

Evaluación de catalizadores de óxido de zinc y su actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel

Deicy Barrera Diaz¹, Gabriel Camargo¹, Miguel Molano¹, Liliana Giraldo², Juan Carlos Moreno-Piraján³.

¹Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Bogotá, Colombia.

²Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

³Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría Aplicada.

Evaluation of zinc oxide catalysts and their catalytic activity in the reaction for the production of transesterification biodiesel

Avaluació de catalitzadors d'òxid de zinc i de la seva activitat catalítica a la reacció de transesterificació per a la producció de biodièsel

Recibido: 27 de febrero de 2007; revisado: 26 de febrero de 2008; aceptado: 11 de marzo de 2008

RESUMEN

Con el fin de obtener un mayor rendimiento en la producción de biodiésel, comparado con el obtenido en estudios previos⁽¹⁾, se sintetizaron catalizadores de óxido de zinc empleando los métodos de impregnación y sol-gel. En el primero, se utilizaron como soportes catalíticos, γ - Al_2O_3 y la zeolita Faujasita Y, variando diferentes parámetros tales como concentración de la solución y tiempo de impregnación; la sal escogida para realizar la impregnación fue cloruro de zinc (ZnCl_2). En la técnica sol-gel se empleó como precursor un alcóxido, acetato de zinc, $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, en la cual la relación molar acetato: agua y el pH de la solución fueron las variables seleccionadas. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, análisis termogravimétrico y fisisorción de nitrógeno a 77K. La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor con chaqueta de calentamiento a una temperatura de 55 °C y a presión atmosférica por un período de 6 horas; la relación molar aceite-metanol fue 1:40 y el porcentaje de catalizador fue del 5 % w/w con respecto al aceite de palma. El mayor rendimiento de biodiésel se obtuvo empleando el catalizador soportado en γ - Al_2O_3 con un tiempo de impregnación de 24 h, una concentración de ZnCl_2 1M, alcanzando un área superficial de 133 m²/g y una distribución básicamente mesoporosa.

Palabras clave: Catalizadores heterogéneos. Impregnación Sol-gel. Área superficial. Biodiésel. Transesterificación.

SUMMARY

With the purpose to achieve a higher yield in the production of biodiesel, in relation with previous research, zinc oxide catalysts were synthesized using the methods of impregnating and sol-gel. In the first method, γ - Al_2O_3 and the zeolite Faujasite Y were used as catalytic carriers, varying different parameters such as solution concentration and impregnating time; the chosen salt to perform the impregnating was zinc chloride (ZnCl_2). In the sol-gel technique, the alcoxide zinc acetate $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, was used as a precursor in which the molar ratio and pH of

the solution were the selected variables. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy, thermogravimetric analysis and nitrogen physisorption at 77K. The transesterification reaction was carried out in a reactor with heating jacket at a temperature of 55°C and atmospheric pressure for a period of six hours; the molar ratio oil – methanol was 1:40 and the catalyst was 5% w/w with respect to palm oil. The highest biodiesel yield was obtained using the catalyst supported on γ - Al_2O_3 , with an impregnation time of 24 hours, a concentration of ZnCl_2 1M, with a surface area of 133m²/g and a basically mesoporous distribution.

Key words: Heterogeneous catalysts. Impregnating. Sol-gel. Superficial area. Biodiesel. Transesterification.

RESUM

Per tal d'obtenir un major rendiment en la producció de biodièsel, comparat amb l'assolit en estudis previs⁽¹⁾, es sintetitzen catalitzadors d'òxid de zinc emprant els mètodes d'impregnació i sol-gel. En el primer cas, s'utilitzen com suports catalítics, γ - Al_2O_3 i la zeolita Faujasita Y, variant diferents paràmetres com la concentració de la solució i el temps d'impregnació; la sal escollida per realitzar la impregnació és clorur de zinc (ZnCl_2). En la tècnica sol-gel, s'empra com precursor un alcòxid, acetat de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, essent la relació molar acetat: aigua i el pH de la solució les variables seleccionades. Els catalitzadors es caracteritzen per difracció de raigs X, espectroscòpia d'absorció atòmica, anàlisi termogravimètric i fisisorció de nitrogen a 77K. La reacció de transesterificació es realitza en un reactor con camisa d'escalfament a una temperatura de 55 °C i a pressió atmosfèrica amb una durada de 6 hores; la relació molar oli-metanol és 1:40 i el percentatge de catalitzador és del 5 % w/w amb respecte a l'oli de palma. El major rendiment de biodièsel s'obté emprant el catalitzador suportat en γ - Al_2O_3 amb un temps d'impregnació de 24 h, una concentració de ZnCl_2 1M, assolint una àrea superficial de 133 m²/g i una distribució bàsicament mesoporosa.

Mots clau: Catalitzadors heterogenis, impregnació, sol-gel, àrea superficial, biodièsel, transesterificació.

1. INTRODUCCIÓN

Más del 90 % de los combustibles son sintetizados sobre un catalizador, y un 80 % de todos los productos químicos son producidos con ayuda de catálisis⁽²⁾. En este trabajo se aplica la catálisis heterogénea en la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel a partir de aceite de palma. El biodiésel es considerado como un posible sustituto del combustible convencional, compuesto de ésteres metílicos que pueden ser obtenidos a partir de triglicéridos en aceites vegetales por medio de la transesterificación con metanol. Este biocombustible posee las mismas propiedades del diésel obtenido de la refinación del petróleo y puede ser mezclado con éste en cualquier proporción⁽³⁾.

Debido a los grandes beneficios que genera la producción de biodiésel a partir de la transesterificación de aceite de palma, por ser un combustible renovable y de baja toxicidad, éste se ha convertido en una de las alternativas más acertadas de sustitución energética que a la vez responde a la necesidad de proteger el medio ambiente.

Los aceites vegetales usualmente contienen ácidos grasos libres (FFA), esteroides, agua y otras impurezas, por esta razón el aceite no puede ser usado directamente. Para superar estos problemas el aceite requiere modificaciones químicas principalmente transesterificación, pirolisis y emulsificación. Entre estos la transesterificación es la clave y el principal paso para producir un combustible limpio y medioambientalmente seguro a partir de aceites vegetales⁽⁴⁾. Al darse en esta reacción el desplazamiento de un alcohol desde un éster a otro, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, para producir ésteres y glicerina, y para hacer esto posible es necesaria la adición de un catalizador a la reacción⁽⁵⁻⁷⁾ el cual es usado para reducir la alta viscosidad de los triglicéridos. Mediante la reacción de transesterificación es posible obtener biodiésel controlando algunos factores influyentes tales como: relación molar entre el metanol y el aceite de palma y la cantidad de catalizador empleada. Esta reacción se muestra en la figura 1.

Uno de los principales problemas encontrados previamente en la producción de biodiésel, fue sin lugar a dudas el bajo rendimiento obtenido⁽¹⁾. Dado que el catalizador juega un papel importante en el proceso de transesterificación del aceite de palma, éste debe cumplir con algunos requerimientos que no solo permitan que la reacción se lleve a cabo, sino que además permitan la obtención de un rendimiento considerable. Los principales requerimientos del catalizador son una alta área superficial para obtener una alta actividad catalítica y una mayor selectividad, y un tamaño de poro adecuado, el cual debe ser mayor al del triglicérido para que éste pueda ser adsorbido⁽⁸⁾.

El problema que se plantea en la preparación de catalizadores, es encontrar un método que permita dispersar la fase activa con la mayor extensión posible sobre la superficie del soporte para tener una mayor eficiencia del catalizador. La selección del catalizador a sintetizar se hizo teniendo en cuenta sus propiedades entre las cuales están su estabilidad, área superficial, disponibilidad del soporte y costos de obtención y el uso final que se le daría⁽⁹⁾. Con respecto al biodiésel y comparando entre el catalizador homogéneo y el heterogéneo, el segundo da la posi-



Figura 1. Ecuación general de la transesterificación de triglicéridos⁽⁹⁾.

bilidad de ser reutilizado, mientras que la concentración del catalizador homogéneo se reduce por la formación de jabones. En el proceso heterogéneo, la formación de estos jabones prácticamente se suprime, y por lo tanto, no se crean emulsiones de glicerina en la fase apolar, disminuyendo el tiempo de separación de las fases por decantación. En este estudio, se emplean dos métodos de obtención, impregnación y sol-gel, del catalizador escogido, óxido de zinc, el cual es considerado como un catalizador ácido y, de acuerdo a estudios realizados previamente, permite obtener uno de los mayores rendimientos en comparación a otros catalizadores⁽¹⁰⁻¹²⁾. Con el método de impregnación se busca que los catalizadores soportados, los cuales consisten en especies activas, típicamente metales u óxidos metálicos, dispersas a través de un soporte catalítico, ofrecen una considerable área superficial y una compleja estructura porosa⁽¹³⁾. Esta especie activa no forma una lámina continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeños gránulos o cristalitas, exponiendo una superficie aún mayor.

Al emplear el método sol-gel el cual involucra la transición de un sistema desde un líquido «sol» hasta una fase sólida «gel», se busca obtener las ventajas que éste ofrece sobre otros métodos de obtención de catalizadores, entre las cuales se encuentra un mejor control sobre el área superficial, el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro. La estructura final del material depende de varios parámetros tales como: estabilidad de los reactivos, cantidad de agua, temperatura y especialmente del pH⁽⁶⁾. Cuando son aplicados en reacciones de catálisis, los geles exhiben mejores actividades y/o selectividades. Sus actividades específicas (por gramo de material) son en general muy altas, debido a sus grandes áreas superficiales, por lo cual los catalizadores obtenidos por la ruta sol-gel son considerados catalizadores donde la selectividad es la meta principal⁽¹⁴⁾.

2. MATERIALES

2.1. Catalizadores

En los catalizadores soportados ZnO/ γ -Al₂O₃ y ZnO/Faujasita Y se empleó como fase activa la sal ZnCl₂ y los soportes catalíticos γ -Al₂O₃ y la zeolita Faujasita Y respectivamente. Para el catalizador de ZnO obtenido por la ruta sol-gel se escogió como precursor el alcóxido Zn(CH₃COO)₂ y el etanol como solvente; entre las ventajas de este precursor está la posibilidad de controlar las reacciones de hidrólisis y condensación de medios químicos. Adicionalmente, se requiere que los componentes sean solubles en el medio de reacción y deben ser lo suficientemente reactivos para incentivar la formación del gel⁽¹⁵⁾.

2.2. Biodiésel

En la producción de biodiésel se escogió el aceite de palma híbrido, el metanol como solvente y se probaron los diferentes catalizadores obtenidos. Así, las variables del diseño experimental fueron los catalizadores, dejando fijas las relaciones molares aceite:metanol de 1:40 y un porcentaje de catalizador del 5 % w/w.

3. EXPERIMENTACIÓN

3.1. Catalizadores

Los procesos que se llevaron a cabo en la síntesis de los distintos catalizadores tuvieron diferentes etapas de acuerdo a las características finales deseadas y a las propie-

dades de los soportes, la fase activa y los precursores de cada método de síntesis.

El proceso de impregnación se llevó a cabo utilizando dos soportes catalíticos, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Faujasita Y, buscando la mejor dispersión de la fase activa, el Zn. La sal escogida para realizar la impregnación fue cloruro de zinc; para esta selección se tuvo en cuenta la solubilidad de la sal y la cantidad de zinc presente en ella.

3.1.1. ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El proceso de impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con ZnCl_2 , está dividido en cuatro etapas que dan como resultado la obtención del catalizador deseado y cada una de ellas representa un aspecto importante en las propiedades finales del mismo. La figura 2 muestra este proceso con una descripción de cada etapa y la secuencia de síntesis.

3.1.2. ZnO/ Faujasita Y

Teniendo en cuenta que la capacidad de intercambio iónico de las zeolita se estableció la relación w/w entre la sal y la Faujasita Y⁽⁶⁾. Aunque un equivalente de Zn equivale a 32.69 g, la impregnación se hizo con diez veces la cantidad de zinc posiblemente intercambiada, para garantizar la máxima dispersión posible. Etapas adicionales al pro-

ceso descrito para el catalizador ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tales como filtración y lavado se llevan a cabo para garantizar el mayor intercambio iónico posible. La figura 3 muestra una descripción del proceso y las condiciones correspondientes para cada etapa del mismo.

3.1.3. Sol - gel

El ZnO obtenido por la ruta sol-gel se sintetizó empleando como precursor el alcóxido acetato de zinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. El proceso sol-gel involucra operaciones importantes como tiempos de envejecimiento, temperaturas y tiempos de secado y calcinación que determinan la estructura final del catalizador. La figura 4 muestra las operaciones, la secuencia correcta de éstas y las condiciones requeridas en cada una de ellas.

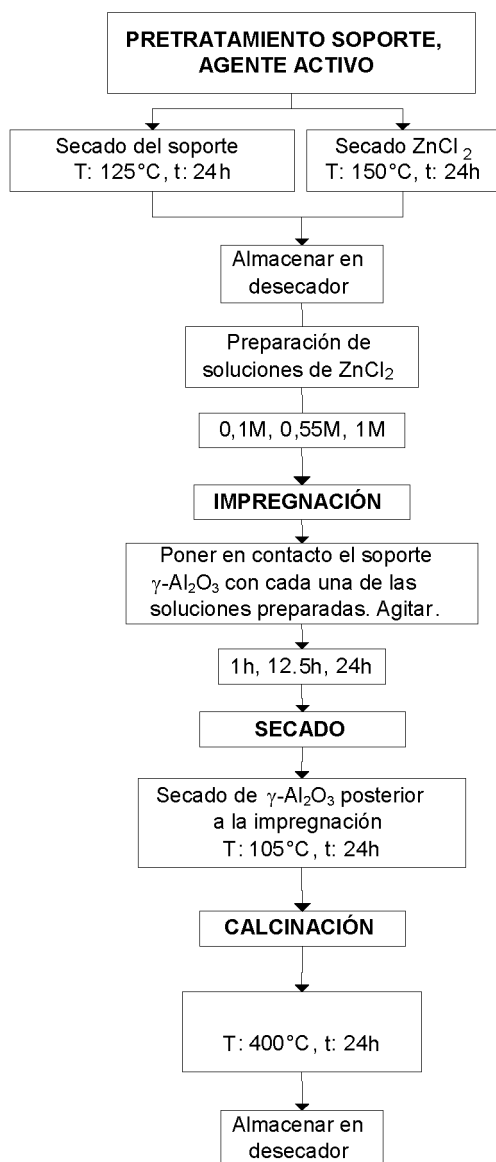


Figura 2. Proceso de síntesis de ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

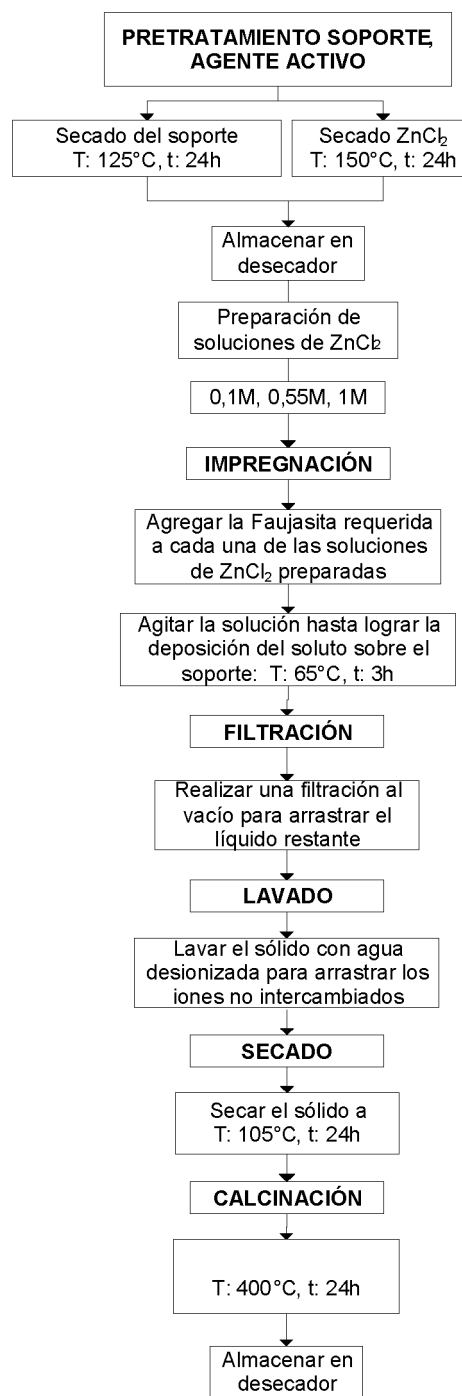


Figura 3. Proceso de síntesis de ZnO/Faujasita Y.

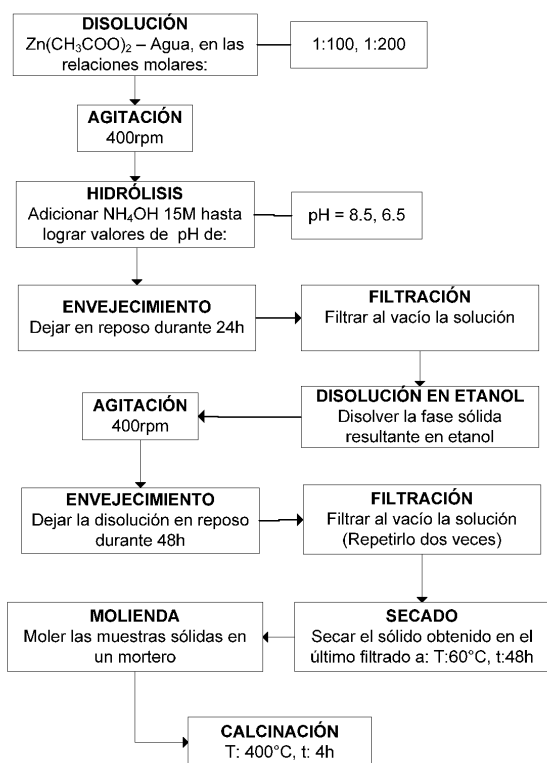


Figura 4. Proceso de síntesis de ZnO ruta sol-gel biodiésel.

3.2. Biodiésel

La cantidad de catalizador y la relación molar aceite:metanol son variables que no tienen un valor definido en este tipo de reacción con catálisis heterogénea, y que generan una importante influencia en la selectividad de la misma y por ende en el rendimiento del biodiésel. Teóricamente la relación estequiométrica requerida aceite:metanol es 1:3, una mol de triglicéridos por tres moles de alcohol, sin embargo, la transesterificación es una reacción de equilibrio en la cual se requiere un exceso de alcohol para desplazar la reacción hacia la derecha, es decir, hacia los productos. A medida que aumenta esta relación, disminuyen la cantidad de mono, di y triglicéridos, dando un mayor porcentaje a la producción de biodiésel⁽⁹⁾. Este proceso se llevó a cabo con una relación aceite-metanol igual a 1:40 y un porcentaje de catalizador del 5% w/w con respecto al aceite de palma. Estos valores fueron escogidos teniendo en cuenta estudios previos en los que se usó óxido de zinc comercial como catalizador⁽¹⁾. El procedimiento para llevar a cabo la producción de biodiésel se muestra en la figura 5.

La filtración es necesaria para lograr la separación del catalizador y detener rápidamente la reacción. Posterior a esta operación, se realiza la primera decantación; en esta etapa se busca obtener la separación de la mezcla en dos fases. La fase menos densa, contiene el exceso de metanol alimentado, parte de los glicéridos que no reaccionaron y la glicerina que se solubiliza en el metanol. En la fase de menor densidad, se encuentra el biodiésel producido, una parte de glicerina, glicéridos que no reaccionaron y metanol. En la operación de evaporación, se emplea un rota evaporador, para la recuperación del metanol en cada fase. Posterior a retirar el metanol de la fase de biodiésel, ésta se lleva a una segunda decantación, en la cual el tiempo adecuado es dos días a temperatura ambiente, para obtener un producto libre de impurezas. En esta decantación se forman dos fases, en la primera, la menos densa,

se encuentran los biodiésel y en la inferior, la más densa, se encuentra la glicerina contaminada con glicéridos. Finalmente, con el fin de identificar algún cambio considerable en la pureza del biodiésel producido, se realiza un tratamiento de lavado con agua purificada a 60 °C. Se hacen varios lavados, cada uno de 10 minutos aproximadamente, hasta observar que la fase inferior, agua purificada, se encuentra totalmente limpia, libre de biodiésel.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Catalizadores

4.1.1. Difracción de rayos X

Los catalizadores obtenidos tanto por el método de impregnación como el de sol-gel, se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) para analizar de forma cualitativa la estructura cristalina de los mismos. Estos difractogramas fueron obtenidos en un equipo Rigaku MINIFLEX con lámpara de cobre.

Los difractogramas obtenidos para los catalizadores soportados en Faujasita Y, presentan demasiado ruido y no dan una información sustancial. Al comparar los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ se encontró que a medida que la concentración y el tiempo de impregnación se hacían mayores, los picos característicos del ZnO se hacían cada vez más claros y la estructura inicial del soporte catalítico se veía más transformada, mostrando un cambio en su cristalinidad y una formación más definida del catalizador deseadado. La figura 6 muestra el difractograma para el ZnO/ γ -Al₂O₃ a las mayores condiciones, 24 h de impregnación y una concentración 1M, y el obtenido del soporte catalítico γ -Al₂O₃ previo a la síntesis del catalizador.

En la figura 6, se observan picos correspondientes al ZnO; al comparar los espaciados interplanares más representativos de éste óxido 2.81, 2.48 y 1.48⁽¹⁶⁾, se puede apreciar que son los que están presentes con mayor claridad en el difractograma obtenido para el ZnO/ γ -Al₂O₃ a las condiciones especificadas previamente.

En la figura 7 se puede observar que todos los picos presentes en el catalizador obtenido por la ruta sol-gel a las condiciones de menor relación molar Zn(CH₃COO)₂:Agua, 1:100 y un pH básico igual a 8, son exactamente iguales a los picos del ZnO comercial⁽¹⁶⁻¹⁷⁾.

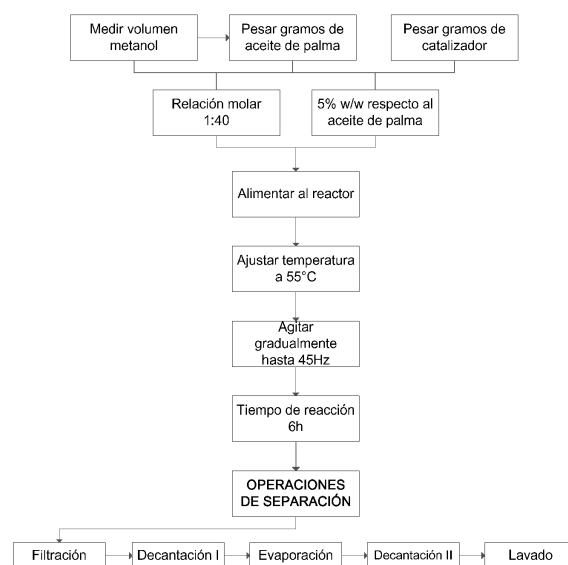


Figura 5. Esquema general para la producción de biodiésel.

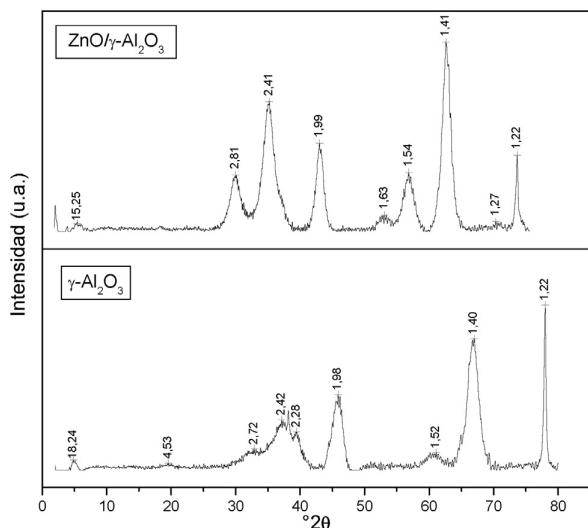


Figura 6. Difractograma de γ - Al_2O_3 y ZnO/γ - Al_2O_3 a 1M y 24 h.

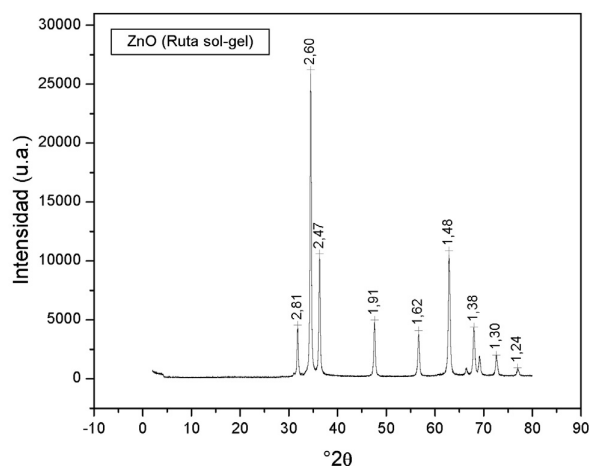


Figura 7. Difractograma ZnO ruta sol-gel a una relación molar 1:100, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:Agua, y un pH = 8.

4.1.2. Área superficial

Mediante la técnica de fisorción de Nitrógeno se estimó el área superficial por el método BET (Brunauer – Emmett – Teller). El equipo utilizado fue un AUTOSORB-3B Quantachrome, en el cual las muestras fueron desgasificadas a 150 °C por un tiempo de 10 horas aproximadamente y posteriormente analizadas a una temperatura de nitrógeno líquido, 77K.

El catalizador que presentó las mejores características texturales, es decir, alta área superficial, mesoporos, mayor cantidad de Zn retenido y una estructura cristalina adecuada fue el soportado en γ - Al_2O_3 y sintetizado a una concentración de ZnCl_2 de 1M y un tiempo de impregnación de 24 h. La figura 8 muestra la isoterma de adsorción para este catalizador.

Al determinar el área superficial, empleando el método BET, se encontró que el catalizador presentaba un área superficial de 133 m^2/g . Entre los catalizadores producidos, la mayor área superficial obtenida fue 171 m^2/g , a una concentración de 0.1M y 1 h de impregnación, sin embargo, no presentaba una cantidad de zinc apreciable según un análisis de absorción atómica y corroborado mediante la difracción de rayos X. La disminución en el área super-

ficial a medida que se incrementaba la concentración, indica que los sitios que antes estaban vacíos fueron ocupados por el ión metálico.

En los catalizadores obtenidos por la ruta sol-gel se obtuvieron áreas superficiales de 14 y 18 m^2/g con relaciones molares acetato-agua de 1:100 y 1:200 respectivamente. El ZnO soportado en Faujasita Y proporcionó un área superficial de 67 m^2/g a una concentración 1M de ZnCl_2 , siendo éstas áreas mayores a la del ZnO comercial la cual es inferior a 6 m^2/g ⁽¹⁾.

4.1.3. Distribución de tamaño y volumen de poro

Mediante la fisorción de nitrógeno se hicieron los análisis de tamaño de poro por el método BJH y el de volumen de poro por el DFT. La distribución de tamaño de poro, es un parámetro importante en la definición de los catalizadores más adecuados; al ser utilizados en una reacción de transesterificación con catálisis heterogénea, es necesario que el tamaño de poro del catalizador sea mayor al del triglicérido el cual está alrededor de 27Å⁽¹⁾ para que éste último pueda ser adsorbido y ocurra la reacción. Las figuras 9 y 10 muestran las distribuciones de poro para los catalizadores ZnO/γ - Al_2O_3 y ZnO (sol-gel). Se observa que el mayor volumen de poros se encuentra ubicado en la región mesoporosa, entre 20 y 500 Å, lo cual satisface uno de los requerimientos necesarios para que la reacción de transesterificación sea efectiva.

A diferencia de estos catalizadores, ZnO/γ - Al_2O_3 y ZnO por la ruta sol-gel, en el caso del ZnO/Faujasita Y, se observa que la mayor densidad de poros se encuentra ubicada en la región microporosa como se muestra en la figura 11. Dado que el tamaño del triglicérido, 27Å, es mayor al del catalizador, menor a 20Å, es de esperarse que el primero

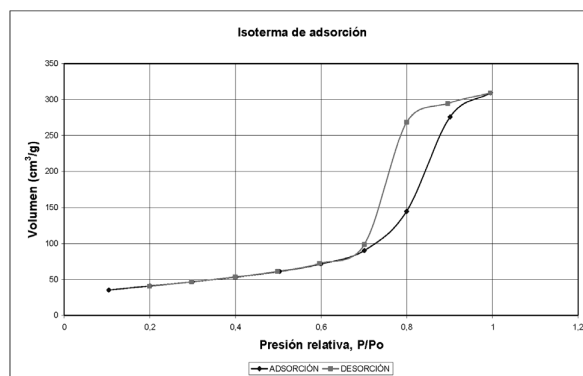


Figura 8. Isotherma de adsorción ZnO/γ - Al_2O_3 1M, 24 h.

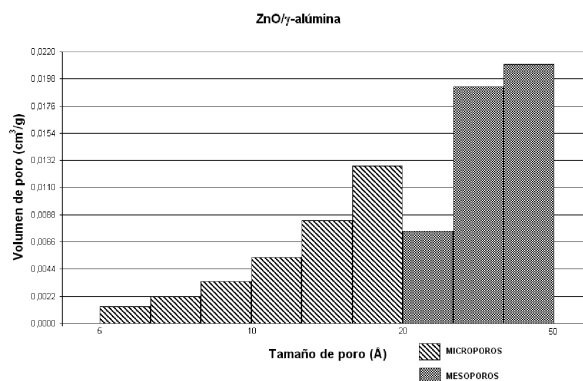


Figura 9. Distribución de tamaño de poro de ZnO/γ - Al_2O_3 .

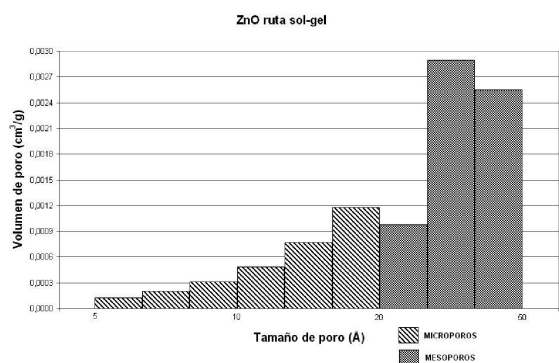


Figura 10. Distribución de tamaño de poro de ZnO (sol-gel).

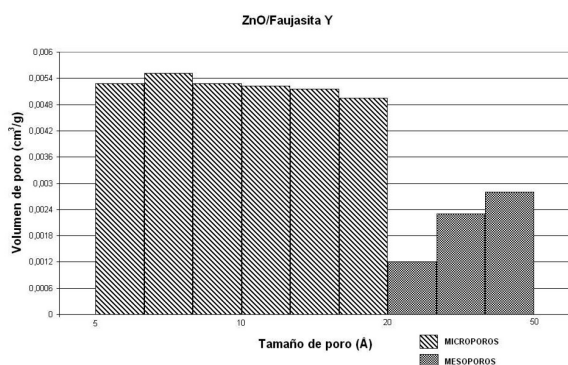


Figura 11. Distribución tamaño de poro de ZnO/Faujasita Y.

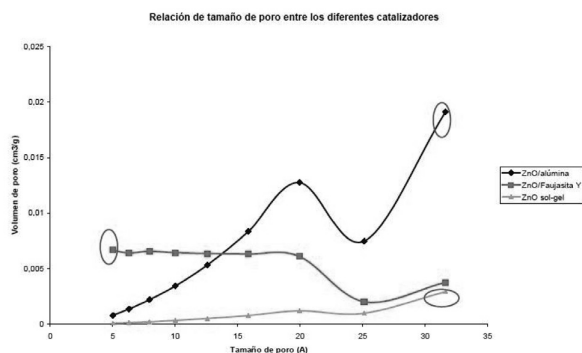


Figura 12. Relación entre el tamaño y volumen de poro de los diferentes catalizadores.

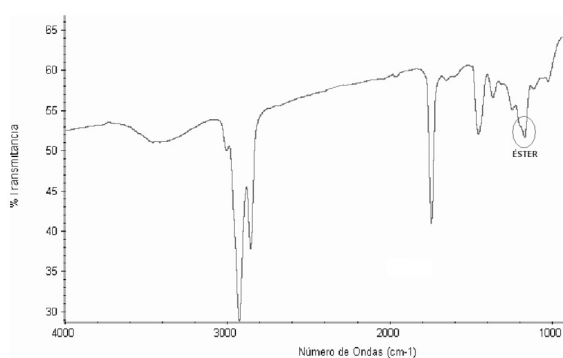


Figura 13. Infrarrojo de biodiésel.

no pueda ser adsorbido en la reacción de transesterificación y por lo tanto los resultados de rendimiento sean muy bajos.

Es de destacar, que aunque las figuras 9 y 10 correspondientes a la distribución de tamaño de poro de ZnO/ γ -Al₂O₃ y ZnO (ruta sol-gel) respectivamente, son en apariencia similares, los volúmenes de poros son mayores para el catalizador soportado sobre γ -Al₂O₃ en la región mesoporosa. La figura 12, muestra esta diferencia para los tres catalizadores sintetizados por las diferentes rutas y con los diferentes soportes. De esta forma es de esperarse que el catalizador con un mayor volumen de poros en la región mesoporosa permita que la reacción de transesterificación sea más efectiva, pues una gran parte de estos permitirá la adsorción del triglicérido.

4.2. Biodiésel

La obtención de biodiésel mediante catálisis heterogénea, se hizo empleando los tres catalizadores obtenidos. El biocombustible se caracterizó mediante espectroscopía de infrarrojo, en un equipo FT-IR Thermo Nicolet, para identificar grupos funcionales y así determinar cualitativamente la presencia de los compuestos. La determinación cuantitativa de la pureza del biodiésel se obtuvo por cromatografía de gases en un equipo GC 900 Perkin Elmer. Propiedades como densidad y viscosidad también se determinaron para comparar los valores obtenidos con las normas ASTM D1298 Y D445 respectivamente.

4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo

Se realizó una espectroscopía de infrarrojo como se muestra en la figura 13, esto con el objetivo de identificar cualitativamente la presencia de los ésteres metílicos. El espectro muestra el pico característico de los ésteres a 1740 cm⁻¹. Sin embargo, para asegurar la presencia del biodiésel obtenido y la pureza del mismo se realizó una cromatografía de gases.

4.2.2. Cromatografía de gases

Las cromatografías realizadas al biodiésel obtenido con los diferentes catalizadores, comprobaron la presencia de éste. La tabla 1 muestra la información de los picos de cada uno de los ésteres formados. Se observa que los picos de mayor intensidad son los correspondientes a metil palmitato y metil oleico, esto debido al aceite híbrido empleado como materia prima para la producción del biodiésel. Mediante la conversión obtenida y la pureza mostrada en las cromatografías realizadas se determinó que los rendimientos de la reacción cuando se hace tratamiento de lavado y sin él son muy similares, lo cual era de esperarse ya que al trabajar con catálisis heterogénea se evitan operaciones de separación que son necesarias cuando se lleva a cabo la reacción con catálisis homogénea. La tabla 2 muestra los rendimientos obtenidos con los tres catalizadores y su comparación estudios previos utilizando ZnO comercial con un área superficial inferior⁽¹⁾. Se confirmó que el tamaño de poro del catalizador era un factor importante en la reacción de transesterificación, pues al tener un tamaño mayor al del triglicérido, puede adsorberlo y llevar a cabo la reacción eficientemente. Los resultados de la tabla 2 y los obtenidos para la caracterización de los catalizadores, demuestran que el incremento en el área superficial no fue suficiente para garantizar la obtención de un mayor rendimiento en la obtención de biodiésel, pues la distribución de tamaño de poros de los catalizadores es también un factor influyente en la reacción de transesterificación; con el ZnO/Faujasita Y a pesar de tener un área superficial mayor al ZnO obtenido por la ruta sol gel y al ZnO comercial, sólo se obtuvo un rendimiento del orden del orden del 5 % estando éste muy por

TABLA I

Datos cromatograma de biodiésel obtenido con ZnO/g-Al₂O₃ 1M y 24 h.

| | ESTERES METÍLICOS | | | | | | | Ácido Palmítico |
|--------------|-------------------|-----------|------------|-----------|--------|-----------|-------------|-----------------|
| | Mirístico | Palmitato | Palmoleato | Estearico | Oleico | Linoleico | Linoleanato | |
| Tiempo (min) | 12 | 14 | 15 | 16 | 17 | 17.5 | 18 | 19 |
| Intensidad | 11880 | 13550 | 13779 | 15651 | 15997 | 16526 | 17282 | 17608 |

TABLA II

Rendimientos obtenidos con diferentes catalizadores.

| CATALIZADOR | RENDIMIENTO (%) | ÁREA SUPERFICIAL (m ² /g) |
|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| ZnO/γ-Al ₂ O ₃ | 68,48 | 133 |
| ZnO Sol-Gel | 49,78 | 18 |
| ZnO/Faujasita Y | 4,85 | 67 |
| ZnO comercial | 38,75 | < 6 |

TABLA III

Composiciones SEM ZnO/g-Al₂O₃ 1M, 24 h.

| Compuesto | Saliente 1 | Saliente 2 | Fondo |
|--------------|------------|------------|-------|
| Oxígeno (%) | 35,68 | 44,81 | 37,69 |
| Aluminio (%) | 50,63 | 43,53 | 51,42 |
| Zinc (%) | 15,46 | 16,32 | 15,06 |

debajo de los obtenidos con los otros catalizadores; esto a su vez era de esperarse de acuerdo a los resultados observados en la distribución de tamaño de poro donde la mayor densidad de poros del ZnO/Faujasita Y se encuentra en la región microporosa.

Después del análisis de textura realizado a los diferentes catalizadores y al observar su actividad catalítica en la reacción de transesterificación se quiso hacer un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) al catalizador ZnO/γ-Al₂O₃, por ser éste el que presentó mejores propiedades y resultados. Mediante este análisis se logró obtener información acerca de la morfología de la fase activa en el catalizador.

La figura 14 muestra la microscopía del catalizador a las mayores condiciones de concentración y tiempo de impregnación, 1M y 24 horas.

En la tabla 3 se observa que en diferentes lugares del sólido, la cantidad de zinc presente no tiene muchas variaciones, es decir, que la dispersión de este óxido es homogénea.

En esta microfotografía, se encontró la mayor concentración de Zn con respecto a los demás catalizadores soportados sobre γ-Al₂O₃. Con este análisis se pudo corroborar la presencia del metal dentro de la estructura del soporte, lo cual indica que la impregnación fue efectiva y que el catalizador soportado tiene las propiedades requeridas para la reacción de transesterificación.

Se pudo apreciar que no hay cambios significativos cuando se varía el tiempo de contacto pero sí hay un aumento importante cuando se incrementa la concentración de la solución.

Esta caracterización permite tener mayor seguridad acerca de los cambios presentados en la estructura del sólido inicial.

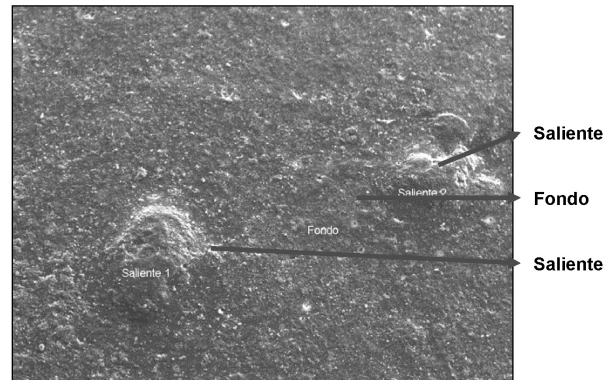


Figura 14. SEM ZnO/γ-Al₂O₃ 1M, 24 h.

5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores por dos rutas: impregnación y sol-gel empleando dos soportes: γ-Al₂O₃ y Faujasita Y, de los cuales, el soporte que presentó las mejores propiedades de superficie fue el de γ-Al₂O₃.

Las mejores condiciones en el ZnO/γ-Al₂O₃ se obtuvieron a una concentración de 1M y un tiempo de impregnación de 24 h, y aunque ésta no fue el área de mayor valor, se necesitaba compensar la cantidad de zinc impregnado con un área aceptable, la cual fue de 133 m²/g.

La faujasita Y, no presentó las características texturales requeridas para un buen rendimiento en la reacción. Su estructura interna no fue alterada considerablemente en la impregnación y las características del catalizador final mostraron un estructura microporosa que no permitió que el triglicérido fuera adsorbido y esto se vio reflejado en el bajo rendimiento obtenido para esta reacción, el cual fue 4,85 %.

La ruta sol-gel aumentó el área superficial del ZnO, de 6 m²/g a 18 m²/g. Su estructura final mostró un catalizador bien definido comparado con uno comercial. Su rendimiento, 49,78%, aunque no fue el máximo sí fue mayor al obtenido en estudios anteriores⁽¹⁾, 38,75 %, en los cuales el catalizador empleado fue ZnO comercial, con un área superficial inferior a 6 m²/g. Los mejores resultados en esta ruta se alcanzaron a una relación molar 1:200 acetato de zinc-agua y un pH básico, pues al hacerlo en un pH básico no hubo formación del gel.

En forma descendente, los mayores rendimientos en la producción de biodiésel se alcanzaron con ZnO/γ-Al₂O₃ (68,48 %), ZnO (sol-gel) (49,78 %) y ZnO/Faujasita Y (4,85 %) respectivamente.

6. RECOMENDACIONES

Para estudios futuros es interesante evaluar condiciones de presión y temperatura mayores para analizar el rendimiento del biodiésel.

Así mismo, con respecto a los catalizadores obtenidos por impregnación, es importante conocer la influencia de diferentes tiempos y temperaturas de secado y calcinación para determinar su influencia en la estructura final del sólido.

Con respecto al sol-gel, la influencia de tiempos de envejecimiento y temperatura de calcinación, ya que estos dos factores son de gran influencia en el área superficial y la distribución de tamaño de poro final⁽¹⁷⁾.

7. AGRADECIMIENTOS

Los Autores agradecen los convenios marco entre las Universidades Nacional de Colombia, Andes y Nacional de San Luis en La Argentina, dentro de los cuáles se desarrollo parte de éste proyecto. Un agradecimiento especial al Fondo Especial de Investigaciones Proyecto semilla de la Facultad de Ciencias por su financiación parcial y al Dr. Karim Sapag de la U. Nacional de San Luis, por sus aportes científicos en este trabajo.

8. BIBLIOGRAFÍA

⁽¹⁾. Riveros, L. Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido. Departamento de ingeniería química. Universidad de los Andes. (2005).
⁽²⁾. Haggin J., *Chem. Eng. News.*, 15, 30-40 (1991).
⁽³⁾. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. Synthesis of biodiésel via Acid catalysis. *Engineering Chem. Res.*, 5353-5363 (2005).
⁽⁴⁾. Lee, S.; Rutherford, A. The distribution of active ingredients in supported catalysts prepared by impregnation., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27(2), 207-340 (1985).

⁽⁵⁾. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. Possible methods for biodiésel production. Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS-CONICET, Bahía Blanca, Argentina (2005).
⁽⁶⁾. Meher, L.C. Technical aspects of biodiésel production by transesterification. Centre for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi . New Delhi (2004).
⁽⁷⁾. Infante, A. Estudio sobre la prefactibilidad técnica y económica de la producción en Colombia de los derivados del aceite crudo de palma como carburantes para motores de ciclo diesel. Universidad de los Andes (2004).
⁽⁸⁾. Perego, C.; Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, 281-305 (1997).
⁽⁹⁾. Droguett, S. Elementos de catálisis heterogénea. Secretaría general de la organización de los Estados Americanos. Washington D.C. (1983).
⁽¹⁰⁾. Suppes, G.; Dasari, M.; Doskocil, E. e i. *Catalyst* (2003).
⁽¹¹⁾. Jitputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal.*, 116, 61-66 (2006).
⁽¹²⁾. Karmee, S.; Chadha, A. Preparation of biodiésel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, 96, 1425-1429 (2005).
⁽¹³⁾. Gavrilidis, A.; Sinno, B.; Varma A. Influence of loading on metal surface area for γ -Al₂O₃ catalysts.
⁽¹⁴⁾. Pajonk, G.M. Application of de Sol-Gel Method to the preparation of some catalytic solid materials. *Heterogeneous Chemistry reviews*, 2, 129-141 (1995).
⁽¹⁵⁾. Schmidt, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline solids*, 100, 51-64 (1988).
⁽¹⁶⁾. Normas ASTM. Power Diffraction File 030888 – 1997.
⁽¹⁷⁾. Barrera D. Evaluación de las propiedades de superficie del óxido de zinc y su actividad catalítica en la transesterificación de aceite de palma con metanol. Departamento de ingeniería química. Universidad de los Andes (2006).