

Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química

Operations variables in the transesterification process of vegetable oil: a review - chemical catalysis

Andrés Felipe Rojas González¹, Erika Girón Gallego² y Harlen Gerardo Torres Castañeda³

RESUMEN

Este artículo presenta los resultados de una revisión bibliográfica de los efectos de las variables de operación sobre el rendimiento en la transesterificación química de aceites vegetales. Las variables estudiadas fueron: temperatura y tiempo de reacción, concentración molar alcohol:aceite vegetal, tipo de alcohol, tipo de catalizador, concentración de catalizador, intensidad del mezclado, y concentración de ácidos grasos libre y humedad. También se reporta que este proceso se ha llevado a cabo empleando catalizadores ácidos y básicos, a través de procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, para una amplia variedad de aceites. Se encontró que el rendimiento de la reacción se incrementa cuando la temperatura y el tiempo de reacción aumenta, pero disminuye a bajas concentraciones de catalizador (< 0,5% w/w) y altos contenidos de ácidos grasos libres (> 1% w/w) y humedad (> 3% w/w) en el aceite.

Palabras clave: transesterificación, condiciones de operación, biodiesel, aceites vegetales.

ABSTRACT

This article describes the results of a bibliographic review of the effects of operation conditions on process yield in the chemical transesterification of vegetable oil. The parameters studied were: temperature and time reaction, alcohol:oil molar ratio, catalyst and alcohol type, catalyst concentration, mixed intensity and free fatty acid and water concentration. It also reports that this process has been carried out with basic and acid catalysts using homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a wide variety of oils. It was found that reaction yield increased when temperature and time reaction increased; however this parameter decreased at low catalyst concentration (<0.5 % w/w) and high free fatty acid (> 1% w/w) and water (> 3% w/w) concentration in oil.

Keywords: transesterification, operation conditions, biodiesel, vegetable oil.

Recibido: noviembre 11 de 2008

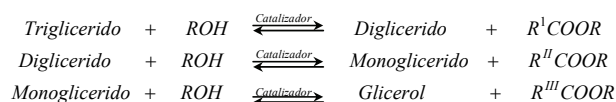
Aceptado: octubre 15 de 2009

Introducción

Por la crisis energética de 1970 se planteó la necesidad de sustituir los combustibles fósiles por combustibles provenientes de fuentes renovables. Una de estas fuentes son los aceites vegetales, cuyo uso no es nuevo, pues hace más de 100 años el investigador alemán Rudolph Diesel inventó y diseñó el motor diesel de combustión interna que funcionó con aceite de maní como combustible (Bozbas, 2008). Al utilizar aceites vegetales como combustible se presenta obstrucción de la boquilla de aspersión del combustible, formación de depósitos y oxidación del tanque y motor (Refaat, 2008). Esto se debe a que los aceites vegetales contienen ácidos grasos libres (AGL), esteroides, agua y otras impurezas, que ocasionan alta viscosidad y baja volatilidad del aceite, obligando a su modificación química para mejorar sus características carburantes y de flujo (Ma, 1999). Al aceite modificado se le conoce como *biodiesel*, que según la ASTM, es una mezcla de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos provenientes de fuentes renovables que contienen lípidos (Meher, 2006a). El biodiesel se caracteriza por ser

no tóxico, biodegradable, y libre de azufre y compuestos aromáticos. Comparado con el petrodiesel, las emisiones de CO, material particulado e hidrocarburos policíclicos de nitrógeno en la combustión del biodiesel son bajas. El CO₂ producido se recicla por fotosíntesis (Ma, 1999).

La síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales se realiza principalmente por alcoholisis o transesterificación (Vicente, 2006), debido a que es seguro y amigable con el medio ambiente. Este proceso ocurre en tres pasos consecutivos, y en cada paso se forma 1 mol de biodiesel, así (Marchetti, 2007):



R^I, R^{II} y R^{III} son hidrocarburos de cadena larga. Por lo tanto, de 1 mol de triglicérido y 3 moles de alcohol, se produce 1 mol de glicerina y 3 moles de alquil-éster (biodiesel). Como la alcoholisis es una reacción de equilibrio, se busca favorecer la reacción directa

¹ Ingeniero químico. M.Sc., en Ingeniería Química. Ph.D., en Ingeniería. Profesor Asociado, Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia, Palmira. afrojasgo@unal.edu.co.

² Ingeniera agroindustrial, Universidad Nacional de Colombia, Palmira. egrirong@palmira.unal.edu.co.

³ Químico. M.Sc., en Ciencias Químicas. Profesor Asistente, Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia, Palmira. hgtorresc@palmira.unal.edu.co.

alimentando un exceso de alcohol o retirando uno de los productos. La primera opción es la más utilizada junto con agitación para propiciar el contacto entre moléculas de glicéridos y alcohol (Barnwal, 2005). La alcoholisis se puede realizar por catálisis básica, ácida, ácido/básica, enzimática o alcohol supercrítico. En la catálisis básica el catalizador es generalmente NaOH o KOH (Vicente, 2004), mientras que en la catálisis ácida es HCl o H₂SO₄ (Loter, 2005). La catálisis ácido/base es una combinación de los dos métodos anteriores (Wang, 2006). En la catálisis enzimática los catalizadores son lipasas como la *C. rugosa*, o *C. antarctica* (Li, 2007). En alcohol supercrítico la alcoholisis se realiza con alcohol a presiones por encima de su punto crítico (Warabi, 2004). La catálisis básica y ácida, conocidas como catálisis química o inorgánica, se puede desarrollar en forma homogénea o heterogénea, según si el catalizador es líquido o sólido, respectivamente.

El objetivo de este artículo es examinar las diferentes condiciones de operación (temperatura y tiempo de reacción, tipo de catalizador y de alcohol, cantidad de catalizador, relación alcohol/aceite, intensidad de mezclado y contenido de agua y AGL) en la síntesis de biodiesel, vía catálisis inorgánica, reportadas en la literatura.

Factores que afectan el proceso de transesterificación

La transesterificación de aceites vegetales depende de las condiciones de reacción utilizadas en el proceso, tales como: temperatura y tiempo de reacción, concentración molar alcohol:aceite vegetal, tipo de alcohol, tipo y concentración de catalizador, intensidad del mezclado, tiempo de reacción y contenido de ácidos grasos libres y humedad (Ma, 1999; Marchetti, 2007). A continuación se analizan los efectos de estas variables de proceso en el rendimiento de la síntesis de biodiesel, reportados en la literatura.

Temperatura de reacción

La alcoholisis ocurre a variadas temperaturas dependiendo del aceite y alcohol empleado. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfases alcohol/aceite/biodiesel (Liu, 2008). Para el aceite de ricino la metanólisis con NaOH (0,35% en peso de aceite, pa) procede eficientemente entre 20 y 35°C (Ma, 1999), para el aceite de soja entre 45 y 60 °C (NaOH 1%, 1h) (Meher, 2006a), y para el aceite de fritura usado, AFU, a 95 °C en catálisis ácido (sulfato férrico 2%, 4h)/base (KOH 1%) (Wang, 2006).

Relación molar alcohol: aceite vegetal

En la alcoholisis química se utilizan relaciones molares mayores a la estequiométrica (> 3:1), alimentando un exceso de alcohol. Sin embargo, esto puede generar problemas de separación de las fases, disminuye el rendimiento y aumenta los costos de producción (Meher, 2006a). La relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 (Tomasevic, 2003) (rendimientos > 93%) en la metanólisis de aceite de soja, girasol, maní, algodón y AFU. En la alcoholisis en dos etapas del aceite de tabaco se utilizó una relación molar de 18:1 en la 1.^{ra} etapa, y 6:1 en la 2.^{da} (Veljkovic, 2006), y para aceite de jatrofa se empleó una relación volumétrica de 0.28:1 en la 1.^{ra} etapa, y de 0.16:1 en la 2.^{da} (Tiwary, 2007). Esto indica que la catálisis ácida requiere mayor relación molar que la catálisis básica.

Tipo de alcohol

Comercialmente el metanol es el alcohol más utilizado, aunque se pueden utilizar otros como: etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol (Lang, 2001). La selección del alcohol depende de los costos, del desempeño en la etapa de separación (Sharma, 2008), y que provenga de fuentes renovables. Se ha encontrado (Meher, 2006a) que durante la reacción se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases. Esto se puede evitar evaporando el alcohol al terminar la reacción. Se ha reportado (Cerveró, 2008) que la etanolisis mejora cuando se utiliza NaOH, debido a que se incrementa la solubilidad del alcohol en el aceite.

Tipo de catalizador

El tipo de catalizador depende de la naturaleza del aceite utilizado (contenido de AGL y agua) y de su precio (Sharma, 2008). Si el aceite tiene un alto contenido de AGL y agua se recomienda emplear catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece las reacciones de saponificación (Freedman, 1984). Sin embargo, los catalizadores básicos son los más utilizados en la industria por que se requieren temperaturas y relación molar alcohol:aceite bajas, tiempos cortos de reacción, y corroen menos los equipos y tuberías (Chalita, 2007). Los catalizadores básicos más eficientes son los alcóxidos de sodio, pero por su elevado costo son industrialmente menos utilizados.

Concentración de catalizador

Este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales (Meher, 2006a), la emulsificación de la mezcla (Barnwal, 2005), y genera costos adicionales por su consumo. Se ha encontrado (Tomasevic, 2003) que los mayores rendimientos en la metanólisis de aceite de soja con KOH se obtienen a una concentración de 1% pa (rel. molar de 6:1, 20 °C, 0,5 h); mientras que con Ca(OCH₃)₂ al 4% pa se alcanza un rendimiento del 98%, en 3 h (Liu, 2008). También se reportan (Wang, 2006) rendimientos del 97% en 4 h, en la metanólisis de AFU en un proceso en 2 etapas (sulfato férrico 2% 1.^{ra} etapa; NaOH 1% 2.^{da} etapa, a 95 °C y una relación molar de 10:1). Sin embargo, empleando un solo paso con H₂SO₄ 4% pa, el rendimiento fue del 90% (rel. molar 20:1, 10 h).

Tiempo de reacción

Se ha encontrado (Karaosmanoglu, 1996) que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción. Wang y colaboradores (Wang, 2006) transesterificaron AFU (H₂SO₄ 4% pa, relación molar metanol: aceite 16:1, a 95 °C) y encontraron que a tiempos de reacción de 1, 6 y 10 h el rendimiento fue de 27, 80 y 93%, respectivamente. Se ha reportado (Chalita, 2007) que la conversión aumenta de 87,81 a 88,90%, con tiempos de reacción de 5 y 90 minutos, respectivamente, cuando se transesterifica aceite de ricino (catalizador al 0,5%, rel. molar 3:1, a 63 °C). También se ha encontrado (Meneghetti, 2006) que se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol, con similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina, para alcanzar el mismo rendimiento.

Intensidad del mezclado

La intensidad del mezclado es importante al comienzo de la reacción, dado que al alimentar los reactivos al reactor se forma un sistema de dos fases líquidas inmiscibles entre el aceite y la solución

alcohol/catalizador (Barnwal, 2005). Una vez mezcladas las fases e iniciada la reacción, no se requiere de agitación fuerte y sostenida, aunque en la catálisis heterogénea es importante la agitación. Se han encontrado (Meher, 2006b) altos rendimientos con velocidades de agitación de 360 y 600 rpm, esto se debe a que a velocidades superiores a 360 rpm se supera el valor mínimo del número de Reynold de 10.000, garantizando que la transferencia de masa de los reactantes y productos no limite la velocidad de reacción (Albis, 2005). La forma de realizar la agitación también afecta el rendimiento de la reacción, como lo indica Sharma (Sharma, 2008), donde el rendimiento pasó de 85% a 89,5% cuando se cambia de agitación magnética de 1.000 rpm a una agitación mecánica de 1.100 rpm.

Contenido de AGL y humedad

Estos parámetros son fundamentales para determinar la viabilidad de la alcoholisis del aceite vegetal, dado a que altas concentraciones de uno de ellos o de los dos favorecen el proceso de saponificación (Ma, 1999). Se reporta (Freedman, 1984) que empleando aceites vegetales crudos se obtiene una conversión entre el 65 y el 84%, mientras que con aceites refinados, bajo las mismas condiciones, el rendimiento está entre 94 y 97%. Se ha encontrado que (Tiwary, 2007) con H_2SO_4 (1,43% pa) se reduce el contenido de AGL del 14% al 1% en peso de aceite de jatrofa. En otro trabajo (Veljkovic, 2006) se redujo la concentración de AGL en aceite de tabaco de 35% a menos del 2% empleando H_2SO_4 (1 y 2% pa). Por lo tanto, para obtener rendimientos altos el alcohol y catalizador deben ser anhidros (alcohol al 99%; NaOH o KOH al 99% de pureza), y el aceite se debe purificar o refinar para reducir el contenido de agua y AGL por debajo del 1 y 3%, respectivamente (Recinos, 2005).

En las tablas 1, 2 y 3 se resumen las condiciones de operación encontradas en la literatura para la producción de biodiesel por catálisis homogénea y heterogénea en un solo paso, y por catálisis ácido/base en dos pasos, respectivamente. En la tabla 1 se observa que la producción de biodiesel es desarrollada en su mayoría por vía básica. Esta catálisis emplea principalmente NaOH y KOH, con concentraciones entre 0,2 y 1,6%, y entre 0,5 y 1,5% pa, respectivamente. También se observa que en la catálisis ácida con H_2SO_4 se utilizan mayores concentraciones de catalizador (2,5-4% pa) que cuando se utiliza un catalizador básico (0,5-2% pa). Además, el metanol es más utilizado en transesterificación inorgánica, debido a su bajo costo y por permitir una separación fácil y rápida de los productos finales. Igualmente, se observa que la alcoholisis ácida toma más tiempo que por vía básica. De la tabla 2 se concluye que la alcoholisis por catálisis heterogénea se realiza a temperaturas mayores de 100 °C, utilizando principalmente metanol y soportando el catalizador en alúmina. También se aprecia que al llevar a cabo la reacción con metanol supercrítico los rendimientos son altos y el tiempo de reacción es corto. Esta tabla complementa la información dada por Di Serio (Di Serio, 2008) empleando zeolitas básicas, MgO/Al_2O_3 y catalizadores de Na y K soportados en Al_2O_3 . En la tabla 3 se ve que en la etapa ácida se utilizan como catalizadores el sulfato férrico y el H_2SO_4 y en la etapa básica el NaOH. Este proceso en dos pasos es más eficiente que la alcoholisis en un solo paso, ya que los rendimientos son > 91%. También se aprecian muy pocos estudios que utilizan este método. La información presentada en las tablas 1, 2 y 3 complementa la revisión realizada por Sharma (Sharma, 2008).

Conclusiones

En catálisis básica se utilizan principalmente el NaOH y el KOH, mientras que en catálisis ácida es el H_2SO_4 . Estos catalizadores se prefieren por economía, fácil manejo y adquisición, y altos porcentajes de conversión.

La catálisis básica se caracteriza por emplear concentraciones de catalizador entre 0,2 y 1,6% en peso de aceite con tiempos de reacción entre 25 y 2 h, mientras que en catálisis ácida se utilizan concentraciones de catalizador entre 0,5 y 4% en peso de aceite, con tiempos de reacción entre 10 y 80 h.

El usar catálisis básica o ácida depende de la concentración de AGL y contenido de agua en el aceite. Se aconseja emplear catálisis ácida para aceites con contenidos medianos de agua y de AGL, y catálisis homogénea ácido/base y catálisis heterogénea para altos contenidos de AGL y agua. Actualmente, la catálisis heterogénea se encuentra en investigación dado que, a pesar de obtener conversiones altas, los costos del catalizador son elevados, lo cual hace que se estén desarrollando nuevos catalizadores de muy bajo costo, fáciles de regenerar, y de bajo impacto ambiental.

El futuro en la producción de biodiesel de aceites vegetales está en la manipulación genética para obtener semillas con un mayor contenido de aceite, además de nuevas alternativas de fuentes de aceite como el zapallo (*Cucúrbita moschata Duch.*). Esto asegurará mayor disponibilidad de materia prima y reduce la competencia por tierra cultivable.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira, por la financiación del proyecto con código DIPAL No. 07CDIPAL0007, y código QUIPU No. 2010100636. De igual manera, se agradece a la estudiante Luz Mary Tenganan por sus aportes al inicio del proyecto.

Bibliografía

- Albis, A., Parra, J., Sánchez, F., Transesterificación de aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea., Ingeniería e Investigación, Vol. 25, No. 2, 2005, pp. 71-77.
- Arzamendi, G., Campo, I., Arguñarena E., Sánchez M., Montes M., Gandía L. M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH., Chemical Engineering Journal, Vol. 134, 2007, pp. 123-130.
- Bajpai, D., Tyagi, V. K, Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits., Journal of Oleo Science, Vol. 55, No. 10, 2006, pp. 487-502.
- Barnwal, B. K., Sharma, M. P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India., Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 9, 2005, pp. 363-378.
- Benavides, A., Benjumea, P. y Pashova, V., El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel., Dyna, Vol. 74, No. 153, 2007, pp. 141-150.
- Benjumea, P., Agudelo, J., Cano, G., Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel., Scientia et Técnica, Año X, No. 24, 2004, pp.169-174.

Tabla 1. Condiciones de operación en la producción de biodiesel por catálisis homogénea, un solo paso.

Aceite	Tipo de catalizador	Catalizador	[catalizador] % w/w	Alcohol	Relación molar Alcohol: Aceite	Tiempo, horas	Temperatura, °C	Rendimiento, Conversión, %	Referencia	
Usado	Ácido	H ₂ SO ₄	0.1	Metanol	3.6:1	40.0	65	55.5	Nye, 1983	
				Etanol	3.5:1		73	73.5		
				1-Propanol	3.5:1		90	57.7		
				2-Propanol	3.6:1		80	54.6		
				1-Butanol	3.6:1		105	80.5		
2-Etoxietanol	4.2:1	125	50.4							
Soya	Ácido	H ₂ SO ₄	1.0	Metanol	30:1	11.0	65	91.0	Freedman, 1984	
Colza	Básico	NaOH	1.6	Metanol	6:1	38 min. 42 min. 50 min.	65	97.32 98.18 99.69	Karaosmanoglu, 1996	
Girasol refinado	Ácido	H ₂ SO ₄	2.5	Metanol	19.5:1	6.0	60	23.0	Pereda, 2003	
	Básico	NaOH	1.1		6.25:1	12.0		60.0		
Usado	Básico	KOH	1.0	Metanol	6:1	0.5	25	43.0	Tomasevic, 2003	
								58.0		
								97.0		
Girasol	Básico	NaOH KOH NaOCH ₃ KOCH ₃	1.0	Metanol	6:1	4.0	65	83.0	Vicente, 2004	
								86.71 91.67 99.33 98.46		
Palma	Básico	NaOH KOH	0.6	Metanol	12:1	1.5	60	98.4	Benjumea, 2004	
			1.1		7:1			87.6		
Usado	Básico	NaOH KOH NaOCH ₃ KOCH ₃ KOH	1.0	Metanol	6:1	2.0	65	77.0	Encinar, 2005	
			0.5					94.0		
			1.25					75.0		
			1.5					88.0		
								74.0		
Girasol Colza Usado	Básico	KOH	1.5	Metanol	6:1	1.0	25	89.0	Vicente, 2006	
								96.0 96.11 97.21		
Usado	Básico	NaOH	0.2	Metanol	5.4:1	1	65	92.7	Felizardo, 2006	
			1.0					87.0		
Usado	Ácido	H ₂ SO ₄	4.0	Metanol	16:1	1.0	95	27.0	Wang, 2006	
						6.0		80.0		
						10.0		93.0		
Ricino	Ácido	H ₂ SO ₄	Al:ac:cat 60:10:2 mol	Metanol	6:1	6.0	60	84.0	Meneghetti, 2006	
	Básico	NaOH KOH		Etanol				80		63.0
				Metanol				60		61.0
				Etanol				80		77.0
				Metanol				60		59.0
				Etanol				80		55.0
				Metanol				60		68.0
				Etanol				80		46.0
Girasol	Básico	KOH	1.5	Metanol	4.5	1.0	25	97.17	Vicente, 2007	
					7.5		65	90.43		
							25	96.88		
							65	89.42		
Usado	Básico	NaOH KOH	0.8% m/v	Metanol	8.9:1	1.0	60	94.0	Chirinos, 2007	
			0.8% m/v		8.9:1			1.5		83.0
			1.0% m/v		6.7:1			1.0		92.0
			1.4% m/v		8.9:1			1.5		90.0
Ricino	Básico	NaOH	0.8	Metanol	9:1	2.0	25	89.0	Benavides, 2007	
			1.4		9:1		25	78.0		
			0.8		12:1		50	83.0		
			0.8		15:1		50	81.0		
Ricino	Básico	NaOH	1.0	Metanol	12:1	1.5	40	91.69	Chalita, 2007	
			1.0				63	97.81		
			0.5				40	93.71		
			0.5				63	97.31		
Palma refinado	Básico	NaOH	1.0	Etanol	6:1	1.5	72	79.8	Martínez, 2007	
Usado	Básico	NaOH KOH	1.0	Etanol	12:1	1.0	60	63.3	Encinar, 2007	
							78	74.2		
Soya Ricino Algodón	Básico	NaOH	Al:ac:cat 34:6:1 mol	Metanol	5.7:1	1.0	60	87.0 81.0 77.0	Meneghetti, 2007	
Girasol * Doméstico Restaurante	Básico	KOH	1.0	Metanol	9:1	1.0	65	98.16 97.79 95.74	Refaat, 2008	

* Es aceite virgen de girasol, y aceite usado domestico y de restaurante

Tabla 2. Condiciones de operación en la producción de biodiesel por catálisis heterogénea, un solo paso

Aceite	Tipo de catalizador	Catalizador	[catalizador] % w/w	Alcohol	Relación molar Alcohol:Aceite	Tiempo, horas	Temperatura, °C	Presión, Atm	Rendimiento,	Referencia
Colza	Básico	MgO	10	Metanol	75:1	22	65	1	64.0	Leclercq, 2001
Colza	Básico	Ba(OH) ₂	0.5	Metanol*	9:1	15 min.	65	1	95.0	Mazzocchia, 2004
Soya	Básico	Na/γ-Al ₂ O ₃ Na/NaOH/γ-Al ₂ O ₃ NaOH/γ-Al ₂ O ₃	2.0 ^a	Metanol	6:1	1	60	1	69.5 77.0 59.0	Kim, 2004
Soya	Básico	CaO CaCO ₃ MgO	0.58 1.14 1.29	Metanol*	39.3:1 39.3:1 39.6:1	10 min.	300 250 300		97.0 87.0 91.0	Tateno, 2004
Soya Ricino	Básico	Ca(OH) ₂ Silicato de Sodio Silicato de Sodio	2.0 1.5 1.5	Metanol ^k	6:1 6:1 19:1	20 min. 10 min.	100 120 120		80.0 70.0 100.0	Portnoff, 2005
Palma	Ácido	ZnO	1.0 2.0	Metanol	40:1 30:1	2	129 – 140	6.4-9.4	5.07 38.75	Riveros, 2006
Soya	Básico	MgO	5.0	Metanol	12:1	1	180 200	1	71.0 90.0	Di Serio, 2006
Girasol	Básico	CaO	3.0	Metanol*	6:1 41.1:1	15 min.	252		65.0 99.0	Demirbas, 2007
Palma	Básico	KF/ Al ₂ O ₃	4.0	Metanol	12:1	1 3	65		57.5 90.0	Bo, 2007
Girasol refinado	Básico	NaOH/Al ₂ O ₃	0.1 0.4	Metanol	12:1 6:1	1.5	50	1.0	92.0 80.0	Arzamendi, 2007
Soya	Básico	Ca(OCH ₃) ₂	2.0	Metanol	1:1 v/v	3 2	40 65	1	38.0 97.0	Liu, 2008

* Metanol supercrítico. & Irradiación por microondas. a Se utiliza hexano como co-solvente (10 ml).

Tabla 3. Condiciones de operación en la producción de biodiesel por catálisis ácido/base, dos pasos

Aceite	Catalizador ácido	[cat. ácido] % w/w	Catalizador básico	[cat. Básico] % w/w	Alcohol	Relación molar Alcohol:Aceite	Tiempo Horas	Temperatura °C	Rendimiento Conversión, %	Referencia
Tabaco	H ₂ SO ₄	1,0	KOH	1,0	Metanol	18:1	0,5	60	91.0	Veljkovic, 2006
AFU	Fe(SO ₄) ₂	2,0	KOH	1,0	Metanol	10:1	4	95	97,2	Wang, 2006
		3,0				3:1	3		91,6	
						6:1			94,2	
AFU	Fe(SO ₄) ₂	2,0	KOH	1,0	Metanol	10:1	2	95	95,7	Wang, 2007
		4,0				3	96,5			
		3,0				4	97,1			

Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing, G., Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Al₂O₃ Heterogeneous Base Catalyst., *Energy & Fuels*, Vol. 21, 2007, pp. 3109-3112.

Bozbas, K., Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 12, 2008, pp. 542-552.

Cerveró, J., Coca J., Luque, S., Production of biodiesel from vegetable oils., *Revista Grasas y Aceites*, Vol. 59, 2008, pp. 76-83.

Chalita, R., Casalins, O., Harold, M., Jiménez, M., Producción Experimental de Biodiesel a Partir de la Reacción de Transesterificación Catalítica del Aceite de Ricino., I Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe, 2007.

Chirinos, A., Guarenas, A., Morelo, D., Evaluación del rendimiento del biodiesel a partir de aceites vegetales usados de los comedores universitarios., 1er Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe, 2007.

Demirbas, A., Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide., *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, 2007, pp. 937-941.

Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minuttillo, G., Tesser, R., Santacesaria, E., Transesterification of soybean oil to biodiesel by heterogeneous basic catalysis., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, 2006, pp. 3009-3014.

Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., Heterogeneous catalysts for biodiesel production., *Energy & Fuels*, Vol. 22, 2008, pp. 207-217.

Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez, A., Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel., *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 4, 2005, pp. 5491-5499.

Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization., *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, 2007, pp. 513-522.

Felizardo, P., Neiva, M. J., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., Moura, J., Production of biodiesel from waste frying oils., *Waste Management*, Vol. 26, 2006, pp. 487-494.

Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils., *Journal of American Oil Chem. Soc.*, Vol. 10, 1984, 1638-1643.

Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K. B., Tuter, M., Ertekin, S., Investigation of the refining step of biodiesel production., *Energy & Fuels*, Vol. 10, 1996, pp. 890-895.

Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M., Park, Y. M., Kim, D. K., Lee, J. S., Lee, K.Y., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst., *Catalysis Today*, Vol. 93-95, 2004, pp. 315-320.

Lang, X., Preparation and characterization of biodiesel from various bio-oils., *Bioresource Technology*, Vol. 80, 2001, pp. 53-62.

Leclercq, E., Finiels, A., 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, No. 11, 2001, pp. 1161-1165.
- Li, W., Du, W., Liu, D., *Rhizopus oryzae* IFO 4697 whole cell catalyzed methanolysis of crude and acidified rapeseed oils for biodiesel production in tert-butanol system., *Process Biochemistry*, Vol. 42, 2007, pp. 1481-1485.
- Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., He, H., Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol., *Fuel*, Vol. 87, 2008, pp.1076-1082.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D., Suwannakarn, K., Bruce, D., Goodwin, J. Jr., *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*, Ind., *Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, 2005, pp. 5353-5363.
- Ma, F., Hanna, M. A., *Biodiesel production: a review.*, *Bioresource Techn.*, Vol.70, 1999, pp. 1-15.
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., *Possible methods for biodiesel production.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, 2007, pp. 1300-1311.
- Martínez, O., Sánchez, F., Suárez, O., *Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD.*, *Revista Ingeniería e Investigación*, Vol. 27, No. 2, 2007, pp. 34-43.
- Mazzocchia, C., Modica, G., Kaddouri, R., Nannicini, R., *Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides heterogeneous catalysts in the presence microwaves.*, *C. R. Chimie*, Vol. 7, 2004, pp. 601-605.
- Meher, L. C., Vidya, S., Naik, S. N., *Technical aspects of biodiesel production by Transesterification —a review.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 10, 2006a, pp. 248-268.
- Meher L.C. Dharmagadda V.S.S. y Naik S.N., *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel.*, *Biores. Tech.*, Vol. 97, 2006b, pp. 1392-1397.
- Meneghetti, S. M. P., Wolf, M. R., Silva, E. C., Lima, G. E. S., Silva, L., Serra, T. M., Cauduro, F., Oliveira, L. G., *Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis.*, *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, pp. 2262-2265.
- Nye, M. J., Williamson, T. W., Deshpande, S., Schrader, J. H., Snively, W. H., *Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests.*, *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 60, No. 8, 1983, pp. 1598-1601.
- Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Serra, T. M., Barbosa, D. C., Wolf, C. R., *Biodiesel production from vegetable oil mixtures: cottonseed, soybean and castor Oil.*, *Energy & Fuels*, Vol. 21, 2007, pp. 3746-3747.
- Pereda, J., Barriga, F., Álvarez, P., *Aprovechamiento de las oleínas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel.*, *Grasa y Aceites*, Vol. 54, No. 2, 2003, pp. 130-137.
- Portnoff, M. A., Purta, D. A., Nasta, M. A., Zhang, J., Pourarian, F., *Methods for producing biodiesel.*, *United States Patent*, 2005/0274065A1, Diciembre 2005.
- Recinos, G., Rodríguez, A., Hernández, C., Yeomans, J., *Metodología para la fabricación de biodiesel a partir de aceite de palma africana (Elais guineensis) y aceite de soya usado.*, *Revista Tierra Tropical*, Vol. 1, 2005, pp. 51-59.
- Refaat, A. A., Attia, N. K., Sibak, H. A., El Sheltawy, S. T., El Diwani, G. I., *Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil.*, *In. J. Env. Sci. Tech.* Vol. 5, No. 1, 2008, pp. 75-82.
- Riveros, L. M., Molano, M. A., *Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido.*, *Revista de Ingeniería Universidad de los Andes*, Vol. 24, 2006, pp. 43-51.
- Sharma, Y. C., Singh, B., Upadhyay, S. N., *Advancements in development and characterization of biodiesel: A review.*, *Fuel*, Vol. 87, 2008b, pp. 2355-2373.
- Tateno, T., Sasaki, T., *Process for producing fatty acid fuels comprising acids esters.*, *United States Patent*, 6,818,026, 2004.
- Tiwary, A. K., Kumar, A., Raheman, H., *Biodiesel production from Jatropha oil (Jatropha curcas) with free fatty acids: an optimized process.*, *Biomass Bioenergy*, Vol. 31, 2007, pp. 569-575.
- Tomasevic, A. V., Soler-Marinkovic, S. S., *Methanolysis of used frying oil.*, *Fuel Processing Technology*, Vol. 81, 2003, pp. 1-6.
- Veljkovic, V. B., Lakicevic, S. H., Stamenkovic, O. S., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., *Biodiesel production from tobacco (Nicotiana tabacum L.) seed oil with a high content of free fatty acids.*, *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp. 2671-2675.
- Vicente, G., Martínez, M., Aracil J., *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.*, *Bioresource Technology*, Vol. 92, 2004, pp. 297-305.
- Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., *A comparative study of vegetables oils for biodiesel production in Spain.*, *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, pp. 394-398.
- Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., *Optimization of integrated biodiesel production. Part I: A study of the biodiesel purity and yield.*, *Bioresource Technology*, Vol. 98, 2007, pp. 1724-1733.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 252, 2006, pp. 107-112.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Zhang, Z., *Preparation biodiesel of from waste cooking oil via two-step catalyzed process.*, *Energy Conversion & Management*, Vol. 48, 2007, pp. 184-188.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka S., *Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols.*, *Bioresource Technology*, Vol. 91, 2004, pp. 283-287.