

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE ACEITE DE PALMA CON CATALIZADORES BÁSICOS HETEROGÉNEOS COMPARADOS CON LOS HOMOGÉNEOS CONVENCIONALES

PRODUCTIONS OF PALM OIL BIODIESEL WITH HETEROGENEOUS BASIC CATALYSTS COMPARED TO CONVENTIONAL HOMOGENEOUS CATALYSTS

PhD. Ing. Químico, Luis Alberto Ríos¹, MSc. Ing. Químico, Alexander Franco Castrillon²
& Ing. Agroindustrial, Ernesto Zuleta Suárez³

1. Coordinador Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
 2. Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia
 3. Grupo de Energías Alternativas y Biomasa, Universidad Popular del Cesar, Valledupar, Colombia
- larios@udea.edu.co

Recibido para evaluación: 16 de Octubre de 2009
Aceptación: 3 de Noviembre de 2009
Entrega de versión final: 30 de Noviembre de 2009

Resumen

El proceso tradicional de producción de biodiesel se realiza en presencia de catalizadores básicos homogéneos. Sin embargo estos catalizadores presentan desventajas asociadas a la necesidad de etapas de purificación, las cuales aumentan los costos del producto final, y generan problemas de contaminación por los efluentes producidos. En este trabajo se comparan diferentes catalizadores homogéneos y heterogéneos en la producción de biodiesel de aceite de palma africana. Para esto se prepararon catalizadores heterogéneos soportados en alúmina, y se caracterizaron mediante adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía de dispersión de rayos X, y difracción de rayos X. Se realizaron pruebas de transesterificación de aceite de palma con metanol a 60 °C por una hora, variando la relación metanol/aceite, el tipo de catalizador y su concentración. Se evaluó el rendimiento de la reacción y la pureza del biodiesel obtenido. Se encontró que la mayoría de los catalizadores heterogéneos sintetizados no presentaron diferencias significativas en cuanto a rendimiento y pureza con respecto a los catalizadores homogéneos. Cuando se comparó el desempeño con base en la cantidad de catalizador, se encontró que el metóxido de sodio (CH_3ONa) y el carbonato de potasio soportado en alúmina ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) fueron los catalizadores que produjeron mayor pureza de biodiesel (96.8 % y 95.85 % respectivamente). Cuando se determinó la calidad de los sitios activos comparando el desempeño por cada mol de sitios activos, se encuentra que el $\text{Na}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado presenta los sitios más activos.

Palabras Clave: Biodiesel, aceite de palma africana RBD, catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos, óxido de aluminio, impregnación húmeda.

Abstract

The conventional process to produce biodiesel involves the presence of homogeneous basic catalysts. However, these catalysts have disadvantages associated to the need of purification steps, which increase the cost of the final product and generate pollution problems caused by the effluents. This paper compares different homogeneous and heterogeneous catalysts for the biodiesel production from palm oil. For this, heterogeneous catalysts supported on alumina were prepared and characterized by nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction. Transesterification of palm oil with methanol was accomplished at 60°C and one hour, varying methanol/oil ratio, the type of catalyst and its concentration. Yields of the reaction and purity of the so-obtained biodiesel were evaluated. Comparing the catalysts performance, based on the amount, was found that sodium methoxide (CH_3ONa) and potassium carbonate supported on alumina ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) were the catalysts that give the higher purity of biodiesel (96.8 and 95.85% respectively). When was determined the active site quality, by dividing the performance by each mole of active sites, it was found that calcined $\text{Na}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has the most active sites.

Keywords: Biodiesel, palm oil, homogeneous catalysts, heterogeneous catalysts, aluminum oxide, wet impregnation.

1. INTRODUCCIÓN

La transesterificación de aceites y grasas naturales con alcoholes de cadena corta, es un proceso empleado desde hace muchos años para la producción de alquilésteres usados como sustitutos del diesel fósil tradicional (biodiesel) o como materia prima para otros productos (Barnwal & Sharma 2005, Mittelbach & Remschmidt 2006). El proceso tradicional para producir estos alquilésteres se basa en la utilización de catalizadores básicos homogéneos, a temperaturas y tiempos moderados de reacción, y con posteriores procesos de separación y purificación de los alquilésteres (Ma & Hanna 1999).

La relativa sencillez y economía del proceso tradicional de producción de alquilésteres con catalizadores homogéneos lo ha convertido en el proceso más empleado a nivel industrial, ya que permite generar un producto de buena pureza (< 96 %) y con rendimientos aceptables (86 % – 97 %) (Vicente et al. 2004). Sin embargo, debido a la amplia demanda que ha tenido el uso de alquilésteres como biocombustibles en los últimos años y a la mayor exigencia de las normatividades internacionales, se ha venido innovando en procesos que permitan obtener un biodiesel de calidad superior mediante procesos limpios y económicos.

El proceso tradicional de producción de biodiesel se lleva a cabo en presencia de catalizadores básicos homogéneos como KOH, NaOH, CH_3ONa , y CH_3OK , con tiempos y temperaturas de reacción relativamente bajos (1h y 60 °C -70 °C), con la desventaja de que se requieren etapas de neutralización, lavado y secado para remover el catalizador y el glicerol del biodiesel. Estas etapas no solo aumentan el costo de los productos, si no que generan problemas de contaminación por los efluentes que se producen (Watkins et al. 2004, Ebiura et al. 2005, Benjapornkulaphong et al. 2009).

Una alternativa que se ha estudiado para contrarrestar las problemáticas del uso de catalizadores homogéneos tradicionales, es la utilización de catalizadores básicos heterogéneos, ya que con estos se minimiza el riesgo de reacciones secundarias y el catalizador se puede retirar por métodos físicos finalizada la reacción, lo que disminuye procesos posteriores de lavado y secado, y la generación de efluentes contaminantes. Además, con la utilización de catalizadores heterogéneos se obtiene glicerina de alta pureza.

Se ha reportado un proceso industrial que utiliza catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel, el proceso Esterfip-H[®] desarrollado por Axens (filial del Instituto Francés de Petróleo), el cual utiliza un óxido mixto de zinc y aluminio; pero este proceso requiere temperaturas y presiones de reacción altas (170-250 °C, presión autógena), mayores relaciones de metanol aceite (1:1 p/p) y dos etapas de reacción (Arzamendi et al. 2007) lo cual incrementa los costos de construcción y operación. Entre los tipos de catalizadores heterogéneos que más se han evaluado para la producción de biodiesel están los producidos por la impregnación de bases, sales, nitratos y óxidos metálicos sobre soportes como alúmina, sílice o resinas (Xie et al. 2006, Arzamendi et al. 2007, Bo et al. 2007, D’Cruz et al. 2007, Cardeño et al. 2008, Liu, et al. 2008, Ma et al. 2008, Benjapornkulaphong et al. 2009, Noiroj et al. 2009, Vyas, et al. 2009). Estos catalizadores presentan buenos rendimientos en la producción de biodiesel (81-96 %) con tiempos de reacción mayores a 2 horas y relaciones molares alcohol/aceite de 12/1 a 20/1 (Xie et al. 2006, D’Cruz et al. 2007, Liu et al. 2008, Ma et al. 2008; Benjapornkulaphong et al. 2009, Noiroj et al. 2009).

No se ha reportado un estudio exhaustivo o investigación de la transesterificación de aceite de palma con metanol usando catalizadores heterogéneos basados en hidróxidos y carbonatos de sodio y potasio comparándolos con sus respectivos catalizadores homogéneos. Es necesario estudiar esto, para determinar la viabilidad técnica y económica del uso de catalizadores heterogéneos.

En el presente trabajo se evaluaron diferentes catalizadores homogéneos y heterogéneos en la producción de biodiesel de aceite de palma, bajo condiciones moderadas de reacción (60 °C, presión atmosférica). Los catalizadores heterogéneos se prepararon a partir de KOH, NaOH, K_2CO_3 y Na_2CO_3 soportado en gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), siguiendo métodos reportados por diferentes autores. Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante área superficial BET, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía de dispersión de rayos X, y difracción de rayos X. Finalmente se compararon los rendimientos de reacción y la pureza del biodiesel utilizando los catalizadores heterogéneos preparados y los catalizadores homogéneos (CH_3ONa , KOH y NaOH).

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Para la preparación de los catalizadores heterogéneos y las pruebas de transesterificación, se utilizaron los siguientes reactivos: metanol (99.9%, Merck), gama alúmina γ -Al₂O₃ grado analítico (Merck), CH₃ONa (29.6% en metanol, Amuco Inc.), NaOH (99.0%, Merck), KOH (85.0%, Merck), Na₂CO₃ anhidro (99.9%, Merck), y K₂CO₃ anhidro (99.8%, Baker). El aceite de palma empleado en las pruebas de transesterificación era de grado RBD (refinado, blanqueado y desodorizado); el perfil de ácidos grasos, y los índices de acidez y saponificación del aceite, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características del aceite de palma RBD.

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

2.2. Métodos

2.2.1. Preparación y caracterización de los catalizadores soportados en alúmina

Para la preparación de los diferentes catalizadores soportados en γ -Al₂O₃, se utilizó el método de impregnación húmeda el cual es descrito por diferentes autores (Watkins et al. 2004, Arzamendi et al. 2007, D'Cruz et al. 2007). Se prepararon cuatro catalizadores a partir de la impregnación de hidróxidos y carbonatos de sodio y de potasio en alúmina; se tomaron 7.5 g de KOH, 3.2 g de NaOH, 14.3 g de K₂CO₃ y 8.3 g de Na₂CO₃ y se les agregó a cada una 30 g de γ -Al₂O₃. Luego se les adicionó aproximadamente 300 ml de agua y se agitaron por 9 horas; finalmente se les retiró el agua calentando las mezclas a 100 °C. Los

catalizadores preparados se secaron a 120 °C por 12 horas y finalmente fueron calcinados a 500 °C por 3 horas. A estos catalizadores se les realizaron pruebas de área superficial por el método BET (Micromeritics Gemini V), microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (Jeol Ltda.), y difracción de rayos X (STOE Stadi-P).

2.2.2. Comparación de catalizadores homogéneos y heterogéneos en la reacción de transesterificación

Los catalizadores heterogéneos sintetizados y los catalizadores homogéneos tradicionales (KOH, NaOH, CH₃ONa, y CH₃OK) se compararon en la transesterificación de aceite de palma, evaluándose al final los rendimientos de reacción y pureza de biodiesel obtenidos con cada uno de ellos; la Tabla 2 muestra los porcentajes de catalizador y las relaciones metanol/aceite empleados. En cada reacción se tomaron 100 gramos de aceite de palma. La reacción se realizó en balones de vidrio de 250 ml sobre planchas de calentamiento con agitación magnética, y conectados a condensadores de reflujo. Los catalizadores homogéneos se mezclaron con la cantidad de metanol a utilizar y se adicionaron al aceite una vez este alcanzó la temperatura de reacción, mientras que los catalizadores heterogéneos se añadieron a la mezcla de aceite y alcohol cuando estos alcanzaron la temperatura de reacción. En todos los casos el tiempo y la temperatura de reacción fue de 1 hora y 60 °C respectivamente; cada tratamiento se realizó por duplicado.

Tabla 2. Porcentaje de catalizador y relación molar utilizados con cada catalizador.

Catalizador	Catalizador (%)	Metanol/aceite (mol/mol)
CH ₃ ONa	0.7	6
NaOH	0.7	6
KOH	0.7	6
NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	3.7	12
KOH/ γ -Al ₂ O ₃ calcinado	3.0	12
Na ₂ CO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ calcinado	3.0	12
K ₂ CO ₃ / γ -Al ₂ O ₃ cal	3.0	12
γ -Al ₂ O ₃	3.0	12

Transcurrido el tiempo de reacción, el producto final se traslado a un embudo de decantación para separar el biodiesel crudo y la glicerina (previa filtración del catalizador, en los casos en que se utilizaron

catalizadores heterogéneos). Al biodiesel crudo se le retiró el exceso de alcohol con la ayuda de un rotaevaporador, y luego se le realizaron lavados con agua caliente hasta obtener un pH neutro en las agua de lavado. Finalmente, el biodiesel se secó a 100 °C para eliminar la humedad residual. El rendimiento de la reacción y la pureza del biodiesel de cada prueba, se calcularon mediante las Ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\text{Rendimiento} = \frac{g \text{ biodiesel}}{g \text{ biodiesel teórico}} \times 100 \% \quad (1)$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{g \text{ biodiesel}}{g \text{ biodiesel teórico}} \times 100 \% \quad (2)$$

Los gramos de biodiesel teórico en la Ecuación 1, equivalen a los gramos de biodiesel que se obtendrían a partir de los gramos de aceite iniciales asumiendo una completa reacción. Los gramos de metilésteres en la Ecuación 2 se determinaron para cada tratamiento mediante cromatografía de gases, utilizando un equipo de cromatografía gaseosa Agilent 7890A con una columna Agilent J&W HP-Innowax y un detector de ionización de llama (FID). Los gramos de biodiesel en las Ecuaciones 1 y 2 corresponden a los gramos de biodiesel obtenidos al final de cada tratamiento.

3. RESULTADOS

3.1. Preparación y caracterización de los catalizadores soportados en alúmina

Se prepararon cuatro catalizadores soportados en alúmina por impregnación húmeda de bases (hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) y carbonatos (carbonato de sodio y carbonato de potasio). La Tabla 3 presenta los resultados del área superficial de los catalizadores calcinados y sin calcinar, así como el porcentaje de hidróxido o carbonato añadido a la alúmina. Como se puede observar, todos los catalizadores presentan una caída en el área superficial en comparación con la alúmina, debido a un bloqueo o efecto cemento causado por la interacción de los cationes metálicos con el soporte catalítico (Arzamendi et al. 2007); así el catalizador con K_2CO_3 , que contiene el mayor porcentaje de catión, es el que presenta una mayor reducción del área superficial.

Tabla 3. Área superficial de los catalizadores sólidos calcinados y sin calcinar.

Catalizador	Hidróxido o carbonato soportado		Área superficial (m ² /g)
	(% p/p)	(mol/mol)	
Na ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	27.06	11.95	111.2773
Na ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ calcinado	27.56	11.95	71.3506
KOH/γ-Al ₂ O ₃	25.00	17.42	47.6964
KOH/γ-Al ₂ O ₃ calcinado	25.00	17.42	40.4149
K ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	47.70	26.40	45.3507
K ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ calcinado	47.70	26.40	29.3341
NaOH/γ-Al ₂ O ₃	10.60	6.13	96.3380
γ-Al ₂ O ₃	-	-	141.3153

La Figura 1 muestra los difractogramas arrojados por las pruebas de difracción de rayos X, realizadas a los catalizadores preparados y a la alúmina. La alúmina muestra un patrón de difracción típico con picos en $2\theta = 32^\circ, 37^\circ, 46^\circ$ y 67° (Noiroj et al. 2009); la presencia de picos en $2\theta = 15^\circ, 18^\circ, 21^\circ, 25^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 32^\circ, 35^\circ, 37^\circ, 41^\circ, 46^\circ, 51^\circ$ y 55° revela la presencia de nuevas fases conformadas por $K_2O, Na_2O, Al-O-Na, Al-O-K$ (productos de la reacción entre las sustancias cargadas y la alúmina) y de Na_2CO_3, K_2CO_3, KOH y $NaOH$, que no se dispersa bien y no reacciona con la alúmina (Noiroj et al. 2009, Arzamendi et al. 2007, D' Cruz et al. 2007). Todos estos compuestos presentes en los catalizadores, son los responsables de la caída del área superficial mencionada anteriormente. En general se observó una reducción de las intensidades de los picos de difracción al calcinar las muestras; esto indica que durante la calcinación las sales e hidróxidos se funden formando fases menos cristalinas.

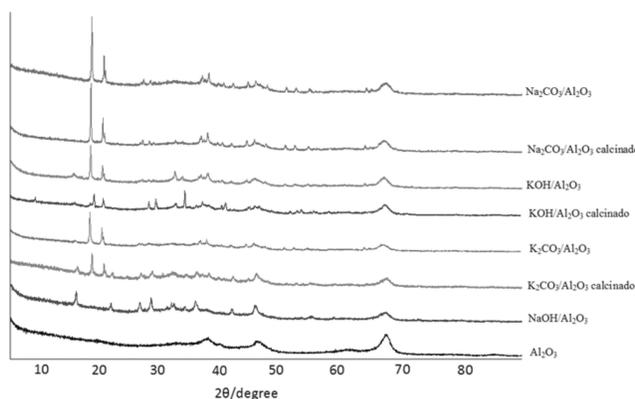


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores preparados.

En la Figura 2 se muestran micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a los catalizadores heterogéneos preparados. Los catalizadores presentan un aspecto granular no uniforme y un tamaño menor que el de la alúmina

precursora, debido la acción mecánica a que son sometidos en su preparación. Los catalizadores calcinados muestran una granulometría menor que los correspondientes no calcinados a excepción del KOH/

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado, que muestra un aspecto similar a su estado sin calcinar. En las micrografías se observa que la calcinación conduce a la formación de una capa más dispersa de material soportado.

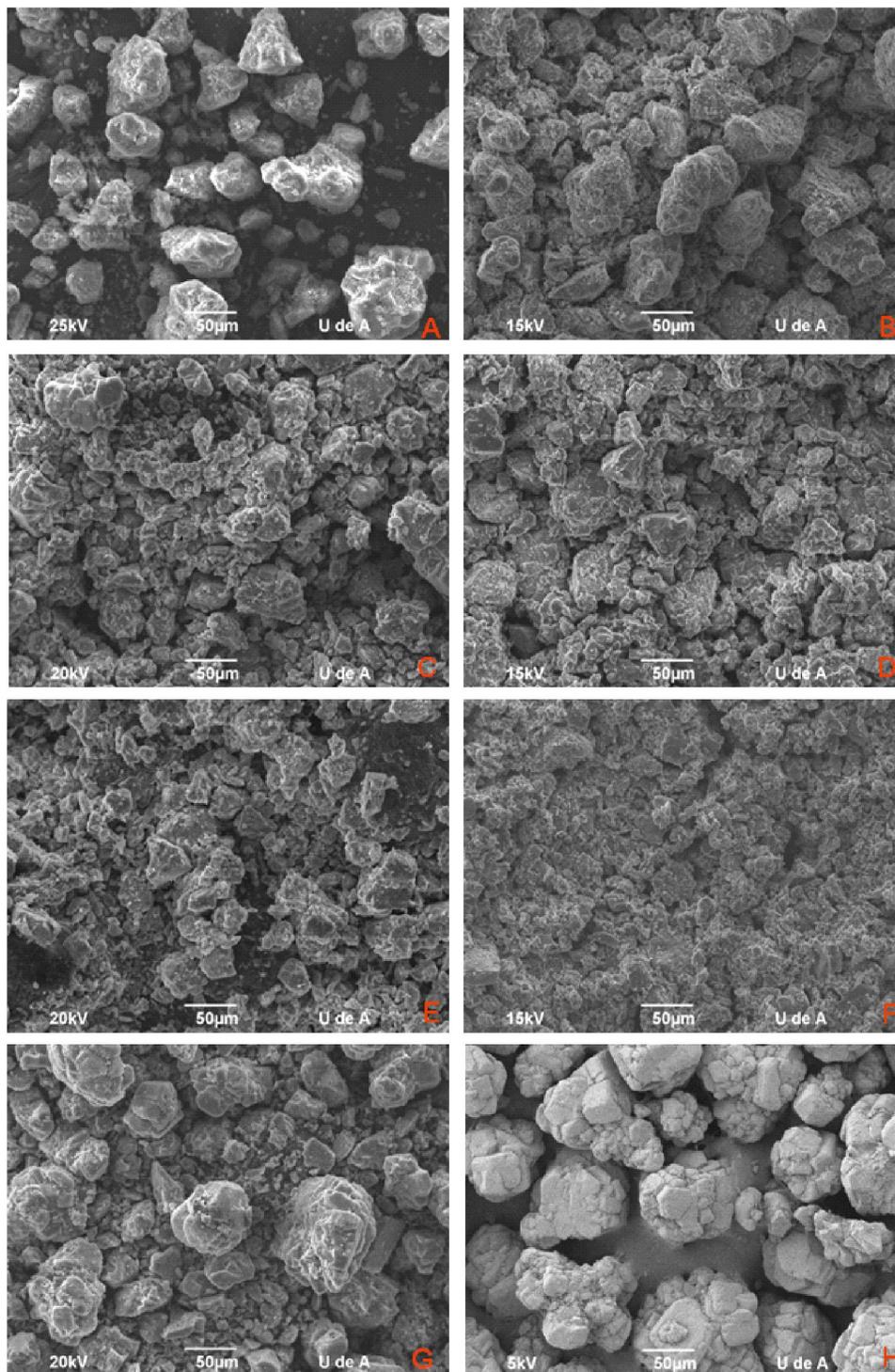


Figura 2. SEM catalizadores preparados: A) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; B) $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado; C) $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$; D) $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado; E) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; F) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado; G) $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$; H) Al_2O_3 .

En la Tabla 4 se muestran resultados de análisis elemental mediante espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (EDS) de algunos catalizadores preparados. En ella se puede observar como después de la calcinación, el porcentaje de sodio superficial en $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y el porcentaje de potasio superficial en $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado aumentan, mientras que el porcentaje de aluminio y de carbono disminuyen. Esto se puede explicar por un proceso de fusión de las sales que aumenta su cobertura de la superficie del soporte, lo cual confirma los anteriores resultados de las pruebas de caracterización de los catalizadores.

Tabla 4. Resultados análisis EDS a catalizadores evaluados.

Catalizador	Elementos (p/p %)				
	Al	O	Na	K	C
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	34.24	53.29	5.41	-	7.06
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado	27.89	55.59	10.48	-	6.04
$\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	24.93	48.56	-	11.36	15.15
$\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado	24.77	50.16	-	14.83	10.25
$\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado	24.52	53.18	-	7.04	15.26
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	45.02	54.98	-	-	-

3.2. Comparación de catalizadores homogéneos y heterogéneos

Se realizó una evaluación del rendimiento de reacción y la pureza final del biodiesel, en la reacción de transesterificación de aceite de palma con los catalizadores heterogéneos sintetizados y algunos catalizadores homogéneos; se evaluaron las formas calcinadas de los catalizadores heterogéneos, a excepción del $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que Arzamendi et al. (2007) reportan que este catalizador produce mejores conversiones a metiléster en su forma no calcinada.

En la Tabla 5 se reportan los promedios y la desviación estándar de los valores de rendimiento y pureza de biodiesel obtenido para cada catalizador evaluado. Se realizó una prueba de transesterificación de biodiesel con alúmina como blanco, pero ésta no produjo ningún resultado transcurrido el tiempo de reacción (no presentó separación de fases glicerina y biodiesel).

Al realizar un análisis de varianza con los valores de rendimiento de reacción para cada catalizador (Tabla 6), a un nivel de significancia α de 0.05, se obtiene un valor P de 0.0025, por lo que se concluye que existe

una diferencia estadística significativa entre los rendimientos promedios de los catalizadores evaluados.

Tabla 5. Rendimiento de reacción y pureza de biodiesel de los catalizadores evaluados.

Catalizador	Rendimiento (S) (%)	Pureza (S) (%)
CH_3ONa	96.80 (0.85)	87.99 (1.72)
NaOH	94.65 (0.64)	87.01 (0.75)
KOH	95.55 (1.06)	87.13 (0.35)
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado	89.40 (0.42)	68.86 (0.31)
$\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado	94.00 (1.41)	85.15 (0.15)
$\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado	95.85 (1.06)	89.55 (0.08)
$\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	93.30 (1.27)	75.04 (2.15)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)

S: desviación estándar

Tabla 6. Análisis de Varianza (ANOVA) para el rendimiento de reacción.

Fuente de variación	Sumas de cuadrado	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre los grupos	70.787	6	11.798	11.510	0.002
Dentro de los grupos	7.017	7	1.025		
Total	77.964	13			

Una prueba de comparaciones múltiples por el método de mínima diferencia significativa al 95% de confianza, permite determinar que el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado, presenta una diferencia estadísticamente significativa en el rendimiento de la reacción con respecto a los demás catalizadores evaluados, arrojando el menor rendimiento de reacción. Aunque el metóxido de sodio (CH_3ONa) produce el valor medio de rendimiento más alto, este es estadísticamente igual a los catalizadores $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado, KOH y

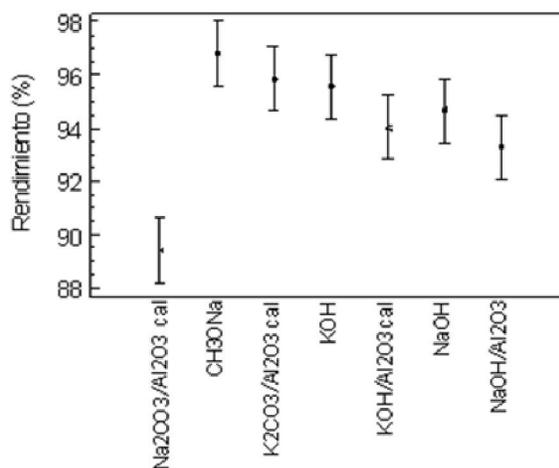


Figura 3. Medias e intervalos de mínima diferencia significativa al 95% para el rendimiento.

NaOH. Los catalizadores $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presentan diferencia estadística significativa entre sí. La Figura 3 muestra los resultado de la prueba de mínima diferencia significativa para el rendimiento de reacción con los catalizares evaluados.

Al igual que para el rendimiento de reacción, al realizar un análisis de varianza para la pureza de biodiesel (Tabla 7), se obtiene una diferencia estadística significativa entre los catalizadores evaluados, debido a que el valor P (0.000) es menor que el nivel de significancia á empleado en el análisis (0.05).

Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA) para la pureza del biodiesel.

Fuente de variación	Sumas de cuadrado	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
Entre los grupos	737.696	6	122.949	102.680	0.000
Dentro de los grupos	8.382	7	1.197		
Total	746.078	13			

La prueba de comparación múltiple por el método de mínima diferencia significativa al 95% de confianza para los valores de pureza de biodiesel con cada catalizador, permite determinar que los catalizadores $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los que generan la menor pureza de metilésteres (68,86 y 75,04%). Los catalizadores homogéneos y el $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado son los que generan las purzas más altas, y no muestran diferencia estadística significativa entre ellos. En la Figura 4 se muestran los resultados de la prueba de mínima diferencia significativa para la pureza de biodiesel obtenido con cada catalizador.

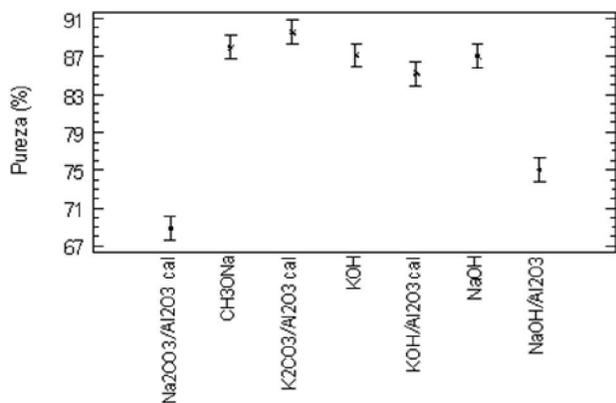


Figura 4. Medias e intervalos de mínima diferencia significativa al 95% para la pureza del biodiesel.

Como se puede apreciar en la Figura 5, en general los catalizadores $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los que presentan los rendimientos de reacción y las purzas de biodiesel más bajos; los demás catalizadores presentan rendimientos y purzas de biodiesel más altos. Todos los catalizadores que contienen potasio en su estructura, presentan purzas y rendimientos altos, incluyendo al $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y al $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado.

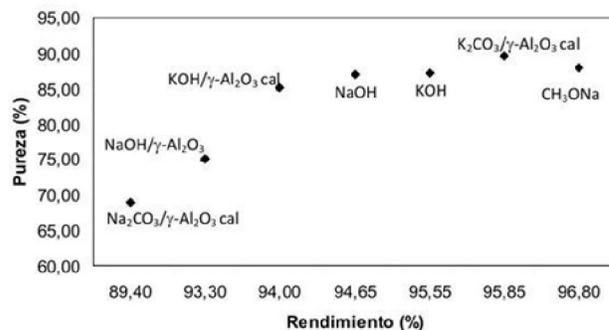


Figura 5. Rendimientos y purzas de reacción de los catalizadores evaluados.

La Figura 6 muestra la relación entre la pureza y el rendimiento y el número de sitios activos de cada catalizador; estas relaciones se obtuvieron dividiendo la pureza y el rendimiento entre el número de moles de carbonato o hidróxido añadidas a cada catalizador. Se puede observar que en este caso, el catalizador $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado es el que presenta mayor calidad del sitio activo, produciendo el mayor rendimiento y pureza por número de moles, y por lo tanto es el mejor catalizador.

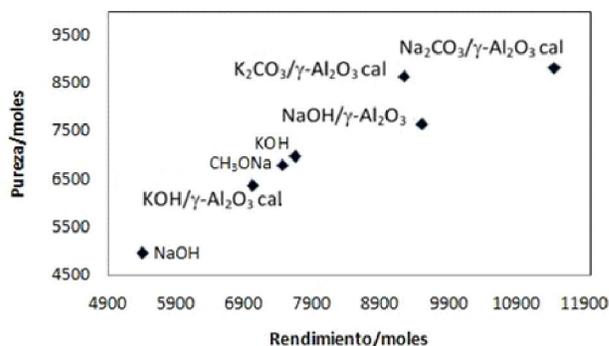


Figura 6. Pureza y rendimiento de catalizador por número de sitio activo.

4. CONCLUSIONES

- Los análisis y pruebas realizadas a los diferentes catalizadores heterogéneos preparados muestran que el proceso de impregnación húmeda modificó la estructura original del soporte catalítico. El método de impregnación húmeda muestra ser un buen método para la producción de este tipo de catalizadores.
- La calcinación de los catalizadores cargados con los carbonatos y las bases de Na y K mejoran la dispersión de estos compuestos sobre el catalizador.
- Comparando los catalizadores de acuerdo al nivel de calidad del sitio activo, el orden de actividad de mayor a menor, es el siguiente: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado > $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado > $\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > KOH > CH_3Na > $\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado > NaOH .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias, a la Universidad de Antioquia, a la Universidad Popular del Cesar y al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Cesar (CIDTEC) por el apoyo al programa Jóvenes Investigadores y por la financiación de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

- Arzamendi, G., Campo, I., Arguiñarena, E., et al, 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal*, 134, pp. 123-130.
- Barnwal, B. and Sharma, M., 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, pp. 363-378.
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., Bunyakiat, K., 2009. Al_2O_3 -supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil, *Chemical Engineering Journal*, 14, pp. 468-474.
- Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., et al, 2007. Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Heterogeneous Base Catalyst, *Energy & Fuels* 21, pp. 3109-3112.
- Cardeño, F., Rios, L., Alexander, F., Giraldo, S., David, E., Guzmán, A., 2008. III Congreso Internacional Sobre

Uso Racional y Eficiente de la Energía, Medellín, Colombia.

- D’Cruz, A., Kulkarni, M., Meher, L., Dalai, A., 2007. Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 84, pp. 937-943.
- Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., 2005. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 283, pp. 111-116
- Liu, X., He, H., Wang, Y., et al, 2008. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel*, 87, pp. 216-221.
- Ma, F. and Hanna, M., 1999. Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70, pp. 1-15.
- Ma, H., Li, S., Wang, B., et al, 2008. Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by $\text{K}/\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as Heterogeneous Base Catalyst, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 85, pp. 263-270.
- Mittelbach, M. and Remschmidt, C., 2006. Biodiesel: The Comprehensive Handbook, Vienna, Martin Mittelbach.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, et al., 2009. A comparative study of $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy*, 34 pp. 1145-1150.
- Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology*, 92, pp. 297-305.
- Vyas, A., Subrahmanyam, N., Patel, P., 2009. Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst, *Fuel*, 88, pp. 625-628.
- Watkins, R., Lee, A., Wilson, K., 2004. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications, *Green Chemistry*, 6, pp. 335 – 340.
- Xie, W., Peng, H., Chen, L., 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 300, pp. 67-74.