

Transformación de ácido oleico en ésteres utilizando diferentes catalizadores en presencia de triglicéridosa

AUTORES: J.M. MARCHETTI¹, A.F. ERRAZU¹
e-mail: jmarchetti@plapiqui.edu.ar

1) Planta Piloto de Ingeniería Química. (UNS - CONICET). Camino Carrindanga Km 7 (8000) Bahía Blanca, Argentina.

Trabajo original especialmente preparado para A&G Magazine. Aceites y grasas.

Resumen / Abstract

Los aceites ácidos son una de las nuevas materias primas que se emplean en la producción de biodiesel debido a su bajo costo. Los ácidos grasos libres presentes en cualquier aceite ácido generalmente son un contaminante para la reacción de transesterificación de los triglicéridos a ésteres. Sin embargo, si la reacción de esterificación directa de los ácidos grasos libres se lleva a cabo, este desecho se transforma en una nueva materia prima aumentando la producción de biodiesel y eliminando un residuo. Por estas razones, en este trabajo se estudió la transformación de ácido oleico en ésteres empleando tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos en presencia de triglicéridos. En este estudio se compararon ácido sulfúrico (catalizador homogéneo) y una resina de intercambio básica. (catalizador heterogéneo). Cada catalizador fue empleado para la reducción de la cantidad de ácidos grasos libres bajo diferentes condiciones operativas, las variables más relevantes ensayadas fueron la temperatura de reacción, el porcentaje de catalizador empleado, la relación de alcohol a aceite y la cantidad de ácidos grasos libre presente inicialmente. Los resultados obtenidos muestran que ambos catalizadores empleados permiten obtener una alta conversión de los ácidos grasos libres, por arriba del 75%.

Acid oils are one of the new raw materials used in biodiesel production because of their low cost.

Free fatty acids present in any acid oil are usually contaminants in the transesterification reaction converting triglycerides to esters. Nevertheless, if direct esterification reaction of free fatty acids is performed, this effluent transforms into a new raw material increasing biodiesel production and eliminating residue.

These are the reasons why in this work, the transformation of oleic acid into esters has been studied employing both homogeneous and heterogeneous catalysts in the presence of triglycerides.

In this research, sulfuric acid (homogeneous catalyst) and basic interchange resin (heterogeneous catalyst) were compared. Each catalyst was employed to reduce the amount of free fatty acids under different operation conditions; the most relevant variables tested were reaction temperature, percentage of catalyst used, the relation from alcohol to oil and the amount of free fatty acids initially present.

The results obtained show that both catalysts that were employed made it possible to obtain a high conversion of free fatty acids, over 75%.

Palabras claves / Key words

Esterificación, catálisis homogénea y heterogénea, ácidos grasos libres.

Esterification, homogeneous and heterogeneous catalysis, free fatty acids.

Introducción

Debido a la crisis energética que se está produciendo y agravando día a día y por sus grandes ventajas sobre todo medio-

ambientales, el biodiesel se ha convertido en uno de los combustibles alternativos con mayor impacto, presentándose como el posible sustituto de los combustibles basados derivados del petróleo. [1]

Además, la Argentina es un gran productor mundial de oleaginosas y aceites, lo que permite esperar una buena producción de biodiesel en el corto plazo. El principal costo de la producción de

biodiesel está asociado al costo de la materia prima, siendo un aceite refinado, la elección natural para su producción. Hoy en día, se estudian las opciones de producir el Biodiesel a partir de aceites de desecho, aceites ácidos o de fritura, debido al menor costo de estas materias primas [2], [3].

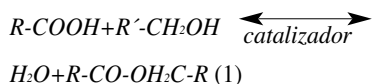
Las principales ventajas que posee el biodiesel están relacionadas con el hecho de que no genera compuestos sulfurados ni CO, dado que la combustión es mejor en el biodiesel que en el diesel oil común y prácticamente no produce material particulado.

A su vez, si la materia prima es un aceite de desecho, permite reciclar un componente parcialmente nocivo para la naturaleza. [4], [5], [6].

Desafortunadamente, el biodiesel también presenta algunas desventajas, entre las cuales se puede citar que en climas muy fríos, tiende a congelarse y necesita aditivos para poder ser utilizado [7].

Los aceites ácidos presentan como un inconveniente adicional, la presencia de ácidos grasos libres en cantidades superiores a los límites máximos permitidos por el proceso convencional para producir biodiesel (catalizador homogéneo básico). Sin embargo, pueden ser transformadas por medio de esterificación directa en biodiesel y así aumentar el rendimiento del proceso.

La reacción de esterificación directa se representa en las ecuaciones siguientes: (8), [9]



En este trabajo, se realizó la comparación de un catalizador homogéneo ácido y una resina de intercambio básica en la reacción de esterificación directa de un aceite ácido con etanol. El aceite ácido fue generado a partir de un aceite refinado de girasol, al cual se le adicionó 10 % de ácido oleico puro. Se empleó alco-

Tabla 1 - Condiciones operativas para cada experiencia

Experimento	Catalizador	Temp. [°C]	Relación Molar .	Catalizador %	Ácidos grasos libres
1	Ac. Sulfúrico	35	6.126	2.261	10.684
2	Ac. Sulfúrico	45	6.126	2.261	10.684
3	Ac. Sulfúrico	55	6.126	2.261	10.684
4	Ac. Sulfúrico	45	6.126	1.028	10.684
5	Ac. Sulfúrico	45	6.126	5.139	10.684
6	Ac. Sulfúrico	45	4.212	2.261	10.684
7	Ac. Sulfúrico	45	10.052	2.261	10.684
8	Ac. Sulfúrico	45	6.126	2.261	27.22
9	Ac. Sulfúrico	45	6.126	2.261	3.826
10	Resina	35	6.126	2.267	9.943
11	Resina	45	6.126	2.267	9.943
12	Resina	55	6.126	2.267	9.943
13	Resina	45	6.126	7.053	9.943
14	Resina	45	6.126	5.5099	9.943
15	Resina	45	4.125	2.267	9.943
16	Resina	45	5.009	2.267	9.943
17	Resina	45	6.126	2.267	27.22
18	Resina	45	6.126	2.267	2.812

^a Relación molar. Moles de alcohol (moles de triglicéridos/7 moles de AGL/3)

Figura 1 - Efecto de las diferentes cantidades de alcohol. Catalizador empleado: Ácido sulfúrico

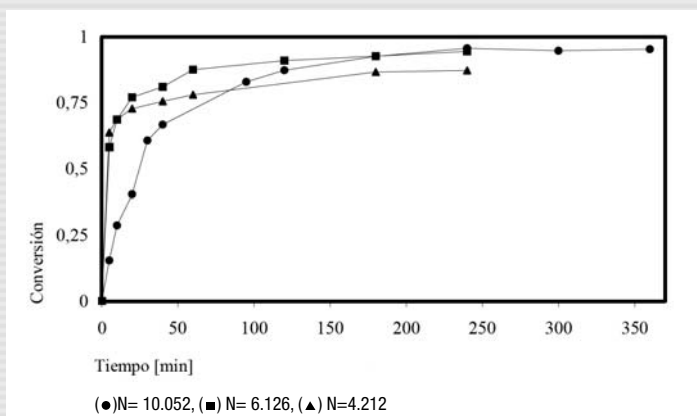


Figura 2 - Efecto de la cantidad de alcohol empleado. catalizador: Resina básica

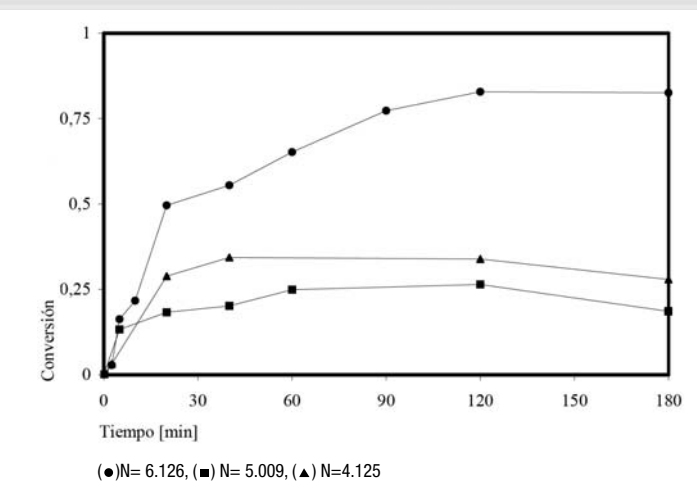
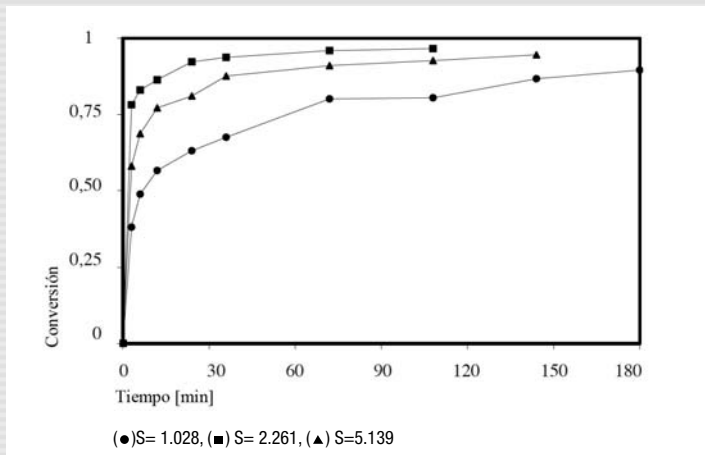


Figura 3 - Efecto de la cantidad de catalizador empleado. Catalizador: Ácido sulfúrico



hol etílico, debido a que es menos tóxico para el ser humano, más sencillo de transportar y además porque participa de un ciclo de carbono igual que los aceites, no generando un aumento de CO₂ en la atmósfera, lo que permitiría obtener un combustible 100 % natural y renovable.

Se utilizaron como catalizadores, ácido sulfúrico y una resina de intercambio básica fuerte. (Dowex monosphere 650 C). La reacción en cuestión es una reacción de equilibrio y debido a esto, un exceso de alcohol es conveniente para poder desplazar el equilibrio hacia el producto deseado.

2 - Experimental

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio de 500 ml equipado con un mecanismo de agitación que permitió controlar la agitación y fijarla en 200 rpm para todas las experiencias. La temperatura de la reacción fue controlada con un baño termostático que permite mantenerla constante con un error de ± 0.1 °C.

El aceite es alimentado al reactor, se espera que alcance la temperatura de reacción, luego se agrega el catalizador disuelto en el alcohol y en ese instante se comienza la reacción.

En el estuco, se extrajeron muestras del contenido del reactor en tiempos previamente estipulados. Las mismas fueron lavadas con agua, para frenar la reacción eliminando del medio reaccionante el alcohol y el catalizador empleado. Posteriormente, fueron centrifugadas para obtener una mejor separación de las fases acuosas y oleosas.

De la fase oleosa, una pequeña cantidad fue pesada y disuelta en éter sulfúrico y etanol para poder realizar la titulación correspondiente y así determinar la acidez remanente. La titulación se llevó a cabo con una solución de hidróxido de potasio (0,02N). En función de la cantidad de KOH empleado y haciendo uso de la ecuación siguiente, se obtuvo el valor de acidez remanente en la mezcla.

Figura 4 - Efecto de la cantidad de catalizador empleado. Catalizador: Resina básica.

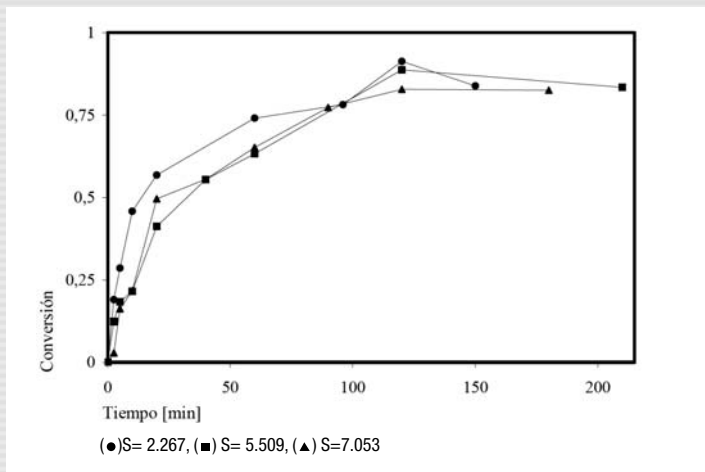
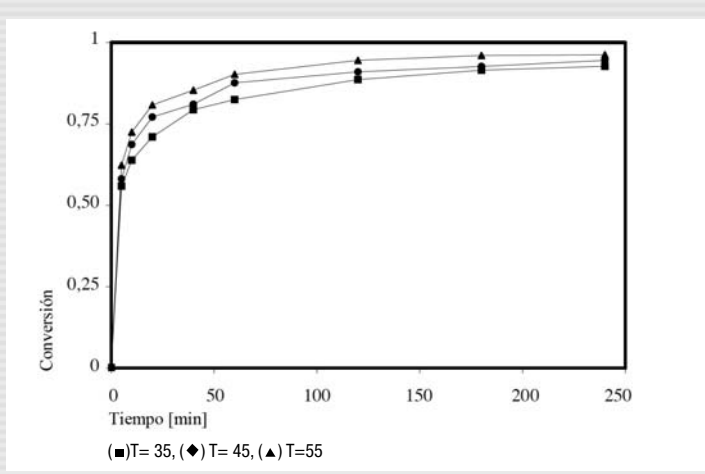


Figura 5 - Efecto de la temperatura de reacción. Catalizador: Ácido sulfúrico



$$a = \frac{V 1000 PM C}{Mg} \quad (2)$$

Utilizando la siguiente definición, la conversión de los ácidos grasos fue calculada.

$$x_{AGL} = \frac{a_i - a_t}{a_i}$$

Donde a_i es la acidez inicial del sistema y a_t es la acidez a un tiempo "t".

Las variables más relevantes que se estudiaron fueron las siguientes:

- Temperatura de reacción.
- Relación de alcohol a aceite.
- Cantidad de catalizador agregado al sistema.
- Tipo de catalizador.
- Cantidad inicial de ácidos grasos libres.

En la Tabla 1 se aprecian los experimentos realizados con los valores asignados a las variables involucradas.

3 - Resultados y discusión

3.1 Efectos de la cantidad de alcohol empleado

En este caso, se intenta analizar el efecto que tiene sobre la reacción diferentes cantidades iniciales de alcohol. Para ello, se estudiaron las experiencias 2, 6, 7, 11, 15 y 16 de la Tabla 1.

En la Figura 1, se ve claramente que la cantidad de alcohol alimentada al sistema, presenta una gran influencia en la conversión final que se alcanza, pero también en la velocidad inicial de reacción. Este fenómeno aparece porque la velocidad inicial de reacción, en función de la cantidad de alcohol, presenta un valor óptimo de trabajo a partir del cual la velocidad inicial decrece considerablemente.

En el caso de utilizar una resina como catalizador, se observa que el efecto es similar al encontrado para el ácido sulfúrico. Esto puede verse claramente cuan-

do N crece, las velocidades iniciales de reacción son más lentas pero el valor de conversión al que se llega es superior. Este efecto se aprecia en la Figura 2.

3.2 Efecto de la cantidad de catalizador empleado

Para determinar el efecto de la cantidad

de catalizador utilizado, se analizaron las experiencias 2, 4, 5, 11, 13 y 14 de la Tabla 1.

En la Figura 3, se observa que la cantidad de catalizador alimentado al sistema, presenta un efecto considerable sobre la velocidad inicial de reacción, pero como era de esperarse, alcanza aproximadamente el mismo valor final para todos los experi-

Figura 6 - Efecto de la temperatura de reacción. Catalizador: Resina básica.

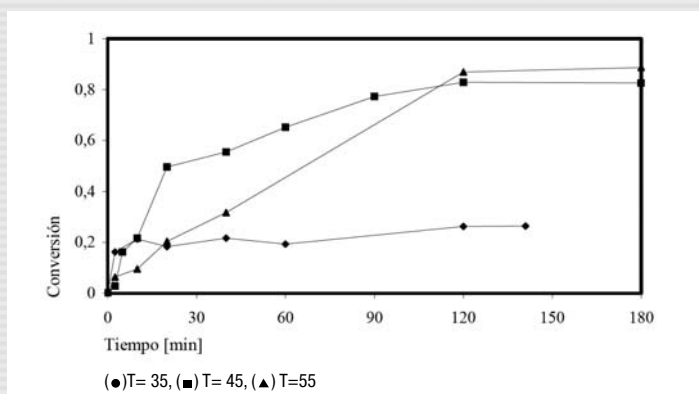


Figura 7 - Efecto de la cantidad de AGL inicial. Catalizador: Ácido sulfúrico

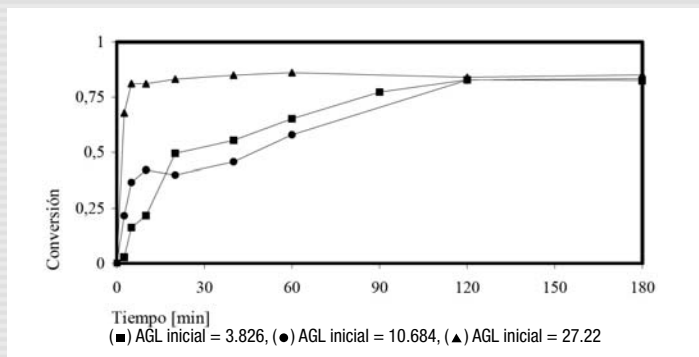
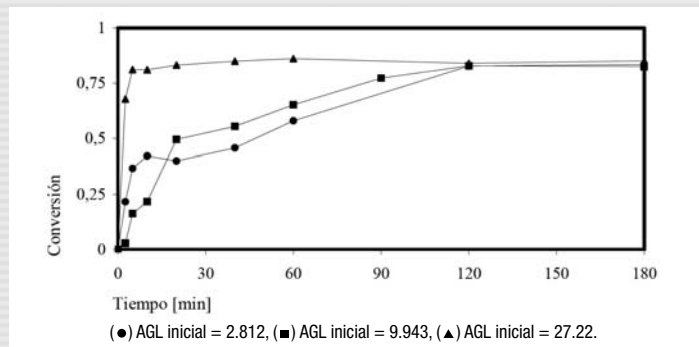


Figura 8 - Efecto de la cantidad inicial de AGL. Catalizador: Resina básica



mentos desarrollados. Cuando se utilizan resinas, el efecto encontrado es el mismo, siendo menos notorio para bajos valores de S. Esto se ilustra en la Figura 4.

3.3 Efectos de la temperatura de reacción

Para el análisis de cambios en la temperatura de reacción, se utilizaron las experiencias 1, 2, 3, 10, 11 y 12.

En la Figura 5, se grafica la variación de la conversión en función del tiempo para tres temperaturas de reacción. La tendencia esperada es corroborada, dado que se sigue una funcionalidad correspondiente a una reacción endotérmica, lo que representa conversiones finales más elevadas para temperaturas más altas.

Cuando se utilizó una resina de intercambio, se obtuvieron los perfiles de temperatura, demostrados en la Figura 6.

En la Figura 9, también se ve que la tendencia seguida corresponde a una reacción endotérmica, dado que a medida que aumenta la temperatura, crece la conversión final obtenida.

3.4 Efecto de la cantidad inicial de ácidos grasos

Para establecer el efecto de la cantidad de ácidos grasos, se emplearon las experiencias 2, 8, 9, 11, 17 y 18 de la Tabla 1.

En la Figura 7, se observa que a medida que se aumenta el reactivo, la reacción

procede de manera más rápida y se alcanza un valor final de conversión superior, lo que es de esperar si se desplaza el equilibrio hacia el producto.

Cuando se utilizaron resinas de intercambio iónico básicas se obtuvieron los valores experimentales presentes en la Figura 8.

3.5 Comparación de catalizadores

La comparación de los catalizadores se realizó para una temperatura de 45 °C, un N = 6.124, 10.684 % de AGL, 200 rpm y S = 2.261 %.

En la Figura 9, puede verse que ambos catalizadores se pueden emplear para la reacción deseada, alcanzando altas conversiones de los ácidos grasos libres, siendo mejor y más rápida la que utiliza ácido sulfúrico como catalizador. Sin embargo, el empleo de un catalizador homogéneo genera inconvenientes posteriores en una planta productora de biodiesel, dado que el catalizador deberá ser separado y eliminado del sistema antes de poder purificar el biodiesel para obtenerlo en un grado comercial.

Otro punto importante es que el producto secundario de la producción de biodiesel, la glicerina, se obtendrá con mayor pureza cuando se emplee un catalizador heterogéneo en lugar de uno homogéneo.

4 - Conclusión

La reacción de esterificación directa

puede realizarse con cualquiera de los catalizadores previamente mencionados, tanto ácido sulfúrico como resina Dowex monosphere 650C. En ambos casos, se obtuvieron conversiones superiores al 75 %.

La reacción catalizada por ácido sulfúrico, es más rápida y alcanza una conversión final superior a la lograda con la resina de intercambio. En ambos casos, no se están produciendo jabones, que es un producto no deseado y de difícil remoción. Si la reacción de transesterificación es llevada a cabo con estos catalizadores, el producto secundario (glicerina) obtenido por el catalizador heterogéneo es mucho más puro que el proveniente por el ácido sulfúrico, dado que la resina no necesita las etapas de separación y purificación posteriores, que son necesarias cuando se usa un catalizador homogéneo.

Por lo tanto, para poder tener un proceso productivo integral, que involucre ambas reacciones, esterificación y transesterificación, es recomendable utilizar algún catalizador heterogéneo. ■

5. Agradecimientos

Jorge Mario Marchetti agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Técnica por la beca otorgada que permitió realizar este trabajo.

Bibliografía

1. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil. *Bioresource Technology*. 92 (2004) 297 - 305.
2. A. Srivastava, R. Prasad. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 4 (2000) 111 - 133.
3. Carraretto, C. Macor, A. Mirandola, A. Stoppato, A. Tonon, S. *Energy* 29 (2004) 2195 - 2211.
4. G. Knothe. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1059 - 1070.
5. D.P. Geller, J.W. Goodrum. *Fuel* 83 (2004) 2351 - 2356.
6. G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil. *Ingeniería Química* (2001) 135 - 145.
7. Ph. D thesis. Perez, Graciela B. *Planta Piloto de Ingeniería Química*. UNS - CONICET. (2003).
8. Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates. *Bioresource Technology* 89 (2003) 1 - 16.
9. C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, Y. Maeda. *Ultrasonic Sonochemistry*. 12, Issue 5, (2005), 367 - 372.

Figura 9 - Comparación de catalizadores

