

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES ORGÁNICOS Y MIXTOS ORGÁNICOS / INORGÁNICO EN EL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE BIOSIESEL

Ramírez, Norma*; Corregidor, Pablo; Acosta, Delicia; Destéfanis, Hugo

Cátedra de Química Orgánica- Facultad de Ingeniería- Universidad Nacional de Salta –Consejo de Investigaciones de la UNSa (CIUNSa)- Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET)-Av. Bolivia 5150-4400- Salta-Argentina

*E-mail: nramirez@unsa.edu.ar

Resumen

La obtención de Biodiesel a partir de procesos de transesterificación con alcoholes, constituye uno de los desafíos interesantes de la Química Orgánica. La esterificación, por tratarse de una reacción gobernada por el equilibrio resulta en un sistema complejo, cuyas variables operativas son materia de estudio. De los procesos clásicos, la catálisis ácida brinda las mejores perspectivas. En este trabajo se explora la obtención de biodiesel a partir de etanol 96% y aceite de girasol, utilizando un catalizador derivado de un ácido sulfónico. Se utiliza ácido bencensulfónico puro y soportado en diferentes proporciones sobre montmorillonita (MMT) intercambiada con cromo. El seguimiento de la reacción implica el uso de técnicas de separación clásicas del laboratorio orgánico tales como, cromatografía en papel, índice de refracción y destilación. En las etapas de análisis se discuten las mejores condiciones de separación y el empleo del índice de refracción como técnica rápida para el seguimiento del grado de conversión del proceso.

Abstract

The obtaining of Biodiesel starting from transesterification processes with alcohols, still being one of the interesting challenges of the Organic Chemistry. The esterification is a reaction governed by the equilibrium, in that case constitute a complex system whose operative variables are study matter. The most promising processes is acid catalysis. In this work the biodiesel obtaining is explored starting from ethanol 96% and sunflower oil, using a derived catalyst of a sulfonic acid, bencensulfonic is used and supported in different proportions on montmorillonite (MMT) exchanged with chromium. The control of the reaction implies the use of classic separation techniques of organic laboratory as, paper chromatography, refraction index and distillation. In the analysis stages, the best separation conditions are discuss and the employment of the refraction index like quick technique to follow the degree of conversion of the process.

Introducción

La transesterificación de aceites tiene como uno de sus objetivos la obtención de Biodiesel, éster metílico ó etílico de ácidos grasos producido a partir de un aceite vegetal o grasa animal, de calidad similar al gasoil, para su uso como biocombustible. Aunque existen aproximadamente 300 especies de oleaginosas, las materias primas con las que se produce habitualmente el biodiesel son: Girasol; Colza; Soja; Palma; Palmiste; Jatrofa; Aceites vegetales reciclados y Grasas animales. Se trata de un biocombustible que presenta ventajas (no daña el medioambiente; se produce a partir de materias primas renovables; evita las emisiones de SOx y de ésta manera la lluvia ácida; reduce emisiones de hollín; no

contiene benceno, ni otras sustancias aromáticas cancerígenas; es fácilmente biodegradable, en caso de derrame y/o accidente, no pone en peligro ni el suelo ni las aguas subterráneas y posee un alto poder lubricante y protege el motor reduciendo su desgaste así como sus gastos de mantenimiento). En contraparte también presenta desventajas (a bajas temperaturas puede empezar a solidificar y formar cristales que pueden obstruir los conductos del combustible; por sus propiedades solventes, puede ablandar y degradar ciertos materiales, tales como el caucho natural y la espuma de poliuretano, por lo que puede ser necesario cambiar algunas mangueras y retenes del motor antes de usar biodiesel en él especialmente con vehículos antiguos; sus costos aún pueden ser más elevados que los del diesel de petróleo. Esto depende básicamente de la fuente de aceite utilizado en su elaboración).

El rendimiento promedio para oleaginosas como girasol, maní, arroz, algodón, soja o ricino ronda en los 900 litros de biodiesel por hectárea cosechada. Esto puede hacer que sea poco práctico para países con poca superficie cultivable; sin embargo, la gran variedad de semillas aptas para su producción muchas de ellas complementarias en su rotación o con subproductos utilizables en otras industrias, hace que sea un proyecto sustentable. Cabe mencionar que se está comenzando a utilizar jatrofa para extraer aceite vegetal y, posteriormente, biodiesel y que la misma puede cultivarse incluso en zonas desérticas.

Composición ideal del biodiesel a base de aceite vegetal

S. Pinzi y sus colegas de la Universidad de Córdoba (España) señalan que los siguientes aceites «sostenibles» pueden convertirse en biodiésel conforme a la norma europea EN 14214 y a la norma estadounidense ASTM D 6751 02: *Calophyllum inophyllum*, *Azadirachta indica*, *Terminalia catappa*, *Madhuca indica*, *Pongamia pinnata* y *Jatropha curcas*. Sin embargo, ninguno de estos aceites puede considerarse la alternativa «ideal» que posea todas las propiedades que permiten obtener el mejor rendimiento del gasóleo en el motor. Según los autores, un buen biodiesel debe tener en su composición una presencia elevada de ácidos grasos monoinsaturados (como los ácidos oleico y palmitoleico), una presencia reducida de ácidos poliinsaturados y un contenido controlado de ácidos saturados. En lo que respecta a las propiedades de estabilidad a la oxidación y comportamiento en clima frío, se dice que los «ácidos grasos más adecuados» son el C18:1 y el C16:1.

Por lo antes mencionado el aceite de girasol resulta de interés ya que se encuadra en las características recomendadas, la composición de ácidos grasos del aceite de girasol "normal" es la siguiente:

Ac. Graso	Mono insaturados	Poli insaturados	saturados	linoleico	oleico
%	64	23	12	36.8	11.2

En la Argentina la obligación de los cortes del 2% de bioetanol en nafta, y del 5% de biodiesel en gasoil, empieza a regir en enero 2010 por la ley 26.093 sobre biocombustibles y ya empuja ampliaciones de plantas y surgimientos de nuevas productoras, y como esa nueva demanda hará aumentar un 90% la producción de biocombustibles, las grandes empresas del sector –volcadas básicamente al mercado externo– empiezan a analizar la posibilidad de ampliarse y otras más chicas analizan salir al ruedo y comenzar a producir para cubrir parte de la nueva demanda interna. La importancia comercial es un parámetro fundamental, ya que el biodiesel es una de las principales energías alternativas, en España por ejemplo, el Horizonte 2005 - 2% y se estima un Horizonte 2010 - 5,75%.

Procesos industriales

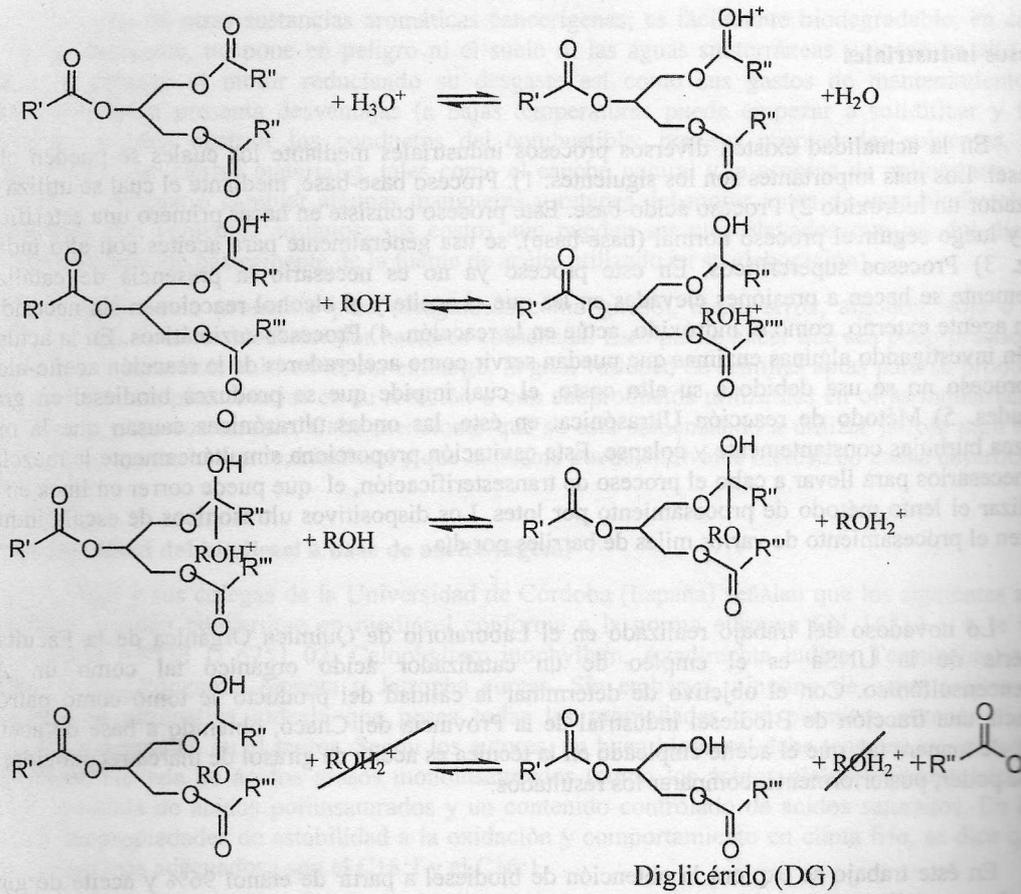
En la actualidad existen diversos procesos industriales mediante los cuales se pueden obtener biodiesel. Los más importantes son los siguientes: 1) Proceso base-base, mediante el cual se utiliza como catalizador un hidróxido 2) Proceso ácido-base. Este proceso consiste en hacer primero una esterificación ácida y luego seguir el proceso normal (base-base), se usa generalmente para aceites con alto índice de acidez. 3) Procesos supercríticos. En este proceso ya no es necesario la presencia de catalizador, simplemente se hacen a presiones elevadas en las que el aceite y el alcohol reaccionan sin necesidad de que un agente externo, como el hidróxido, actúe en la reacción. 4) Procesos enzimáticos. En la actualidad se están investigando algunas enzimas que puedan servir como aceleradores de la reacción aceite-alcohol. Este proceso no se usa debido a su alto costo, el cual impide que se produzca biodiesel en grandes cantidades. 5) Método de reacción Ultrasónica: en éste, las ondas ultrasónicas causan que la mezcla produzca burbujas constantemente y colapse. Esta cavitación proporciona simultáneamente la mezcla y el calor necesarios para llevar a cabo el proceso de transesterificación, el que puede correr en línea en lugar de utilizar el lento método de procesamiento por lotes. Los dispositivos ultrasonicos de escala industrial permiten el procesamiento de varios miles de barriles por día.

Lo novedoso del trabajo realizado en el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Ingeniería de la UNSa es el empleo de un catalizador ácido orgánico tal como un Ácido alquibencensulfónico. Con el objetivo de determinar la calidad del producto se tomó como patrón de referencia una fracción de Biodiesel industrial de la Provincia del Chaco, obtenido a base de aceite de girasol, de manera tal, que el aceite empleado en la técnica es aceite de girasol de marca reconocida, a los fines de poder, posteriormente, comparar los resultados.

En éste trabajo se explora la obtención de biodiesel a partir de etanol 96% y aceite de girasol, utilizando un catalizador derivado de un ácido sulfónico.

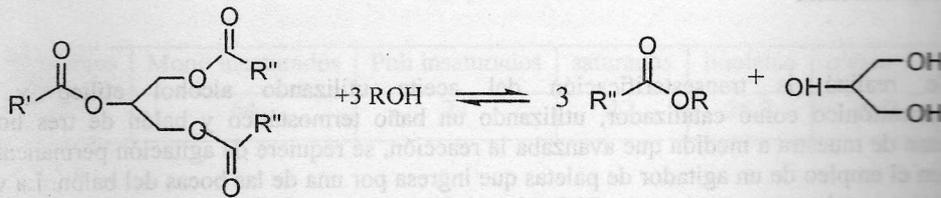
Técnica Experimental

Se realizó la transesterificación del aceite utilizando alcohol etílico y un ácido alquibencensulfónico como catalizador, utilizando un baño termostático y balón de tres bocas para facilitar toma de muestra a medida que avanzaba la reacción, se requiere de agitación permanente, la que se logra con el empleo de un agitador de paletas que ingresa por una de las bocas del balón. La velocidad de agitación se regula con un variostato. El fluido calefactor debe alcanzar los 2/3 del balón para permitir un calentamiento homogéneo y se debe cubrir a los fines de evitar la disipación de calor. Se modificaron las condiciones de reacción hasta conseguir las óptimas, en un rango entre 60° a 80° C siendo la relación M aceite/M catalizador 40:1 aproximadamente. La reacción transcurre a través del siguiente mecanismo de reacción.

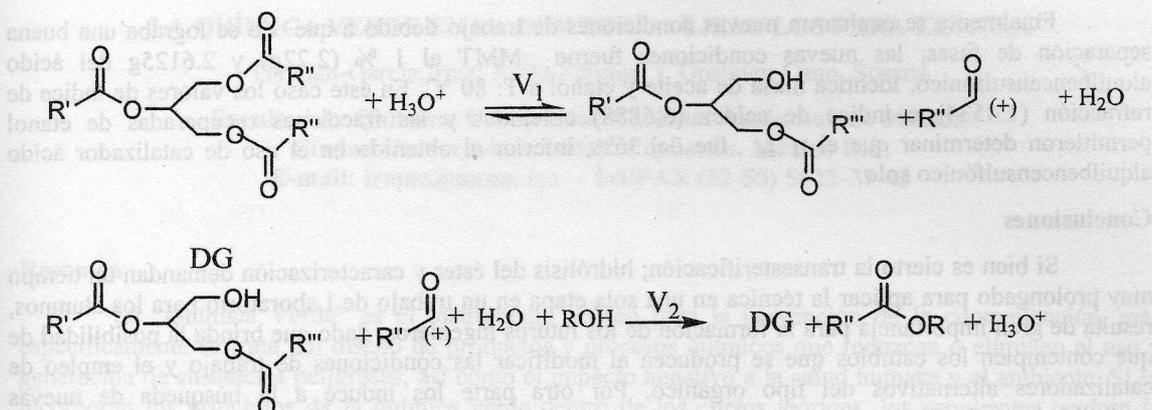


El mecanismo de transformación de los di y monoglicéridos sigue el mismo camino de reacción.

La reacción global resulta ser:



Otro mecanismo de reacción posible en medio fuertemente ácido e a través del ión **acilio** y formularse como:



A partir de éstas condiciones se obtiene un éster cuyo índice de refracción es 1.4534 que, comparado con una muestra patrón de biodiesel puro, nos permite llegar a la conclusión de que se trata de una muy buena calidad del producto ya que su índice de refracción es 1.4595 .

Con las muestras preparadas se realiza una cromatografía en papel usando como patrones estearato de etilo y aceite de girasol. El solvente empleado consiste en una mezcla en proporción definida (la mezcla se forma tomando como referencia solventes polares y no polares, de manera tal de hacer posible la separación de triglicéridos de los probables mono y diglicéridos presentes en la muestra).

Mezcla 1 de solventes no polares: Cloroformo: acetona: metanol en relación 19: 09: 01

Mezcla 2 de solventes polares: n- hexano: dietileter: ácido acético 62: 27: 11

Se contrastaron las fases superiores e inferiores del producto (correspondientes a glicerol y éster) con los patrones. La resolución más nítida del cromatograma y la separación de extractos se logra empleando la mezcla 2 como eluente. Se observa una menor proporción de éster en la fase superior. Esta última contiene glicerol, cuya presencia se comprueba luego de una destilación.

Posteriormente, se llevó a cabo una hidrólisis del éster en presencia de H_2SO_4 seguido de una destilación para medir el volumen de etanol. El inconveniente que presenta es el hecho de no poder destilar todo el etanol, dado que a partir de un volumen determinado se percibe el olor de las grasas que el etanol arrastra y como consecuencia las impurezas presentes en el destilado. El índice de refracción contrastado con una curva de calibración indica un porcentaje de etanol del 72.83%.

Catalizador modificado

A los fines de aumentar la superficie del Catalizador se emplea Mortmorillonita (MMT) intercambiada con Cromo como soporte. El catalizador preparado se emplea en una nueva experiencia usando idéntica masa de aceite, y de etanol reduciendo la masa del catalizador en un 50% soportado en 1 % a T: 80° C. En éste caso la lectura del índice de refracción no superó el valor 1.3614 los resultados demuestran que, al disminuir la cantidad de catalizador, no se logra una reacción completa en el mismo tiempo que las experiencias anteriores.

Por ésta razón, en experiencias posteriores, se incrementó la cantidad del ác. alquilbencensulfónico hasta una masa inferior de catalizador que en las experiencias sin soporte iniciales. Analizado el producto se obtienen las siguientes medidas Índice de refracción final: 1.4558; Índice de acidez: 6.405.

Finalmente se evaluaron nuevas condiciones de trabajo debido a que no se lograba una buena separación de fases, las nuevas condiciones fueron MMT al 1 % (2.22g) y 2.6125g del ácido alquilbencensulfónico, idéntica masa de aceite y etanol a T: 80 °C. En éste caso los valores de índice de refracción (1.4534) e índice de acidez (6.6888) obtenidos y las fracciones recuperadas de etanol permitieron determinar que el η_{real} fue del 36%, inferior al obtenido en el uso de catalizador ácido alquilbencensulfónico solo.

Conclusiones

Si bien es cierto la transesterificación; hidrólisis del éster y caracterización demandan un tiempo muy prolongado para aplicar la técnica en una sola etapa en un trabajo de Laboratorio para los alumnos, resulta de gran importancia para la formación de los futuros ingenieros, dado que brinda la posibilidad de que contemplen los cambios que se producen al modificar las condiciones de trabajo y el empleo de catalizadores alternativos del tipo orgánico. Por otra parte los induce a la búsqueda de nuevas posibilidades en la síntesis de productos orgánicos.

Bibliografía

- Castells, Xavier Elías; Cadavid, Carlos (2005). *Clasificación de la biomasa, en Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos. Pág 118. ISBN 978-84-7978-694-6.
- Carey, Francis; "Organic Chemistry". 3rd Edition. Ed. Mc Graw Hill. 1976-1 ejemplar. 2ª Ed. Ed. Mc Graw Hill.
- Química Orgánica Industrial: productos de partida e intermedios mas importantes Klaus Weissmerl, Hans-Jürgen Arpe-Ed Barcelona Reverte