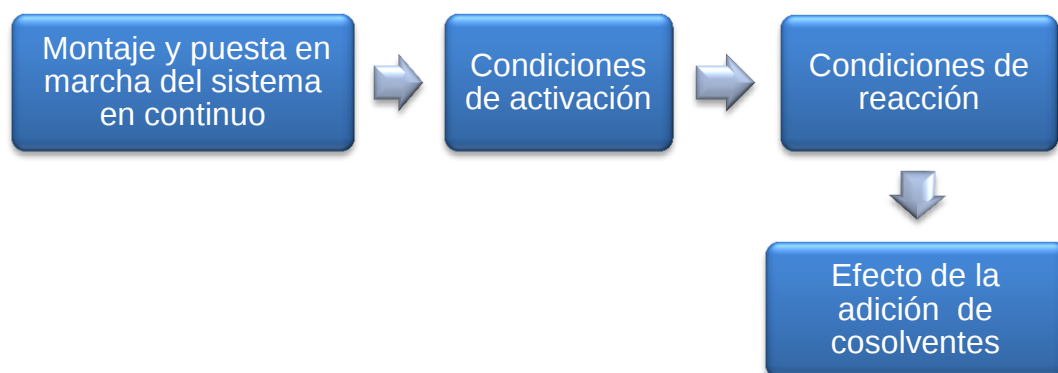


Figura 2. Metodología general.

2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Para las reacciones se empleó aceite de palma refinado suministrado por Saceites S.A.S (ver anexo A) y metanol (> 99,9%, Merck). El catalizador utilizado fue óxido de calcio (>97%, Merck) con diámetro de partícula entre ~3-20 mm, el cual fue triturado hasta obtener diámetro de partícula entre ~1,18-0,60 mm.

Algunas de las condiciones empleadas para las reacciones, como la relación molar metanol/aceite de palma 10:1, la temperatura de activación (T_{act}) ~25°C y la temperatura de reacción (T_{rxn}) 60°C, fueron tomadas de estudios previos [22].

2.2. MONTAJE DEL SISTEMA DE REACCIÓN EN CONTINUO

En esta sección, se describen las bases para el montaje del reactor en continuo a escala de laboratorio, para lo cual se tuvieron en cuenta las partes constitutivas de un sistema de evaluación de catalizadores como se muestra en la Figura 3:



Figura 3.Partes constitutivas del sistema de evaluación de catalizadores.

2.2.1. Sistema de alimentación

Para el sistema de alimentación se utilizó un balón de tres bocas (1000 ml), con sistema de condensación, control de temperatura y agitación magnética. Los reactivos fueron alimentados con una bomba peristáltica adaptada para manipular flujos volumétricos entre 0,3 ml/min y 3 ml/min.

2.2.2. Sistema de calentamiento

El calentamiento se efectuó en dos etapas, una etapa de precalentamiento de los reactivos antes de entrar al reactor, mediante un baño térmico, empleando como fuente de calor una plancha y una segunda etapa que garantiza en la operación del reactor de forma isotérmica, para lo cual se utilizó un horno vertical adaptado para trabajar a temperaturas moderadas (25-100°C), con un recubrimiento térmico

de cerámica, de diámetro interno 5 cm y longitud 27 cm. El sistema de control de temperatura, consta de un controlador tipo PID, con posibilidades de ajuste expandido (988, Watlow) y un indicador conectado a una termocupla tipo J, dentro de termopozo sumergido en el lecho catalítico. Con el sistema la temperatura del lecho se controló con una precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

2.2.3. Sistema de reacción

La reacción se realizó en una columna de vidrio, como reactor empacado y a flujo continuo. Las dimensiones del reactor, para una capacidad de 80 ml (diámetro interno de 1,7 cm con 35 cm de longitud), se definieron teniendo en cuenta que el diámetro del reactor y la longitud fueran, 10 y 50 veces mayores que el diámetro de partícula, respectivamente; estos parámetros se recomiendan para evitar fenómenos dedispersión, de concentración en dirección radial y de temperatura en dirección axial [28].

El procedimiento para la toma de muestras fue el siguiente: se tomaron ~0,5 ml de muestra a la salida del reactor, en diferentes intervalos de tiempo durante 5 h que es el tiempo en el cual se llega al estado estacionario.

2.2.4. Método de análisis

Para la cuantificación se utilizó un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con una columna capilar HP-INNOWAX, con una longitud de 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm . El equipo emplea un detector tipo FID a una temperatura de 255°C y un puerto de inyección Split/Splitless a una temperatura de 260°C . La programación

de las rampas de temperatura del horno fueron la siguiente: 90°C durante 4 min, posteriormente una rampa de 50°C/min hasta 220°C durante 4 min, finalmente una rampa de 10°C/min hasta 230°C durante 9 min. Para el análisis fueron tomados 20 µl de muestra, los cuales se diluyeron en 800 µl de n-heptano (>99,4%, J.T.Baker), después se agregó el 2% en peso de n-dodecano (>99% Merck) como estándar interno y se inyectaron 2 µl. Los resultados fueron expresados mediante el porcentaje de rendimiento a metilésteres a partir de aceite de palma empleando la ecuación (1):

$$\text{Rendimiento [\%]} = \frac{\text{Metilésteres [g]}}{\text{Aceite de palma [g]}} * 100 \quad (1)$$

2.3. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LAS CUANTIFICACIONES DE LOS PRODUCTOS

Con el objetivo de tener concordancia y validez en los resultados se midió la influencia del error acumulado tanto en la parte experimental como en el análisis de las muestras con la siguiente metodología: se replicó 3 veces una reacción estándar, empleando las mismas condiciones, y se analizaron los parámetros de dispersión por medio del modelo estadístico *Z-Score*. Las condiciones de la reacción estándar fueron 25,27 g de CaO, activado de forma *in situ*, con un flujo de metanol de 0,5 ml/min durante 2 h y la reacción se llevo a cabo con un flujo de reactivos (Q_{rxn}) 0,5 ml/min.

2.4. EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE ACTIVACIÓN

Se sabe que una de las fases activas es el metóxido de calcio, por lo cual se hizo necesario establecer las condiciones de activación tanto de forma *ex situ*, como *in situ*, para el sistema propuesto.

2.4.1. Activación *ex situ*

En un balón se colocaron 25,27 g de CaO con 50 ml de metanol, a temperatura ambiente (25- 28°C), agitado a 120 rpm empleando un *shaker* (Heidolph), se dejó en contacto por 2, 16 y 60 h. A continuación se procede a empacar el reactor y a realizar la reacción.

2.4.2. Activación *in situ*

Se empacó el reactor con 25,27 g de CaO, a continuación se recirculó un flujo de metanol y posteriormente se realizó la reacción de transesterificación con un flujo de 0,5 ml/min. En esta prueba se evaluaron la influencia del tiempo y del flujo de activación. Para analizar la primera variable se establecieron tiempos de activación de 2 y 16 h a un flujo de 0,5 ml/min. Para analizar la segunda variable se cambió el flujo del mejor tiempo de activación a 3 ml/min y se comparó con el resultado anterior.

2.5. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN CONTINUO.

Para realizar la evaluación catalítica es necesario utilizar condiciones que minimicen los efectos de difusión másica. Por esta razón se determinó el efecto de la velocidad espacial con el propósito de determinar la ocurrencia de efectos difusionales externos, utilizando la metodología propuesta por Le Page [29]. La velocidad espacial se definió como una relación entre volumen del lecho catalítico por el flujo volumétrico. Para la prueba se realizaron dos series de datos. En la primera serie se tomó un volumen de lecho catalítico de 29,50 ml y tres velocidades espaciales de 0,06 0,08 y 0,10 min^{-1} . Para la segunda serie se modificó el volumen de lecho catalítico en una quinta parte menor al anterior, el cual fue de 5,90 ml. a continuación se graficó el rendimiento contra el tiempo de contacto, definido como el inverso de la velocidad espacial.

2.6. EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE UN COSOLVENTE

Debido a la poca miscibilidad entre el metanol y el aceite, considerando el mecanismo propuesto para la reacción (Figura 1), es de esperar que la adición de un cosolvente que favorezca el contacto entre las fases aumente los rendimientos de la reacción. En este trabajo se evaluó el efecto de la adición de terbutanol [20-21] y acetato de etilo. Los cosolventes se eligieron por su polaridad, proticidad y constante dieléctrica. Para encontrar la relación molar a la cual la mezcla de reacción forma una sola fase se determinó el equilibrio líquido-líquido de las mezclas por medio del simulador *Aspen plus 11.1*. La relación molar utilizada para aceite-terbutanol fue de 9 y para el aceite-acetato de etilo la relación molar fue de 4,7. La activación se realizó de forma *ex situ* durante 16 h y la reacciones se realizaron a un flujo de 0,5 ml/min.

3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LAS CUANTIFICACIONES DE LOS PRODUCTOS

En la figura 4 se presenta los resultados de la prueba para determinar el intervalo de confianza. Con estos datos se determinaron como se presentan en la Tabla 1, el promedio la desviación estándar, la desviación estándar promedio y el intervalo de confianza, el cual se calculó empleando la ecuación 2.

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (2)$$

Dónde: x Estadístico calculado $\left[x = \frac{100 - \text{nivel de confianza}}{100} \right]$

μ Tamaño de la muestra

σ Desviación estándar

Tabla 1. Parámetros de dispersión basados en el modelo estadístico Z-Score.

Promedio de los % de rendimiento a metilésteres	4,76
Desviación estándar	0,43
Desviación promedio	0,30
Nivel de confianza	95%
Intervalo de confianza	+/- 0,49

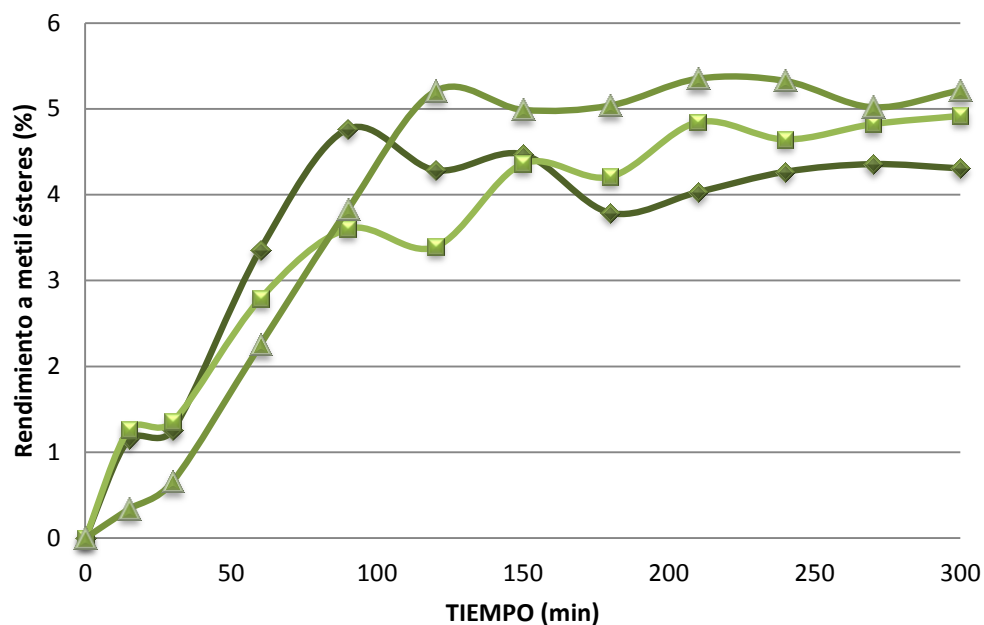


Figura 4. Determinación del efecto del error acumulado sobre el rendimiento a metilésteres con 25,27 g de catalizador activado *in situ* por 2 h, $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ y $Q_{rxn} = 0,5 \text{ ml/min}$. —◆— Prueba 1. —■— Prueba 2. —▲— Prueba 3.

Debido al error sistemático se debe tener en cuenta la variabilidad del muestreo. Para este caso la dispersión de los valores de rendimiento es de 0,43 con respecto a la media, por lo cual se tiene un intervalo de confianza aceptable de $\pm 0,49$ lo que indica que los experimentos realizados en el sistema son confiables y los resultados son válidos y reproducibles.

3.2. EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE ACTIVACIÓN

3.2.1 Efecto de la forma y tiempo de activación

En la Figura 5 se presenta el efecto de la forma y tiempo de activación. Se observa que tanto para la activación *in situ*, como *ex situ*, a un tiempo de 2 h, el

catalizador aparentemente no se encuentra suficientemente activado. Posiblemente la agitación en el caso de la activación *ex situ* no es adecuada. No se usaron velocidades mayores de agitación a 120 rpm, ya que esto alteraba el diámetro de partícula por la frecuencia y la magnitud de las colisiones. De allí la diferencia con la literatura [15] donde a 1,5 h de activación y una agitación de 700 rpm en un reactor discontinuo, se reportaba la activación completa del catalizador.

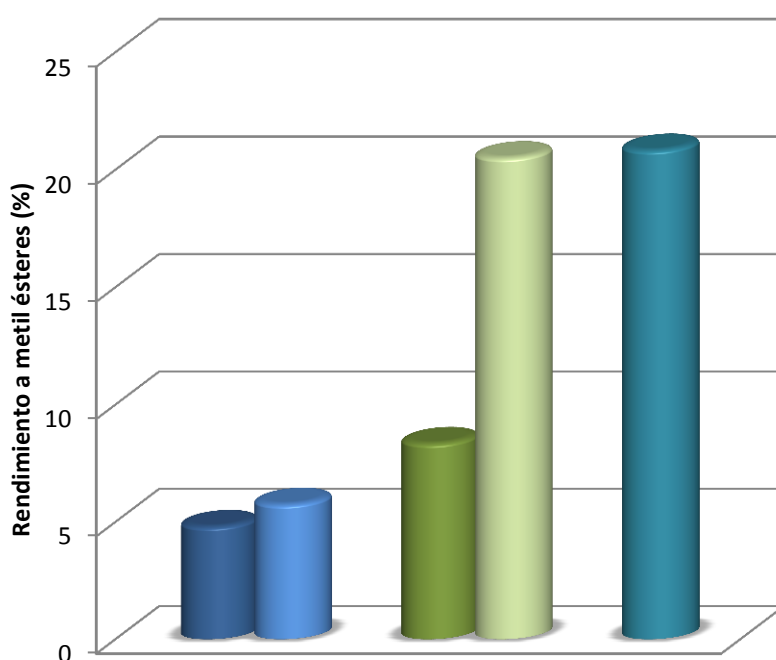


Figura 5. Efecto de la forma de activación, a una $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$, un $Q_{rxn}=0,5\text{ ml/min}$ y un $W_{cata}=25,27\text{g}$. ■ Activación *in situ* 2 h. ■ Activación *ex situ* 2 h. ■ Activación *in situ* 16 h ■ Activación *ex situ* 16 h. ■ Activación *ex situ* 60 h.

En el caso de la activación *ex situ* de 16 h se observa una diferencia notable con la activación *in situ* a ese mismo tiempo. Esta diferencia seguramente se debe a que en la activación *in situ* no existe un contacto apropiado entre el metanol y la

superficie del catalizador, por lo cual serían necesarios tiempos mayores de activación, a los propuestos en este trabajo.

3.2.1 Efecto del flujo de activación.

En la Figura 6 se observa el efecto del aumento del flujo de activación. Aunque se esperaba que al aumentar el flujo aumentara el rendimiento, dado que disminuye el grosor de la capa límite, lo que permite un mejor contacto entre el alcohol y el catalizador, se encontró que cuando se aumenta el flujo de activación se disminuye el rendimiento. Este hecho se puede atribuir a que el catalizador y el metanol necesitan tiempos de contacto prolongados para que se dé la formación del ión metóxido.

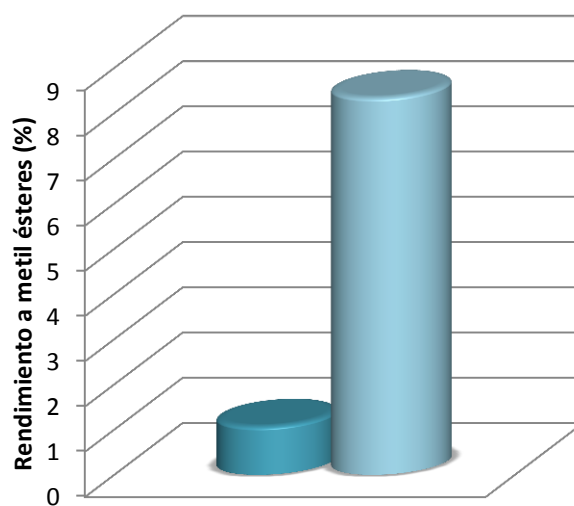


Figura 6. Efecto de flujos de activación de 3 y 0,5 ml/min respectivamente. ■ Flujo de activación 3 ml/min. ■ Flujo de activación 0,5 ml/min.

3.3. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN EN CONTINUO.

En la Figura 7 se muestra el efecto de la velocidad espacial sobre el rendimiento a metilésteres. Se observan dos regiones, en la primera las curvas se superponen en esta zona no se presentan problemas difusionales externos. En la segunda zona hay diferencias entre los valores de rendimiento lo cual indica que hay problemas difusionales externos, estas limitaciones difusionales deben evitarse al máximo por qué no permiten tener datos precisos de la cinética química. Según los resultados de la Figura 7, para realizar estudios cinéticos en este sistema se debería usar un rango de velocidades espaciales entre 0,08 y 0,10 min⁻¹.

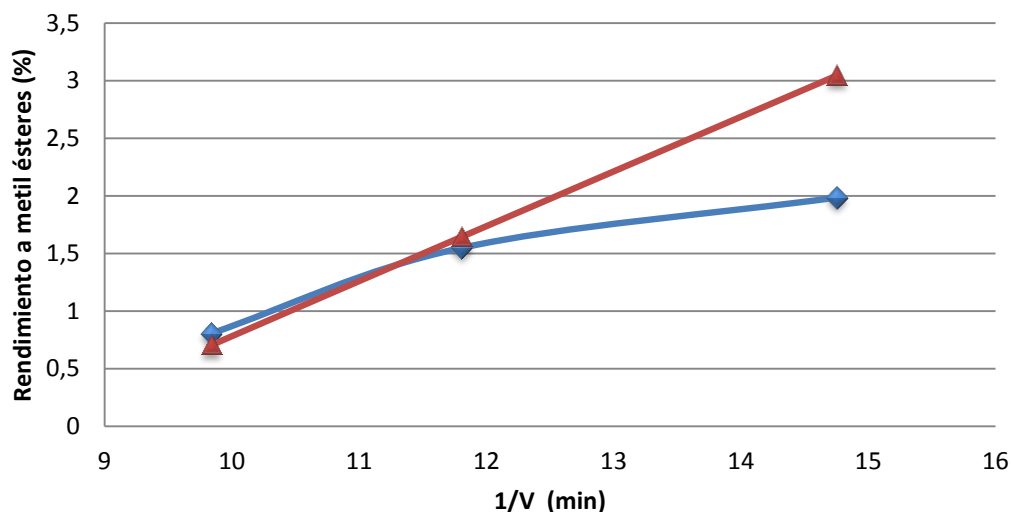


Figura 7. Efecto de la velocidad espacial sobre el rendimiento a metilésteres para cada volumen de catalizador. —◆— 29.50 g. —▲— 5.90 g. Con activación *ex-situ* de 16 h.

3.4 EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE UN COSOLVENTE

Debido a que el alcohol y el aceite son poco miscibles, un factor importante es la transferencia de masa entre las fases, es por esto que al utilizar un cosolvente adecuado se podría eliminar esta barrera para la transferencia y se incrementaría los rendimientos de la reacción. En la Figura 8 se observa el efecto de agregar como cosolvente acetato de etilo con una relación molar de 4,71 y ter-butanol con una relación molar de 9 respecto al aceite.

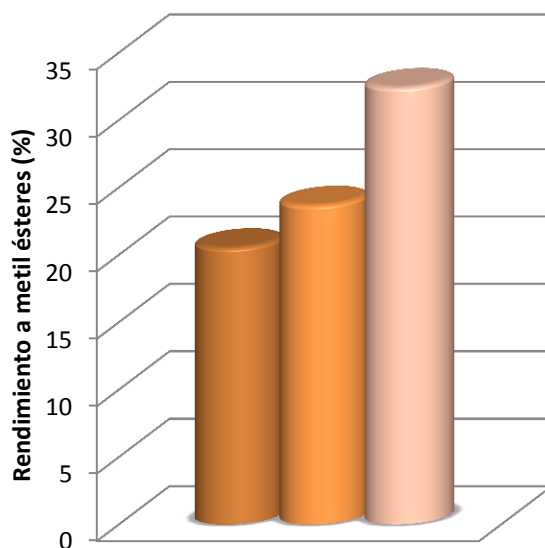


Figura 8. Efecto de la adición de cosolventes sobre el rendimiento a metilésteres. Con activación de 16 h *ex situ*, $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$, un $F_{rxn}=0,5\text{ ml/min}$ y un $W_{cata}=25,27\text{g}$.
■ Sin cosolvente, ■ con Terbutanol y ■ con acetato de etilo.

En la figura se puede observar que efectivamente se presenta un aumento en el rendimiento debido a la adición de un cosolvente. Algunos autores [19] han reportado resultados de disminución del rendimiento al adicionar cosolventes en

sistemas por lotes. Esto se debe a que en estos sistemas la agitación mecánica es suficiente para que exista un contacto adecuado entre las fases, y adicionar un cosolvente ocasiona una dilución de los reactivos lo que modifica la interacción entre estos y la superficie del catalizador afectando la velocidad de reacción. Por el contrario en el sistema empleado, el cosolvente permite que las fases no se separen dentro del reactor, lo que favorece la interacción de los reactivos con el catalizador.

Comparando los rendimientos al utilizar terbutanol y acetato de etilo como cosolventes, es posible observar que es mejor utilizar acetato de etilo. Este hecho se puede explicar al comparar la constante dieléctrica de los cosolventes usados comúnmente en la literatura [18-20] y los empleados en este trabajo, se propone que los solventes que permiten una adecuada interacción electroestática entre los componentes de este sistema se encuentran en un rango entre 3,5 y 8 (ver anexo F).

En concordancia con los resultados obtenidos para el acetato de etilo, otros investigadores como Becerra y col, también encontraron que al adicionar ésteres a la mezcla reaccionante en el tiempo de inicio de la reacción, se favorecía el rendimiento [14]. Adicionalmente requiere menos cantidad para lograr una sola fase según los datos del equilibrio liquido-liquido obtenidos por el software, comparado con la cantidad que se necesitó de terbutanol.

4. CONCLUSIONES

A partir de este estudio exploratorio se puede afirmar que el equipo a escala de laboratorio, diseñado, montado y puesto en marcha, cuenta con sistemas de alimentación, reacción y análisis adecuados, lo que permite estudiar en continuo, con un alto nivel de confianza, la reacción de transesterificación de aceite de palma con metanol catalizada por CaO activado.

Debido a la baja solubilidad de los aceites vegetales en el metanol, en este tipo de sistemas es necesario el uso de un cosolvente. Se puede afirmar que el acetato de etilo es un buen cosolvente para el sistema aceite de palma-metanol pues permite eliminar las limitaciones de transferencia entre las fases.

5. RECOMENDACIONES

Mejorar el diseño del reactor para que permita unas mejores condiciones de contacto entre el catalizador y los reactivos como por ejemplo aumentar el área superficial soportando el catalizador ó el empleó de un lecho fluidizado.

Estudiar diferentes formas para activar el catalizador de forma *in situ* que permita optimizar los tiempos de contacto entre el metanol y el catalizador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fedebiocombustibles, "Cifras informativas del sector biocombustibles-Biodiesel de palma de aceite," *Boletín Fedebiocombustibles*, 2011.
- [2] Colombia, "Ley 939 " *Boletín Oficial del Estado, del Estatuto Tributario*, 2004.
- [3] M. Balat and H. Balat, "Progress in biodiesel processing," *Applied Energy*, vol. 87, pp. 1815-1835, 2010.
- [4] L. C. Meher, *et al.*, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, pp. 248-268, 2006.
- [5] K.-i. Suehara, *et al.*, "Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 100, pp. 437-442, 2005.
- [6] D. Camacho and N. Marín, "Modificación de γ -Al₂O₃ con metales alcalinos y su evaluación en reacciones de transesterificación," *Tesis (ingeniero químico) - UIS. Escuela de ingeniería química*, 2008.
- [7] T. Flórez and R. Ramírez, "Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su evaluación en la producción de esteres etílicos," *Tesis (ingeniera química) - UIS. Escuela de ingeniería química*, 2009.
- [8] C. S. MacLeod, *et al.*, "Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production," *Chemical Engineering Journal*, vol. 135, pp. 63-70, 2008.

- [9] M. Becerra, *et al.*, "Búsqueda de catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiesel," *Información Tecnológica* vol. 21 N° 4 pp. 57-66, 2010.
- [10] A. Albis, *et al.*, "Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea " *Ingeniería e investigación, Universidad Nacional de Colombia* vol. 25, numero 002, pp. 71-77, 2005.
- [11] P.-L. Boey, *et al.*, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, pp. 15-22, 2011.
- [12] M. Kouzu, *et al.*, "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production," *Fuel*, vol. 87, pp. 2798-2806, 2008.
- [13] M. Kouzu, *et al.*, "Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol," *Applied Catalysis A: General*, vol. 334, pp. 357-365, 2008.
- [14] Becerra M., *et al.*, "Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* vol. N.º 57 pp. 7-13, 2011.
- [15] A. Kawashima, *et al.*, "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 696-700, 2009.
- [16] M. L. Granados, *et al.*, "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 73, pp. 317-326, 2007.
- [17] A. J. Calderón Vergara, *et al.*, "Equilibrio líquido-líquido de los sistemas aceite de palma-metanol-biodiesel y biodiesel-metanol-glicerina," *Tesis (ingeniero químico) - UIS. Escuela de ingeniería química*, 2009.
- [18] G. Guan, *et al.*, "Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 146, pp. 302-306, 2009.

- [19] Y. Liu, *et al.*, "Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 331, pp. 138-148, 2007.
- [20] D. Royon, *et al.*, "Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 648-653, 2007.
- [21] L. M. Gómez, "Evaluación del oxido de calcio en la transesterificación del aceite de palma," *Tesis (ingeniera química) - UIS. Escuela de ingeniería química*, 2011.
- [22] M. Hajar, *et al.*, "Solvent-free methanolysis of canola oil in a packed-bed reactor with use of Novozym 435 plus loofa," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 45, pp. 188-194, 2009.
- [23] S. F. A. Halim, *et al.*, "Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: Optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 710-716, 2009.
- [24] S. Hama, *et al.*, "Biodiesel-fuel production in a packed-bed reactor using lipase-producing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 34, pp. 273-278, 2007.
- [25] X. Wang, *et al.*, "Biodiesel production in packed-bed reactors using lipase–nanoparticle biocomposite," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 6352-6355, 2011.
- [26] L.-S. Hsieh, *et al.*, "Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell–core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, pp. 250-256, 2010.
- [27] Y. Xiao, *et al.*, "Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor," *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 5829–5833, 2010.

- [28] C. Perego and S. Peratello, "Experimental methods in catalytic kinetics," *Catalysis Today*, vol. 52, pp. 133-145, 1999.
- [29] J. F. Le Page, "Applied Heterogeneous Catalysis," *Edit. Technip*, p. 42, 1987.

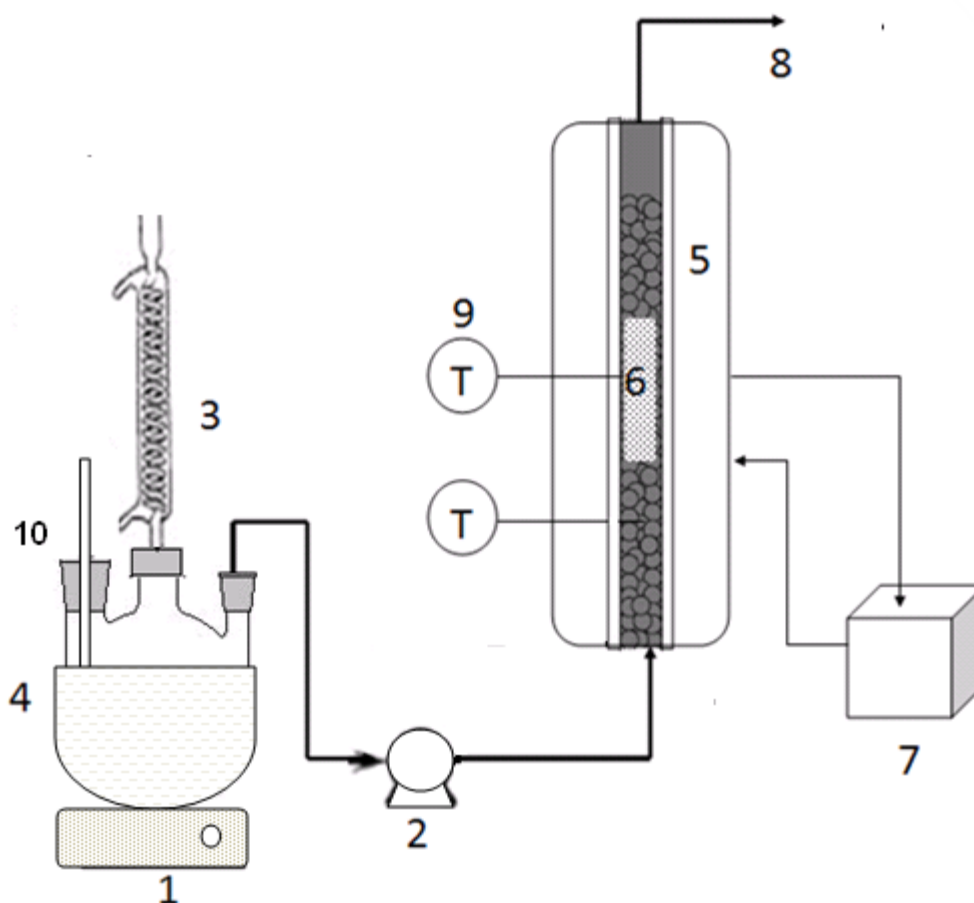
ANEXO A

COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE PALMA

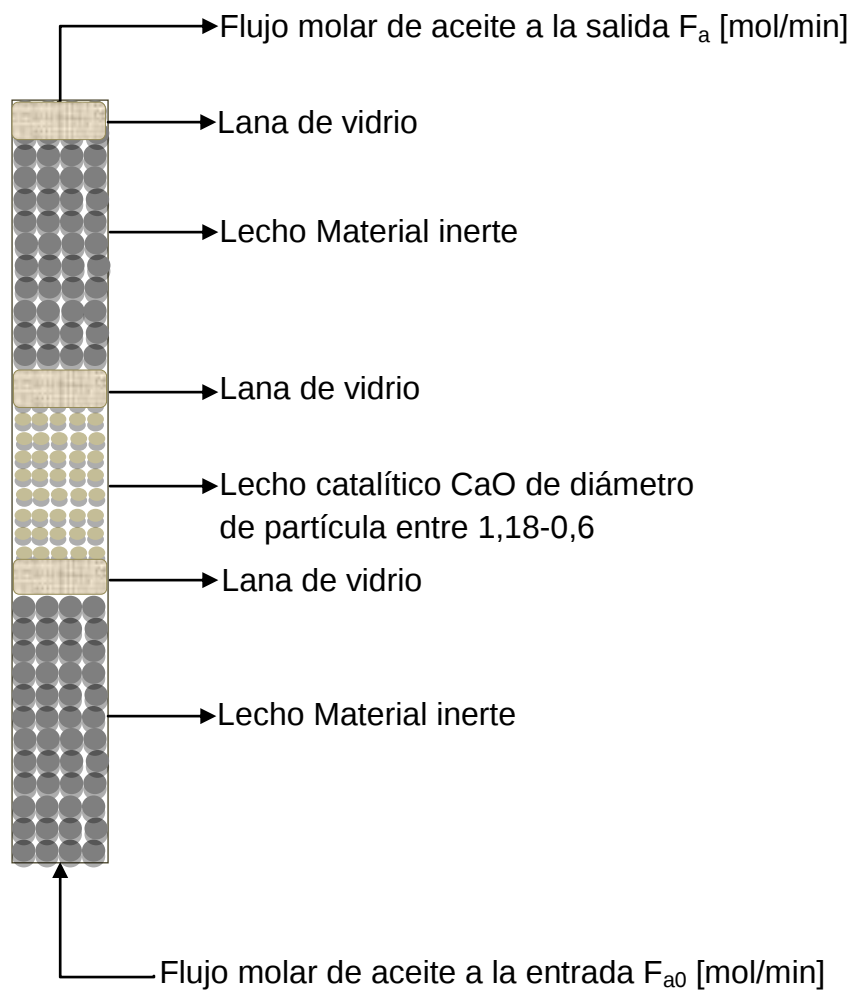
Ácidos grasos	Cantidad relativa %
Palmítico	38,5
Mirístico	1,1
Láurico	0,4
Palmitoleico	0,2
Esteárico	3,8
Oleico	44,2
Linoleico	9,5
linolénico	0,2
Araquídico	0,4
Eicosenico	0,2

ANEXO B

DIAGRAMA DEL REACTOR EN CONTINUO



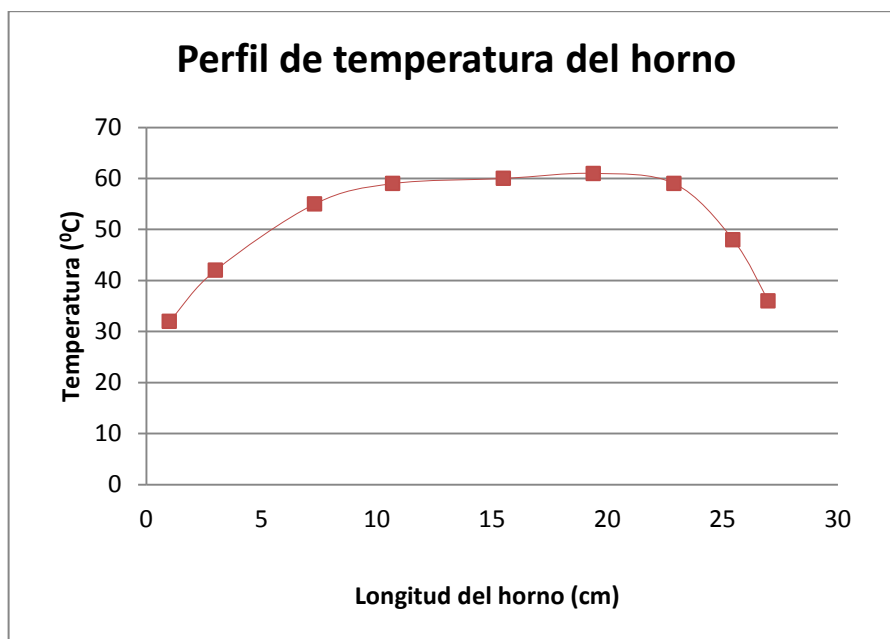
1. Plancha de calentamiento
2. Bomba peristáltica
3. Condensador
4. Balón de tres bocas con baño térmico
5. Chaqueta de calentamiento
6. Lecho catalítico
7. Controlador de temperatura de la chaqueta
8. Sistema de recolección de muestras
9. Sensores de temperatura
10. Termómetro



ANEXO C

PERFIL DE TEMPERATURA DEL HORNO CON RELACION A LA ALTURA

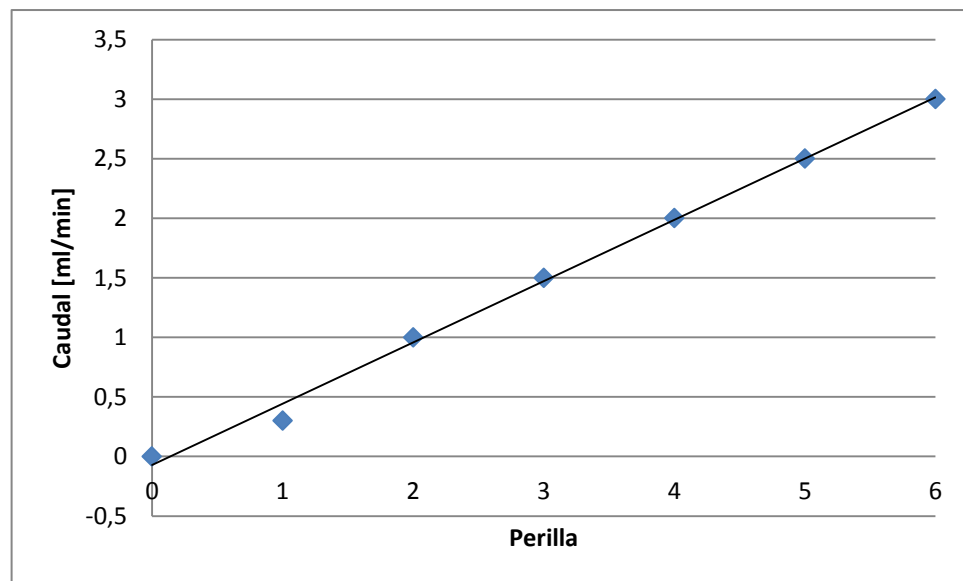
Como vemos en la gráfica la zona isotérmica va desde una longitud de 10 hasta 23 cm. Medidos desde donde acaba la cerámica, es decir a 1 cm desde la parte inferior. El perfil fue realizado a una temperatura de proceso de 60 °C, programada con el controlador (Watlow).



ANEXO D

CALIBRACIÓN DE LA BOMBA

La prueba se realizó cambiando la posición de la perilla y midiendo cinco veces el flujo sacando un promedio de los datos.



ANEXO E

PROPIEDADES TEXTURALES DEL ÓXIDO DE CALCIO [14]

A_{BET}	7 m²/g
V_p	0,03 cm³/g
D_p	156 Å

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

ANEXO F

CONSTANTE DIELECTRICA DE REACTIVOS Y SOLVENTES

Reactivos	Punto de ebullición [°C]	Constante dieléctrica
Metanol	65	33
Aceite de palma	-	1.74

Solventes	Punto de ebullición [°C]	Constante dieléctrica
Hexano	69	2,0
Tolueno	111	2,4
Diisopropileter	68	3,88
Éter dietílico	35	4,3
Acetato de etilo	77	6,0
Tetrahidrofurano (THF)	66	7,5
Terbutanol	82	12,2

ANEXO G

DIAGRAMAS TERNARIOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

