

Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea*

Palm oil trans-esterification with methanol via heterogeneous catalysis

Alberto Ricardo Albis Arrieta,¹ Julián Andrés Parra Garrido,² Francisco J. Sánchez Castellanos⁵

RESUMEN

Se estudió la actividad catalítica de cuatro catalizadores sólidos en la metanólisis del aceite de palma refinado: hidróxido de bario, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de estaño (IV). Los dos últimos mostraron una actividad catalítica muy baja y se descartaron. Los catalizadores se utilizaron en forma de polvos suspendidos en el medio de reacción. La actividad catalítica se evaluó mediante la determinación del glicerol que se produce durante la reacción, usando HPLC. Los ensayos se realizaron a diferentes presiones: presión de Bogotá (75 kPa), 760, 1.800, 5.900 y 11.400 kPa. También se ensayaron tres niveles de porcentaje de catalizador a 75 kPa y dos niveles a presiones elevadas. El hidróxido de bario y el óxido de calcio presentaron una alta actividad catalítica. Con el óxido de calcio y el hidróxido de bario se lograron conversiones del 75 – 80% con tiempos de reacción de 8 – 10 horas a 63,3°C, y tiempos de 1.5 y 3 horas para el óxido de calcio y el hidróxido de bario, respectivamente, a presiones y temperaturas elevadas. Se encontró que a presiones elevadas la reacción no requiere de catalizador.

PALABRAS CLAVE: transesterificación, metanólisis, aceite de palma, catálisis heterogénea

ABSTRACT

Four different solid catalysts' catalytic activity was studied in refined palm oil methanolysis: barium hydroxide, calcium oxide, magnesium oxide and tin oxide (IV). The last two presented low catalytic activity; they were thus discarded. The catalysts were used in powder form suspended in the reaction medium. HPLC was used for testing catalytic activity by measuring the glycerol produced at the end of the reaction. Experiments were conducted at different pressures: 75 kPa (the pressure in Bogotá), 760 kPa, 1.800 kPa, 5.900 kPa and 11.400 kPa., 125°C (760 kPa) and 160°C (1,800 kPa). Three different percentages of catalyser were assayed at 75 kPa and two experiments were done at very high pressure (10.9 psi) around methanol's critical point (5.900 and 11.400 kPa). Both barium hydroxide and calcium oxide presented high catalytic activity. 75%–80% conversion was obtained with them in 8–10 hours at 63.3°C and 1.5 and 3 hours using calcium oxide and barium hydroxide (respectively) at high temperatures and pressures.

KEY WORDS: trans-esterification, methanolysis, palm oil, heterogeneous catalysis.

Recibido: noviembre 30 de 2004

Aceptado: mayo 25 de 2005

Introducción

Los ésteres metílicos grasos y los ácidos grasos son la puerta de entrada a la industria oleoquímica. A partir de ellos se obtiene una gran variedad de productos derivados de aceites naturales tales como alcoholes grasos, ésteres, amidas y aminas grasas, alcanolamidas grasas, jabones metálicos, etc., que se usan en una gran diversidad de industrias y productos (surfactantes, cosméticos, tintas, saborizantes, agroquímicos, químicos orgánicos especiales, etc.). La

oleoquímica brinda a Colombia una posibilidad para su desarrollo industrial porque dispone de materia prima abundante y evitaría importar prácticamente la mayoría de derivados que actualmente no se producen en el país. Además, hoy en día, se adelantan investigaciones para el empleo de ésteres metílicos y etílicos, como "biodiesel" en motores de combustión y en pequeñas plantas de generación eléctrica (Sánchez, 2003). Los ésteres metílicos posibilitarían el desarrollo de una industria oleoquímica propia y consecuente con las políticas gubernamentales de

* Programa de Investigación "Oleoquímica", Dpto. de Ing. Química, Universidad Nacional, Bogotá, D.C.

1 Ingeniero químico, Universidad Nacional de Colombia, estudiante perteneciente al Grupo de Investigación de Oleoquímica del Departamento de Ingeniería Química, de la Universidad Nacional de Colombia, en el proyecto presentado a Colciencias como «Biodiesel a partir del aceite de palma». Bogotá 2002 – 2003, e-mail: alberto_albis@hotmail.com, alberto_albis@yahoo.com.mx.

2 Ingeniero químico, Universidad Nacional de Colombia; ingeniero de proceso Destilería Incauca S.A, e-mail: juliandresparra@yahoo.de, jparra@incauca.com

3 Ingeniero químico, M. Sc, Dr. Sc., profesor Asociado, Departamento de Ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, e-mail: fjsanchezc@unal.edu.co

sustitución de cultivos ilícitos con palma africana y las tendencias mundiales de industrialización de recursos renovables. La agroindustria del aceite de palma viene desarrollándose en Colombia desde hace cuatro décadas, posicionándose como el primer productor latinoamericano y quinto en el ámbito mundial. Su nivel de productividad es superior al del promedio mundial y cercano al de los principales países productores (Kaufman, 1991).

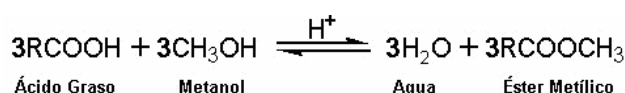
Son muchos y variados los catalizadores heterogéneos con los que diversos autores intentaron la transesterificación de aceites vegetales. Principalmente se probaron óxidos, carbonatos (Hirano, 2000), hidróxidos, metóxidos (Gryglewicz, 1999), y fosfatos (Kaita, 2002) de metales como potasio, calcio, hierro, bario, zinc y magnesio. Otros trabajos incluyen sólidos bimetálicos Sn-Ni (Urresta, 2000), resinas de intercambio y zeolitas (Leclercq, 2001) y compuestos organometálicos (Gheorghiu, 1996). En este estudio se realizó un trabajo de exploración en la obtención de ésteres metílicos con el uso de catalizadores heterogéneos. Se ensayaron cuatro catalizadores sólidos para la obtención de ésteres metílicos del aceite de palma y se evaluó la conversión al final de la reacción, para un tiempo fijo, como medida de la actividad de los catalizadores. Después de una extensa revisión, se seleccionaron los catalizadores y se realizaron los ensayos a presión atmosférica, alta presión y con metanol supercrítico.

Química de formación de los ésteres metílicos grasos

Existen dos químicas de formación para producir ésteres metílicos: por esterificación directa de los ácidos grasos, o a partir de la transesterificación catalítica o metanólisis de triglicéridos (Kaufman, 1991, Urresta, 2000).

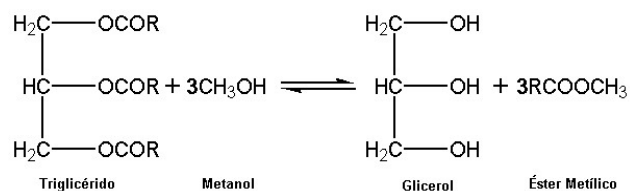
En la transesterificación de un éster se obtiene otro éster por el intercambio entre sus grupos ácidos o alcohólicos. Se conoce como alcoholólisis o alcanólisis cuando se intercambian los grupos alcohólicos. En la transesterificación de un aceite con metanol (metanólisis) ocurren tres reacciones reversibles y consecutivas. Como intermedios se forman monoglicéridos y diglicéridos (Darnoko, 2000a). En la alcoholólisis el alcohol se agrega en exceso para obtener un alto rendimiento al éster deseado (Mittelbach, 1998).

Figura 1. Químicas de formación de los ésteres metílicos grasos.



Reacción 1. Obtención de ésteres metílicos por esterificación directa

Reacción 2. Transesterificación de aceites vegetales



Selección de catalizadores

En la transesterificación de triglicéridos se observan varios problemas cuando se utilizan hidróxidos de sodio y potasio como catalizadores. El catalizador metálico alcalino, disuelto en el medio de reacción, permanece en el producto y forma jabones de ácidos grasos, como subproductos de la transesterificación, que ocasionan una baja velocidad de separación entre la fase de ésteres de ácidos grasos y la fase de glicerol. Después de la separación, de la fase del monoéster deben removerse mediante lavados con agua el catalizador disuelto y los jabones de ácidos grasos que muchas veces forman emulsiones muy difíciles de separar (Gheorghiu, 1996; Khan, 2002).

Las ventajas de un proceso con catalizadores heterogéneos, adicional a las altas velocidades de reacción, se deben a las características frecuentes del catalizador heterogéneo: insolubilidad en el medio de reacción (Tabla 2), larga vida de duración, resistencia a altas temperaturas, gran área superficial, mayor facilidad en las etapas de separación y purificación y la posibilidad de recuperación. El carácter heterogéneo conduce a una disminución en el número de etapas en el proceso de transesterificación, reduce la cantidad de productos no deseados y facilita la separación de la mezcla posreacción. Al final de la reacción, cuando se emplea un catalizador sólido, el producto se encuentra libre de catalizador y no se requiere agua de lavado, facilitando la operación de separación y purificación del producto y el catalizador, este último con la posibilidad de reutilizarse.

Con estas consideraciones se determinó la utilización de catalizadores heterogéneos con carácter básico. El catalizador fue la variable central de estudio en esta investigación. Las variables como temperatura, presión, tiempo de reacción y porcentaje de catalizador se determinaron en los ensayos preliminares. Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores sólidos básicos Ba(OH)₂, CaO, MgO y SnO₂.

Experimental

Materiales y métodos

El metanol (99,9 %) se caracterizó por HPLC. Se empleó aceite de palma refinado, desodorizado y blanqueado (RBD) cuyas especificaciones se presentan en la Tabla 1. Los catalizadores que se utilizaron fueron: SnO₂ extra puro, MgO GR para análisis y Ba(OH)₂ octahidratado GR para análisis que se obtuvieron de Merck y CaO en polvo 'BAKER ANALYZED'® Reagent.

Tabla 1. Análisis físico-químico del aceite de palma colombiano RBD

PROPIEDAD	VALOR	UNIDAD
Estado Físico	Sólido	
Masa Molecular	790,97	g/mol
Valor Ácido	1,296	mg KOH/g muestra
Porcentaje de Agua	0,1	mg H ₂ O/g muestra
Índice de Yodo	47-51	mg I ₂ /g muestra
Valor de Peróxido	0,5	meq O ₂ /kg muestra
Punto de Humeo	220-230	°C
Índice de Saponificación	212,78	mg KOH/g muestra
Gravedad Específica (a 25 °C)	0,925	
Punto de Fusión	23,9-46,8	°C
Viscosidad Brookfield		
55,7 °C	27,0	cP
36,0 °C	114,8	cP

Las reacciones de transesterificación a presión atmosférica se llevaron a cabo en un reactor de 300 mL de capacidad equipado con un condensador de reflujo para evitar su sobrepresurización. La temperatura del reactor se controló por medio de un baño termostático y chaqueta de intercambio con fluido de calentamiento. El medio de reacción se agitó por medio de un agitador mecánico tipo paletas (Figura 2a). En la operación a alta presión y en condiciones supercríticas, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor (Reactor Parr) de 400 mL con presión autogenerada (Figura 2b).

Tabla 2. Solubilidad en metanol de catalizadores sólidos*

Compuesto	Solubilidad (%)
MgO	0,130
CaO	0,035
Ba(OH) ₂	1,170

*Tomado de (Gryglewicz, 2000)

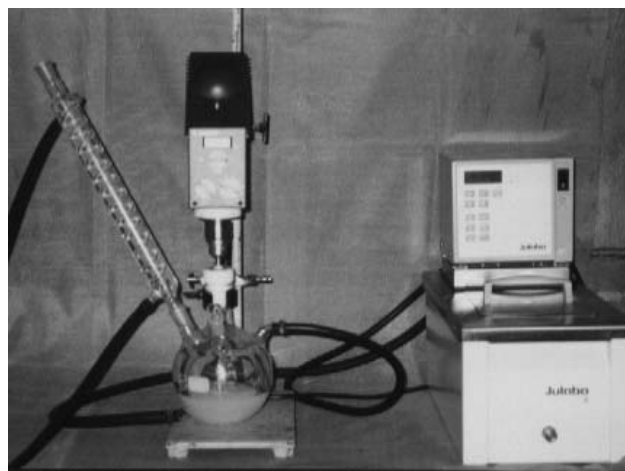


Figura 2. Equipos utilizados para la metanolisis del aceite de palma.

a) A presión atmosférica



b) A altas presiones

Ensayos

Los ensayos se dividieron en ensayos a presión atmosférica (75 kPa) y a alta presión (760 y 1.800 kPa). Con metanol supercrítico los ensayos se llevaron a cabo a 5.900 y 11.400 kPa donde se eliminó la presencia de catalizadores y agitación del sistema. En la primera parte del estudio, la temperatura se fijó en el punto de ebullición del metanol (63,3°C) a presión atmosférica. Con el propósito de disminuir el tiempo de reacción para alcanzar niveles de conversión iguales o superiores se decidió incrementar la temperatura de reacción hasta 125°C y 160°C (760 y 1.800 kPa, respectivamente). Los ensayos con presiones cercanas al punto crítico del metanol se llevaron a cabo para conocer el comportamiento del sistema, lograr tiempos mínimos y eliminar el uso de catalizadores.

La relación de alimentación aceite:metanol se fijó en 3,5 gramos de aceite por mililitro de metanol (5,6 moles de metanol por mol de aceite), que es un valor aproximado a la relación molar óptima que sugiere la literatura, de 6 moles de metanol por mol de aceite (Freedman, 1984; Darnoko, 2000; Gryglewicz, 1999). En los ensayos a presión atmosférica el porcentaje de catalizador fue 0,1 y 1,0% en masa con respecto al aceite. A presiones elevadas se utilizaron porcentajes de 0,5 y 1,0% con respecto al aceite. En los ensayos a 63,3°C se utilizaron tiempos de reacción de 8, 10 y 12 horas y a presión elevada tiempos de 1,5 y 3 horas y sólo con los dos catalizadores que mostraron mayores conversiones en los ensayos a presión atmosférica. La velocidad de agitación se fijó en 600 revoluciones por minuto (rpm) ya que al trabajar en esta condición ($N_{RE} > 12.400$) se satisface la sugerencia de diferentes autores de operar en valores de números de Reynolds superiores a 10.000 para disminuir las limitaciones en la velocidad de transferencia de masa de los reactantes (Darnoko, 2000; Nouredini, 1997).

Preparación de reactivos y catalizadores: consistió en la calcinación del catalizador, reflujo del metanol sobre el catalizador y fusión del aceite de palma. El tiempo de preparación fue de 4 horas en la etapa de calcinación y

30 minutos de agitación a reflujo de metanol. La temperatura de calcinación de los diferentes óxidos se fijó en 823 K (549,85°C) de acuerdo a los resultados de Leclercq (Leclercq, 2001), quien obtuvo alta conversión, alta productividad de ésteres metílicos, reducción del tiempo de reacción y disminución de la relación metanol-aceite. El hidróxido de bario octahidratado se deshidrató a 200°C durante 4 horas. El diagrama general de operaciones se muestra en la Figura 3. En los ensayos a condiciones supercríticas, además de eliminarse la agitación, no se incluyen las etapas de preparación y separación de los catalizadores ya que a estas condiciones no se utilizaron.

Seguimiento de la reacción: Para determinar el avance de las reacciones, se determinó la cantidad de glicerol generada en cada muestra. Las muestras se lavaron con agua a 80°C y se agitaron durante 30 minutos con un agitador mecánico a 600 rpm. El medio de reacción limpio se llevó a centrifugación a 3.000 rpm durante 15 minutos para asegurar la separación completa de la fase acuosa de la fase oleosa. La fase acuosa se retiró y pesó. Se tomaron alícuotas de la fase acuosa de aproximadamente 3 mL, las cuales se filtraron con filtro de 0,2 mm para analizarlas posteriormente por HPLC (Columna Shodex® RSpak KC-811; pre-columna Shodex® RC-G, detector: Waters 410 Differential Refractometer; temperatura de la Columna: 60°C; fase móvil agua/ácido fosfórico al 0,1 % (p/p) a 1,2 mL/min). La masa de glicerol que se obtuvo en cada reacción se relacionó con la actividad de los catalizadores a través del término conversión mínima, que es una medida de la cantidad de aceite que reaccionó completamente con el catalizador. La conversión mínima se definió, en unidades porcentuales, como la relación entre los moles de glicerol producidos y los moles de aceite cargados.

Resultados

En la Tabla 3 se muestran los resultados que se obtuvieron a presión atmosférica y 8 horas de reacción con un porcentaje de catalizador del 0,1% con hidróxido de bario y óxido de calcio. En las gráficas 1 y 2 se muestran los resultados que se obtuvieron con porcentajes de catalizador de 0,5 y 1,0% para todos los catalizadores que se estudiaron.

A presión atmosférica el óxido de estaño no presentó actividad catalítica detectable y el óxido de magnesio presentó muy poca actividad. De los catalizadores que se estudiaron, los que presentaron mayor actividad en la metanolisis del aceite de palma fueron el hidróxido de bario y el óxido de calcio. El óxido de calcio, a presión atmosférica y porcentaje de catalizador bajo, presentó más actividad que el hidróxido de bario a las mismas condiciones de reacción; sin embargo, a porcentajes de catalizador mayores, la actividad catalítica del hidróxido de bario aumenta notablemente y la conversión del aceite resulta ser considerablemente mayor para el hidróxido de bario que para el óxido de calcio (Tabla 3 y Gráfica 2).

A presión atmosférica, los niveles de porcentaje de catalizador estudiados tienen una gran influencia sobre la conversión mínima. Para el óxido de calcio y el hidróxido de bario la conversión aumenta considerablemente al pasar de 0,1% a 1,0 % en peso con base en el aceite. A temperaturas elevadas los niveles de porcentaje de óxido de calcio como catalizador tienen una influencia sobre la conversión mucho menos pronunciada que cuando se utiliza como temperatura de reacción la de reflujo del metanol.

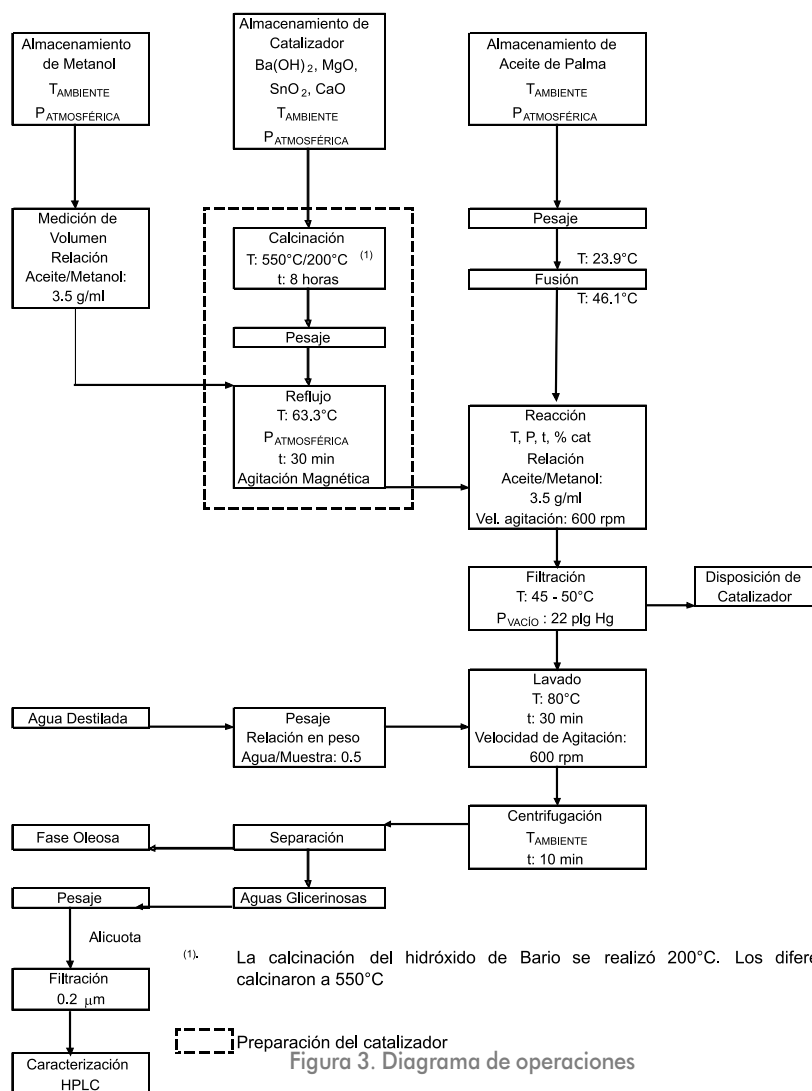


Figura 3. Diagrama de operaciones

Tabla 3. Conversión mínima con 0,1 % de catalizador

CATALIZADOR	Conversión mínimo
Ba(OH) ₂	4,5
CaO	24,8

Para los catalizadores óxido de magnesio y óxido de calcio el aumento de la temperatura tuvo un efecto muy favorable sobre la conversión mínima. A temperaturas superiores y tiempos inferiores se obtuvieron conversiones semejantes a cuando se utilizan tiempos largos de reacción y temperatura de 63,3°C (gráficas 1 y 2). El hidróxido de bario presentó un comportamiento similar al de los óxidos de calcio y de magnesio a presiones elevadas, sólo que a 125°C la conversión mínima es aún muy baja y se hace necesario aumentar la temperatura hasta 160°C para que la conversión, con un tiempo de reacción de 3 horas, sea comparable a la de los ensayos realizados a 63,3°C a 8, 10 y 12 horas de reacción, cuando se empleó óxido de calcio e hidróxido de bario.

Con el óxido de calcio se lograron conversiones superiores a temperaturas altas y tiempos de reacción cortos, comparadas con las obtenidas a presión atmosférica y tiempos de reacción largos. Los dos tiempos de reacción que se emplearon en el estudio del óxido de calcio como catalizador no mostraron diferencias significativas en cuanto a producción de glicerol se refiere, pero sí en el color de la fase oleosa: a mayor temperatura se observó el aumento de la coloración del producto.

En los ensayos con metanol cercano al punto crítico se obtuvo una conversión mínima de 27,0 y 37,4% en 5 y 3 minutos para la operación a 5.900 kPa (subcrítico) y 11.400 kPa (supercrítico), respectivamente.

Dentro de los experimentos que se realizaron no se observó la formación de fases gelosas y la separación de las fases éster y glicerol ocurrió rápidamente, por lo que se facilitaron los procesos de separación y purificación.

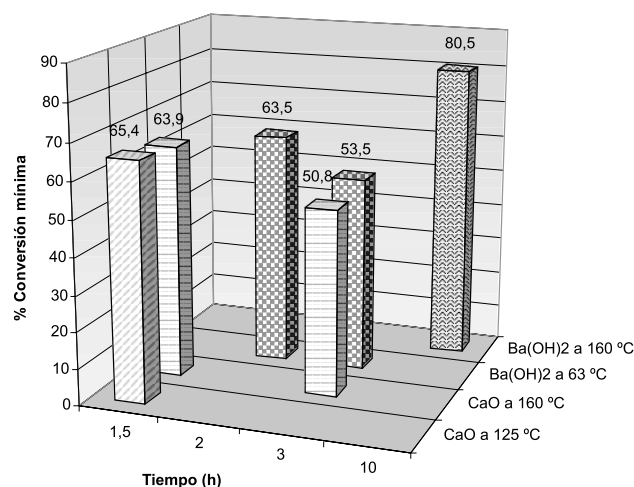
Análisis de resultados

Para evaluar la actividad de los catalizadores, como conversión de aceite, se midió la cantidad de glicerol que se produjo en la reacción, para determinar la proporción de aceite que reaccionó completamente con el metanol. No corresponde a una conversión neta debido a que parte del aceite que reacciona con el metanol forma di y monoglicéridos que no alcanzan a convertirse a glicerol ni puede interpretarse como productividad a ésteres metílicos porque las reacciones intermedias también producen ésteres. A pesar de estas limitaciones, la determinación del glicerol producido proporciona indicios claros del avance de la reacción y por lo tanto de la actividad de los catalizadores.

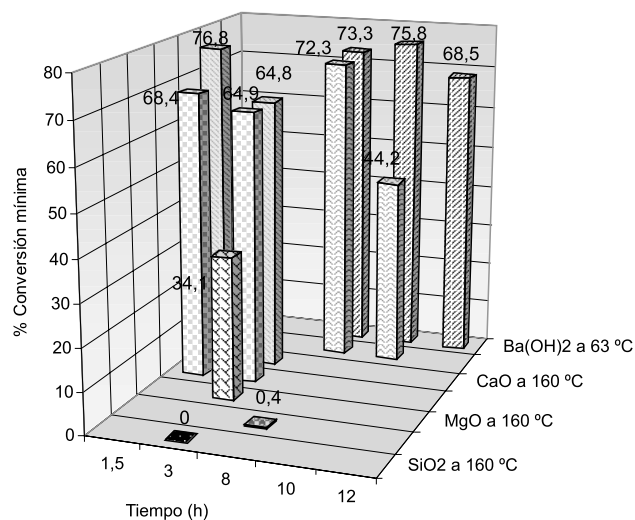
Aunque el óxido de estaño presenta carácter anfótero no exhibe actividad catalítica apreciable en el rango de valores de temperatura evaluados (Gráfica 2). La baja activi-

dad catalítica puede ser por la formación de un complejo estable y de alta afinidad con los reactantes difícil de romper para generar productos o simplemente que no se presente ningún tipo de interacción superficie – reactantes, debido a su débil carácter básico (Mittelbach, 1998), lo cual es la hipótesis más probable.

La baja actividad catalítica que exhibe el óxido de magnesio al operar a 63,3°C se puede explicar por su débil carácter básico y a que no reacciona con metanol para producir metóxido de magnesio a esta temperatura (Leclercq, 2001). La actividad catalítica a temperaturas altas se explica porque puede darse la formación *in situ* de sitios activos de metóxido de magnesio sobre la superficie del catalizador sólido, lo que ocasionaría un cambio en el mecanismo de reacción y mayor actividad catalítica.



Gráfica 1. Conversión mínima con 0,5% de catalizador



Gráfica 2. Conversión mínima con 1,0% de catalizador

El óxido de calcio y el hidróxido de bario fueron los catalizadores que mostraron mayor actividad en el rango de temperaturas de estudio. A temperaturas superiores

el óxido de calcio mostró una mayor actividad catalítica que el hidróxido de bario a las mismas condiciones de operación, lo cual puede explicarse por la mayor tendencia de los hidróxidos a formar jabones a altas temperaturas que los respectivos óxidos. La mayor actividad del hidróxido de bario a 63,3°C en comparación con el óxido de calcio puede explicarse por la mayor solubilidad del primero en metanol (Tabla 2), lo cual disminuye los problemas asociados con la transferencia de masa en sistemas de tres fases y aumenta la velocidad de reacción. La mayor actividad del óxido de calcio en comparación con el hidróxido de bario a altas temperaturas puede deberse a la descomposición térmica del último y porque se favorece en gran medida la formación de jabones metálicos disminuyendo la cantidad de la especie catalítica presente en el medio de reacción y por lo tanto la velocidad de la misma.

El aumento de la actividad de los óxidos de magnesio y calcio al aumentar la temperatura, puede explicarse no solo por el carácter favorable que tienen las altas temperaturas sobre la velocidad de reacción, sino que a estas condiciones se pueden formar los metóxidos de calcio y magnesio, los cuales son, según la teoría de Lewis, especies más básicas que los respectivos óxidos, y por lo tanto más activos en la metanólisis del aceite de palma, por lo que no pueden descartarse la formación de sitios activos del óxido de calcio *in situ* que favorecen la actividad catalítica del sólido. A pesar de esto, cuando se utiliza óxido de calcio como catalizador se recomienda, dentro de las condiciones estudiadas, que se utilice el 0,5% de catalizador con base en el aceite y 125°C, debido a que temperaturas y porcentaje de catalizador mayores no afectan significativamente el grado de conversión a los mismos tiempos de reacción.

La alcalinidad de los catalizadores que se estudiaron es un factor clave que determina su actividad catalítica. Así, los catalizadores más básicos, CaO y Ba(OH)₂ presentaron mayor actividad dentro de las condiciones de estudio. Otro aspecto de igual consideración es el grado de dispersión del catalizador en el medio de reacción por la limitante difusional que influye directamente en el nivel de su actividad catalítica (Gryglewicz, 1999). Desde este punto de vista el hidróxido de bario presenta ventajas sobre los demás catalizadores estudiados, debido a su mayor solubilidad en metanol, lo que aumenta su actividad catalítica al disminuir los problemas difusionales y explica los resultados obtenidos.

Se seleccionó el óxido de calcio como mejor catalizador porque presenta la menor energía de activación reflejada en la menor temperatura de operación. En el caso del óxido de calcio al 0,5%, 3 horas de reacción y 160°C, la conversión fue del 60,8% comparada con una conversión del 53,6% (Gráfica 1) obtenida con hidróxido de bario como catalizador evaluado en idénticas condiciones de operación. Otras ventajas del óxido de calcio sobre el

hidróxido de bario son su bajo precio y su carácter no tóxico. Además, se observó que no se forman jabones con el óxido de calcio como catalizador y por lo tanto no es necesario lavar los ésteres metílicos obtenidos, por lo que se disminuye el consumo de recursos hídricos y energéticos, y el impacto ambiental por disposición de las aguas de lavado.

Los resultados que se obtuvieron cuando se utilizaron temperaturas y presiones alrededor del punto crítico del metanol son muy prometedores debido a que se lograron conversiones considerables en tiempos de reacción muy cortos, sin uso de agente catalítico y con eliminación de la agitación del sistema.

Conclusiones

El óxido de calcio y el hidróxido de bario son catalizadores activos en la metanólisis del aceite de palma, aunque presentan menor actividad que los catalizadores homogéneos usados industrialmente debido a su menor carácter básico y a los problemas difusionales característicos de los catalizadores heterogéneos; sin embargo, se encontró que por catálisis heterogénea sí se pueden obtener ésteres metílicos del aceite de palma, con conversiones superiores al 80%.

El óxido de estaño es una sustancia con una actividad catalítica prácticamente nula en la metanólisis del aceite de palma. El óxido de magnesio presenta una actividad catalítica muy baja a temperaturas de reacción bajas, pero su actividad aumenta a temperaturas altas, pero presenta conversiones muy inferiores a las mostradas por el óxido de calcio y el hidróxido de bario a las mismas condiciones de reacción.

El óxido de calcio presenta características que lo hacen ideal frente a otros catalizadores sólidos: bajo precio y alta disponibilidad, no es tóxico, presenta alta actividad catalítica y es estable al aumentar la temperatura, por lo que puede trabajarse a temperaturas altas para disminuir los tiempos de reacción, por lo que se escogió como el catalizador más prometedor entre los estudiados, lográndose conversiones del 76,8% a 160°C en sólo 1,5 horas de reacción. Se determinó que las mejores condiciones entre las estudiadas son: óxido de calcio como catalizador al 1% (con base en el aceite) y 1,5 horas de reacción a 125°C. O se puede utilizar el mismo porcentaje de catalizador empleando tiempos más largos de reacción a 63,3°C, obteniéndose resultados similares.

El aumento de la temperatura disminuye considerablemente el tiempo de reacción. Al aumentar la presión y la temperatura de reacción se obtuvieron, en sólo 1,5 horas con el óxido de calcio y 3 horas con el hidróxido de bario como catalizadores, conversiones equivalentes a las que se lograron en 10 horas a presión atmosférica con óxido de calcio. La conversión al operar en condiciones próximas o superiores al punto crítico del metanol no requiere de catalizador y logra conversiones altas en tiempos cortos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del proyecto de investigación "Biodiesel", financiado por DIB, UN, Bogotá.

Bibliografía

Darnoko, D; Cheryan, M. "Kinetics Of Palm Oil Transesterification In a Batch Reactor", en *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 77, N° 12, Dic., 2000, pp. 1263-1267.

Darnoko, D; Cheryan, M. "Continuous Production of Palm methyl Esters", en *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 77, N° 12, 2000, pp. 1269-1272.

Freedman, B.; Pryde, E. H. y Mounts, T. L., "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils", en *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 61, N° 10, Oct., 1984, pp. 1216-1220.

Gheorghiu, "United States Patent 5,532,392. Process for the preparation of methyl fatty acid esters starting from natural oil or fat, methyl esters obtained in this way and use thereof", julio 2 de 1996.

Gryglewicz, S., "Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis", en *Applied Catalysis A: General*, Vol. 192, 2000, pp. 23-28.

Gryglewicz, S., "Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation using Heterogeneous Catalysts", en *Bioresource Technology*, Vol. 70, N° 3, 1999, pp. 249-253.

Hirano, et al., "United States Patent 6,090,959. Method

of Producing Fatty Acid Lower Alkylester from Fat and Oil", julio 18 de 2000.

Kaita, et al., "United States Patent 6,407,269. Catalyst for Transesterification", junio 18 de 2002.

Kaufman, A y Ruebusch, R. J., "Oleoquímicos. Tendencias mundiales", en *Revista Palmas*, Vol. 12, N° 3, 1991, pp. 61-74.

Khan, A. K., "Kinetics and Catalyst Development", tesis presentada a la Universidad de Queensland, Brisbane, Queensland, Australia, para optar al grado de doctor en filosofía., mayo 17 de 2002.

Leclercq, E.; Finiels, A. y Moreau, C., "Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts", *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 78, N° 11, Nov., 2001, pp. 1161-1169.

Mittelbach, et al., "United States Patent 5,849,939 Method for the preparation of fatty acid alkyl esters", diciembre 15 de 1998.

Noureddini, H.; Zhun, D., "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", en *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 74, N° 11, Nov, 1997, pp. 1457-1463.

Sánchez, F., "XII Congreso Latinoamericano de Ingeniería Química", Lima, Nov. 2003.

Urresta J.; Ramírez A.; Martínez C. Vargas L., "Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de estaño y níquel", *revista Palmas*, Vol. 21, Tomo 1, 2000, pp 293-385.

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA GEOTECNIA

El programa de Doctorado en Ingeniería - Geotecnia, en sus diferentes líneas de investigación, ha sido concebido para promover la formación de investigadores en los campos de la mecánica de suelos y rocas, con el fin de generar conocimientos y tecnología aplicada a la geotecnia para las condiciones de nuestro país.

El fin principal del programa es la formación de investigadores autónomos con alto nivel científico que puedan contribuir a la generación de conocimientos y tecnologías enfocadas hacia las líneas de investigación relacionadas con la geotecnia.

El programa está dirigido a ingenieros civiles, geólogos, ingenieros geólogos, ingenieros de minas, ingenieros de petróleos y otros profesionales íntimamente relacionados con las obras geotécnicas, que cumplan al menos con una de las siguientes características: cuya escolaridad sea preferiblemente título de maestría; desempeño de excelencia en pregrado; distinción académica demostrada en publicaciones; formación y experiencia como investigador, que muestren condiciones para realizar un aporte importante al campo del conocimiento en alguna de las áreas de geotecnia.

Mayores informes: Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C.

Teléfono: (57 1) 316 50 00 Ext. 14120-14041-14068.

Página web: www.ing.unal.edu.co/posgrados/principal