

Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea

Production of crude palm oil biodiesel by heterogeneous catalysis

Fernando Cardeño, Luis Ríos, Alexander Franco*

Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Universidad de Antioquia, A.A. 1226. Medellín, Colombia

(Recibido el 20 de febrero de 2009. Aceptado el 31 de agosto de 2009)

Resumen

Se estudió la producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante el uso de catalizadores heterogéneos ácidos y básicos para las etapas de pre-esterificación y transesterificación respectivamente. La pre-esterificación es necesaria para aceites con una acidez superior al 4% de ácidos grasos libres, ya que se evitan los problemas asociados con la formación de jabones. En ambas reacciones las variables analizadas fueron el tipo de catalizador, la temperatura y el tiempo. Se analizó la conversión del aceite a metilésteres usando cromatografía gaseosa y la estabilidad de los catalizadores mediante su reutilización. En la etapa de pre-esterificación se encontró que catalizadores ácidos del tipo resinas de poliestireno sulfonadas presentan conversiones superiores al 87% estabilidad para la esterificación de los ácidos grasos libres. Para la transesterificación se estudiaron como catalizadores heterogéneos, el carbonato de potasio libre y soportado en una matriz polimérica, obteniéndose con ambos conversiones superiores a 95 % de biodiesel; con el uso del soporte polimérico se disminuyó la velocidad de disolución de carbonato de potasio, permitiendo su reutilización hasta 10 reutilizaciones.

----- *Palabras clave:* Aceite de palma, biodiesel, catálisis heterogénea, pre-esterificación

Abstract

The production of crude palm oil biodiesel was studied by using acid and basic heterogeneous catalysts by pre-esterification and transesterification steps, respectively. Pre-esterification step is necessary for high free fatty acid content oils because problems associated with soap formation are avoided. In both reactions the variables analyzed were catalyst type, temperature and time.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 65 87, fax + 57 + 4 + 211 05 07, correo electrónico: efecl797@yahoo.com (F. Cardeño).

Conversion of oil to methyl ester was analyzed using gas chromatography and the stability of catalysts by means of reutilization. In the pre-esterification step it was found that acid catalysts type sulfonated polystyrene resin show high conversion and stability for the esterification of free fatty acids. Heterogeneous catalysts both free and supported in a polymeric matrix potassium carbonate were studied for transesterification. High conversions to biodiesel were obtained. Using the polymeric matrix decreased the potassium carbonate dissolution rate, allowing its reutilization.

----- **Keywords:** palm oil, biodiesel, heterogeneous catalysts, pre-esterification

Introducción

La crisis energética, los problemas ambientales y el agotamiento de los recursos no renovables como el petróleo, el carbón y el gas natural originados por el desarrollo de la industria, han motivado la búsqueda de alternativas que provean fuentes de energía que sean técnica, económica y ambientalmente viables y sostenibles para ser empleados en los diferentes procesos tecnológicos. Entre los recursos alternativos que pueden ser usados, los aceites y las grasas de origen natural se han convertido en una opción de mucha pertinencia. La tendencia mundial busca incrementar el porcentaje de aceites y grasas usados en el sector oleoquímico debido a sus diversas aplicaciones como precursores de agentes surfactantes, en la producción de polímeros (poliuretanos), ceras, nylon, plásticos, lubricantes, productos cosméticos, aditivos para pinturas, biocombustibles, etc.

En el tema de los biocombustibles y más específicamente el biodiesel que emplea en su síntesis un aceite de origen natural, un catalizador y un alcohol de cadena corta, es necesario que sus precursores tengan ciertas características; es así como las técnicas convencionales para el acondicionamiento del aceite emplean comúnmente catalizadores ácidos homogéneos [1-4] y para la reacción de transesterificación bases homogéneas [5-10] La utilización de estos catalizadores presenta desventajas técnicas y ambientales, debido a la necesidad de procesos de neutralización y de filtración para retirar las sales formadas, lo que genera costos adicionales en la separación y purificación de los productos finales. En los últimos

años los trabajos reportados que involucran el desarrollo de catalizadores heterogéneos para las reacciones de pre-esterificación [11-16] y transesterificación [17-26] han sido bastante extensos, mostrándose de manera clara la tendencia de reemplazar los catalizadores homogéneos; esto contribuye a la eliminación de etapas adicionales del proceso y mejora la economía del mismo. En este sentido, el presente trabajo muestra el uso del aceite de palma para la producción de biocombustibles mediante la implementación de procesos mejorados en donde se emplean catalizadores heterogéneos.

Metodología

Pre-esterificación

Se empleó aceite crudo de palma (ACP), el cual fue suministrado por la empresa Bajirá S.A. Metanol anhidro (99,9%, Merck). H_2SO_4 y HCl (99%, Merck). Resinas comerciales Amberlyst 15, Amberlite IR-120 y Dowex W50X2 (Sigma Aldrich). Las reacciones de pre-esterificación se llevaron a cabo en sistemas a reflujo con agitación magnética y control de temperatura, empleando reactores de vidrio. La actividad de los catalizadores heterogéneos se comparó con el ácido sulfúrico y el clorhídrico. En todos los experimentos la relación molar alcohol/aceite fue de 5/1. La cantidad de catalizador heterogéneo fue de 5% respecto al aceite. Los catalizadores homogéneos, H_2SO_4 y HCl se emplearon al 1,5%. Se realizaron pruebas a 40 y 65°C. El tiempo máximo de reacción fue de una hora.

Transesterificación

Para esta reacción se empleó el aceite procedente de la etapa anterior, así como NaOH y K_2CO_3 (99%, Merck), metanol anhidro (99.9%, Merck), resina epóxica de Bisfenol A (grado comercial) para soportar el carbonato. El sistema de reacción es semejante al de la etapa de pre-esterificación. La relación molar alcohol aceite fue de 12/1. Se evaluaron los catalizadores a 55 °C y 65 °C. El tiempo máximo de reacción fue de una hora. La cantidad de catalizador heterogéneo empleada fue del 2%. Se compararon los resultados de la actividad del catalizador heterogéneo con los obtenidos con el catalizador homogéneo NaOH. Uno de los problemas del uso del carbonato como catalizador es su grado de disolución en el metanol, por lo que se decidió soportarlo en una matriz polimérica, constituida por una resina epóxica comercial. Esta resina presenta buenas propiedades de resistencia mecánica, térmica y permite la presencia de aditivos como el carbonato. El grado

de disolución del catalizador se evaluó haciendo seguimiento del carbonato soportado y libre en determinadas cantidades de metanol a las temperaturas de transesterificación. Se analizó la concentración de metilésteres en los productos de reacción por cromatografía gaseosa con detector TCD, la estabilidad, recuperación del catalizador y grado de disolución del catalizador en el metanol en función de las variables: cantidad y/o tipo de soporte, temperatura y el tiempo de reacción.

Análisis de resultados

Pre-esterificación

Los diferentes índices medidos al aceite de palma pre-esterificado y sin preesterificar se presentan en la tabla 1. Para el valor de acidez del aceite pre-esterificado se toma el mejor resultado cuando se empleó un catalizador heterogéneo y para el valor de humedad esta se disminuyó de 1500 a 100 ppm empleando calentamiento y vacío.

Tabla 1 Propiedades aceite de palma

<i>Índice</i>	<i>Valor antes de preesterificación</i>	<i>Valor después de preesterificación</i>	<i>Unidades</i>	<i>norma</i>
Acidez	13,2	1,2	mg KOH/g. muestra	ASTM D-1980
Yodo	56	57	Cg de I/g muestra	ASTM D-5554
Saponificación	198	196	Mg KOH/g muestra	ASTM D-5558
Humedad	1500	50	ppm de H_2O	ASTM D-2216

De acuerdo al índice de acidez del aceite sin pre-esterificar se hizo necesario realizar el pre-tratamiento del aceite mediante reacciones de pre-esterificación; los resultados para la fase homogénea y heterogénea se muestran en las figuras 1 y 2.

Como se observa en las figuras 1 y 2 un incremento en la temperatura en función del tiempo favorece la disminución del índice de acidez. De la figura 1 se observa que la pre-esterificación con H_2SO_4 es más eficiente comparada con el HCl, debido probablemente a que el HCl tiende

a volatilizarse a medida que el sistema aumenta de temperatura, sumado también a que este ácido aun concentrado al 37% tiene mucha cantidad de agua. En la pre-esterificación con resinas, las tipo gel (Dowex), presentan mejor comportamiento que las tipo macro-reticulares (Amberlyst y Amberlite), debido probablemente, a su menor cantidad de agente entrecruzante, lo que favorece una mayor dilatación del poro por efectos de temperatura frente al medio polar, favoreciendo el ingreso de los ácidos grasos libres (AGL) a los sitios activos dentro del poro.

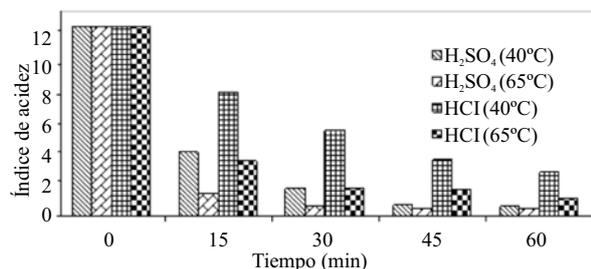


Figura 1 Pre-esterificación del ACP en fase homogénea a 40 y 65 °C

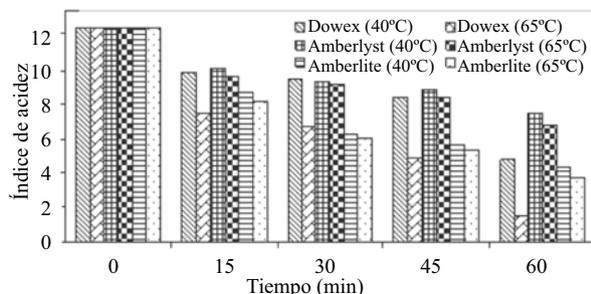


Figura 2 Pre-esterificación del ACP en fase heterogénea a 40 y 65 °C

Transesterificación

En esta etapa se comparó la actividad del catalizador heterogéneo soportado y sin soportar con un catalizador homogéneo. La cantidad empleada para el carbonato sin soporte fue del 1% y soportado fue entre 2 y 5% en la matriz respecto al aceite. El catalizador homogéneo se empleó al 0,7 %. A continuación las figuras 3 y 4 muestran los resultados para la catálisis homogénea y heterogénea.

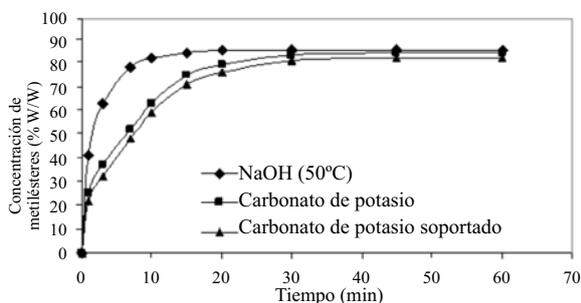


Figura 3 Transesterificación catalizadores homogéneos y heterogéneos a 50°C

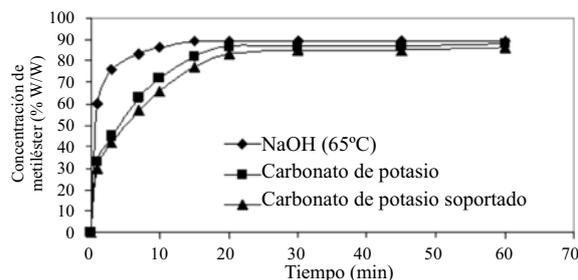


Figura 4 Transesterificación catalizadores homogéneos y heterogéneos a 65 °C

En las figura 3 y 4 se observa que un incremento en la temperatura favorece la formación de metilésteres tanto con NaOH en fase homogénea, como con el carbonato con y sin soportar en fase heterogénea; esto se explica por dos razones: a) como era de esperarse la energía de activación de la reacción disminuye debido a la presencia del catalizador, b) a una mayor temperatura la viscosidad del aceite disminuye, lo que contribuye a que las restricciones difusionales hacia los sitios activos sean menores y el proceso de homogenización se favorezca. La conversión del aceite de palma hacia metiléster es alta en un tiempo de 1 hora cerca del 95% a una temperatura de 65°C. Es de anotar que estas reacciones alcanzan un equilibrio químico por lo que las conversiones nunca llegan hasta un 100 %. La concentración del carbonato en el alcohol se determinó por titulación y se encontró que el encapsulamiento de este en la resina epóxica disminuye el grado de disolución y por tanto sus pérdidas por lavado, permitiendo su reutilización como se muestra en la figura 5.

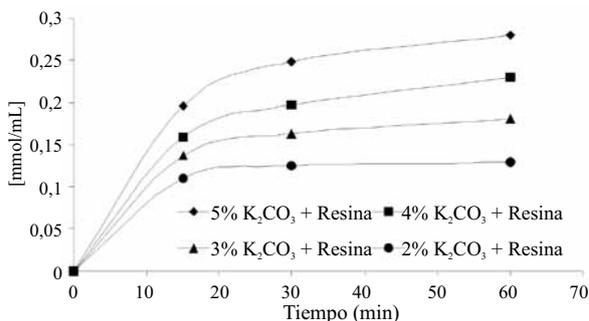


Figura 5 Disolución del carbonato en polvo y soportado sobre la resina epóxica. Concentración de K₂CO₃/mL alcohol

De acuerdo a estos resultados el carbonato soportado al 2% es el que presenta menores pérdidas. En la figura 6 se muestra el desempeño del catalizador durante diez reutilizaciones; este proceso consistió básicamente en el empleo de filtraciones sucesivas del catalizador en las mismas 10 reacciones encontrándose que su actividad no disminuye considerablemente; como se muestra en la figura 6 la variación irregular en el desempeño del catalizador puede deberse a que durante la reacción el catalizador heterogéneo logra sufrir atrición, lo cual causa exposición de carbonato de potasio que estaba encapsulado e inaccesible para las reacción. Este proceso de atrición no es controlable y esto explica los aumentos irregulares en la actividad. La atrición se podría mejorar mediante el uso un reactor de lecho empacado.

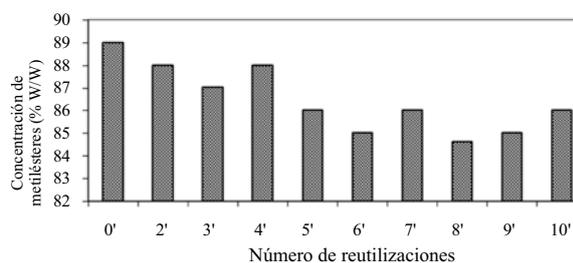


Figura 6 Reutilización del catalizador

Conclusiones

Los procesos de catálisis heterogénea (empleando resinas de intercambio ácidas) en la pre-esterificación del ACP empleado en este trabajo, mostraron ser técnicamente viables pues lograron disminuir el índice de acidez a valores menores a 1; estos valores pueden ser comparados los resultados obtenidos con los catalizadores homogéneos.

Los procesos con catalizadores heterogéneos mejoran el proceso debido a que en la transesterificación, las etapas de lavado del biodiesel obtenido se reducen, el proceso se hace ambientalmente amigable y se obtienen rendimientos más altos de metilésteres, si los comparamos con los rendimientos obtenidos cuando se parte del aceite sin pre-esterificar.

El carbonado de potasio con o sin soporte es un catalizador que presenta altas conversiones hacia

los metilésteres comparadas con los catalizadores homogéneos NaOH y KOH.

Los resultados indican que el carbonato de potasio soportado en resinas epóxicas es mejor técnicamente que el carbonato sin soportar, puesto que con el primero se obtiene un catalizador reutilizable y que contamina menos los efluentes del proceso. La pérdida de actividad observada se puede corregir adicionando pequeñas cantidades de catalizador fresco.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a la Universidad de Antioquia, Programa Estrategia Sostenibilidad Vicerrectoría de Investigación Universidad de Antioquia y al Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural por el apoyo para llevar a cabo este trabajo en el marco del proyecto “Evaluación y Valoración del Biodiesel y la Glicerina Obtenidos de Oleaginosas Autóctonas” código MADR 2007D3347-495.

Referencias

1. C. Zhang Jing Jiang, J. C. Ruan. “Esterification of non-solvent aliphatic ester”. CN Patent 101.074.191. 2007.
2. N. Bremus, B. Gutsche, L. Jeromin, E. Peukert, B. Schleper.” Method for the continuous esterification of fatty acids” U.S. Patent 5,008,046. 16 mayo 1991.
3. J. Marchetti, A.F. Errazu. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 32. 2008. pp. 892-895.
4. M. Berrios, J. Siles, M. A. Martin.” A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil”. *Fuel*. Vol. 86. 2007. pp. 2383-2388.
5. B. Freedman, E. H. Pryde T. L. Mounts. “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils”. *JAOCs*. Vol. 61. 1984. pp. 1638-1643.
6. P. N. Benjumea, J. R. Agudelo, G. J. Cano.” Estudio Experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel”. *Scientia et Technica*. N.º 24. 2004. pp. 169-174.
7. R. D. Hancock, R. Mackison. “Process for the production of esters in the presence of a heterogeneous

- esterification catalyst” U.S. Patent 4,374,263. Febrero de 1983.
8. J. Sprules Francis, P. Donald. “Production of fatty esters” U.S. Patent. 2,494,366. Octubre. 1950.
 9. G. Vicente, M. Martinez, J. AraciL, A. Esteban. “Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis”. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44. 2005. pp. 5447-5454.
 10. D. Darnoko, M. Cheryman. “Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor” *JAOCS.* Vol. 77. 2000. pp. 1263-1267.
 11. R. Yunus, A. Fakhru’l-Razi, Ooi, T. L., Biak, S. E. Iyuke. “Kinetics of transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane”. *JAOCS.* Vol. 81.2004. pp. 497-503.
 12. M. Banavali Rajiv, C. Pierce Gregory. “Method for esterification of free fatty acids in triglycerides”. U.S. Patent 2008114181. Mayo 15 2008.
 13. K. Tsuto, Y. Azuma, T. Koshikawa. “Process for Producing Fatty Acid Alkyl Ester”. Patent WO2007060993. Mayo 31. 2007.
 14. N. Özbay, N. Oktar, N. Alper Tapan. “Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins”. *Fuel.* Vol. 87. 2008. pp.1789-1798.
 15. G. Wang, J. Wang, X. Hou, X. Qiao, Y. Qi, Z. Qin. “Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol”. *Korean J. Chem. Eng.* Vol. 24. 2007. pp. 311-313.
 16. E. Santacesaria, R. Tesser, M. Di Serio, M. Guida, D. Gaetano, A. Garcia Agreda. “Kinetics and Mass Transfer of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in a Tubular Packed Bed Reactor: A Key Pretreatment in Biodiesel Production”. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 46. 2007. pp. 5113-5121.
 17. C. Soares Cordeiro, G. G. C. Arizaga, L. Pereira Ramos, F. Wypych. “A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils”. *Catalysis Communications.* Vol. 9. 2008. pp. 2140-2143.
 18. T. Oku, M. Nonoguchi, T Moriguchi. “Method of Production of Fatty Acid Alkyl Esters and/or Glycerine and Fatty Acid Alkyl Ester-Containing Composition”. Patent WO2005/021697A1.10 March. 2005.
 19. A. Corma, S. Iborra, I. Velty. “Method of Preparing Fatty Acid Monoesters”. E S Patent. 2,229,948. 14 Octubre. 2003.
 20. L. Bournay, D. Casanave B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge. “New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants” *Catalysis Today.* Vol. 106. 2005. pp.190-192.
 21. B. Delfort, G. Hillion, D. Le Penneec, C. Lendresse. “Process for the transesterification of plant or animal oil using a catalyst based on zinc or bismuth, titanium and aluminium”. Patent EP1593732A1. Septiembre 9. 2005.
 22. E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau. “Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts”. *JAOCS.* Vol.78. 2001. pp. 1161-1165.
 23. R. J. Davis, E.J. Daskocil, S. Bordawekar. *Catalysis Today.* Vol. 62. 2000. pp. 241.
 24. O. Lopes Candido, J. A. Da Silva Maciel. “Method for Transesterification of Vegetable Oils and Animal Fats, Catalyzed by Modified Strong Base for the Production of Alkyl Esters”. Patent WO2007143803. Diciembre 21. 2007.
 25. K. Elst, W. Adriansens, L. Willems, L. Van Ginneken. “Novel method for producing biodiesel using an immobilised catalyst”. Patent EP1884559. Febrero 6. 2008.
 26. B. A. Singh. “Biodiesel process: RHT-Biodiesel”. U.S. Patent 2008097114. Abril 24. 2008.