

EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL (METIL ESTER) A PARTIR DE ACEITE CRUDO DE PALMA

L. F. CASTRO *, O. DURAN *, M. ALVAREZ **, L. ABREU **

Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander
Ingeniero Químico UIS
castrosuarezq@hotmail.com, julianduran@universia.net.co
** Centro de Transferencia Tecnológica INTERFASE
grupointerfase@gmail.com

Fecha Recepción: 3 de Octubre de 2006
Fecha Aceptación: 30 de Octubre 2006

RESUMEN

Se presenta un estudio experimental con el fin de evaluar algunos procesos de desacidificación y transesterificación de aceite crudo de palma. Las variables analizadas en el diseño de experimentos fueron, cantidad de catalizador, relación metanol/aceite y temperatura de reacción. La desacidificación con álcali diluido resultó ser la mejor al igual que la transesterificación con 0,6% w/w de NaOH como catalizador, 12:1 de relación molar y 40° C.

Palabras Claves: Aceite crudo de palma, Transesterificación, Desacidificación, Métil ester

INTRODUCCIÓN

Con la problemática que se presenta por la reducción en las reservas de petróleo y la contaminación global se evidencia la necesidad de buscar fuentes de energía renovables que minimicen el impacto en la naturaleza.

El biodiesel se perfila como uno de los combustibles renovables más adecuados para reemplazar al diesel, debido a la similitud en propiedades como densidad, viscosidad, número de cetano, calor de combustión, etc. Además, su alta biodegradabilidad y baja toxicidad lo hacen superior a su similar de origen fósil [1].

El biodiesel es una mezcla de metil ésteres (ME) producidos a partir de aceite vegetal o grasa animal, que se forma mediante la transesterificación de los triglicéridos, formando adicionalmente glicerina. El biodiesel así obtenido no contiene azufre, ni anillos o compuestos aromáticos, cumpliendo de este modo con las exigencias ambientales.

Este trabajo se enfoca hacia la búsqueda de condiciones que permitan una mayor conversión de aceite crudo de palma (ACP) a ME mediante la reacción de transesterificación a partir de aceite crudo de palma.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Caracterización del ACP utilizado

Las propiedades más importantes que se deben tener en cuenta para el ACP cuando se utiliza como materia prima para la producción de ME vía transesterificación son la humedad y la cantidad de ácidos grasos libres (AGL) presentes. La presencia de un alto porcentaje de humedad y ácidos grasos libres conduce a la formación de jabón disminuyendo por esto la producción de ME y dificultando la separación de las fases, además los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador disminuyendo su eficiencia [2]. Algunas de las propiedades del ACP utilizado para este estudio se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del Aceite Crudo de Palma.

% Acidez	2,99
% Humedad	0,16
% Impurezas	0,032
Densidad (g/ml)	0,899
Índice de refracción (25° C)	1,4630

Las características de este ACP muestran que la humedad no es una variable de importancia pues su contenido de 0,16% w/w está muy por debajo del límite para que afecte la producción de jabones [3].

Caso contrario para el porcentaje de acidez que presenta un valor de 2,99% y que aumenta debido al almacenamiento como lo muestra la Figura 1.

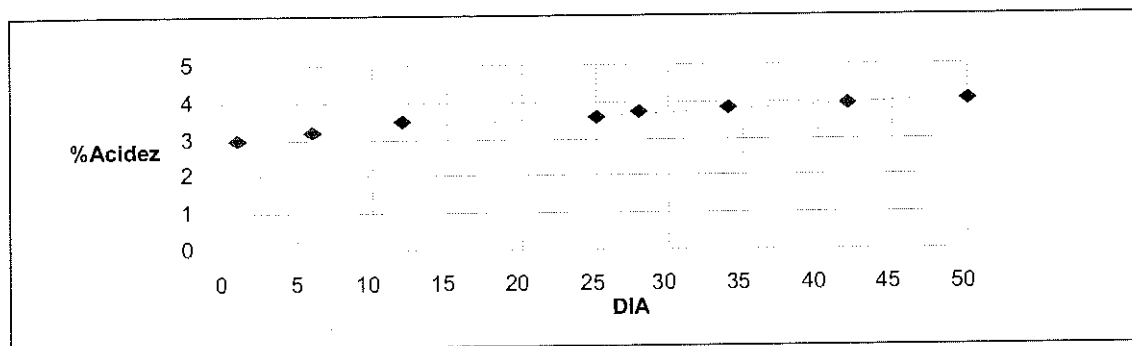


Figura 1. Variación del porcentaje de acidez del ACP con respecto al tiempo.

Para disminuir el nivel de AGL se realizaron algunas desacidificaciones basadas en métodos ya reportados por [1] como: la desacidificación con álcali diluido, con álcali concentrado y la esterificación con ácido sulfúrico.

Posterior a la selección del proceso de desacidificación se reprodujeron diferentes métodos para la transesterificación del ACP: con hidróxido de sodio, con hidróxido de potasio y ácido sulfúrico como catalizadores [4, 5, 6]. Se escogió el método que presentó la mayor relación de masa de metil ester obtenido con respecto a la masa de ACP.

Las etapas generales del desarrollo experimental se muestran en el Figura 2.

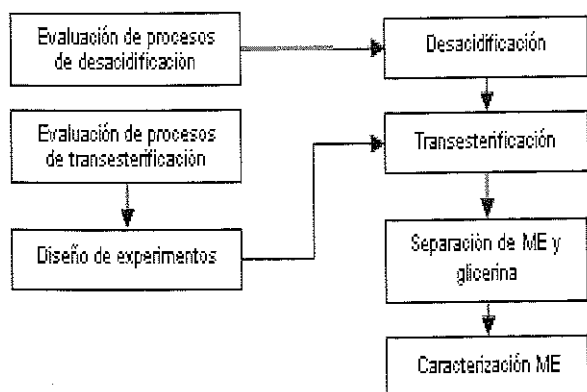


Figura 2. Etapas generales del desarrollo experimental.

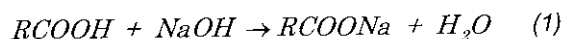
Evaluación de Procesos de Desacidificación

En esta etapa se desarrollan los tres métodos mencionados con el fin de determinar cual

disminuye en mayor medida el nivel de acidez. Esta determinación se hizo con base en la norma técnica colombiana (NTC) 282 segunda actualización.

Desacidificación con Soda

La desacidificación con soda es una saponificación parcial del aceite en donde los AGL son retirados en forma de jabón. Existen dos métodos para hacerlo: desacidificación con álcali concentrado y con álcali diluido. La reacción que procede es la siguiente:



En el método de desacidificación con soda diluida, esta se adiciona en concentraciones que pueden ir de 0,75 a 2 N, mientras que la desacidificación con soda concentrada tiene un intervalo de 2 a 5 N [1]. La cantidad adicionada depende del nivel de AGL en el aceite, y se recomienda una relación molar de 1,5 mol de soda/mol de AGL. El proceso se realiza a una temperatura entre 60-65°C, adicionando la cantidad necesaria de soda con agitación suave durante 20 minutos; el proceso se realizó en un montaje con un balón de tres salidas, condensador, termómetro, agitador y baño termostático. Para la desacidificación con soda diluida se utilizó una concentración de 1 N y con soda concentrada se utilizó 5 N.

Esterificación con Ácido Sulfúrico

La esterificación de los ácidos grasos libres, fue realizada en el montaje mencionado. La reacción se realizó a 65° C durante 3 horas. Se adicionó 25% en peso de metanol respecto al aceite y 0,1% en peso de catalizador ácido con respecto al aceite (H₂SO₄)

al 98% de pureza. La separación de la mezcla de productos se realizó en un embudo de decantación, en donde la capa de metanol se ubicó en el tope y la capa de aceite en el fondo. Se lavó el aceite esterificado a 50° C por un tiempo de 30 minutos y con agitación, con 25% en peso de metanol respecto al aceite utilizado. Posteriormente se separaron las fases.

Evaluación de Procesos de Transesterificación

En este paso se evaluaron tres diferentes métodos para la transesterificación:

- Relación molar metanol - aceite de 12:1; 0,6% en peso de NaOH como catalizador, con respecto al aceite; con agitación vigorosa a 60° C durante 90 minutos ^[1].
- Relación molar metanol aceite de 7:1; 1,1% en peso de KOH como catalizador con respecto al aceite; con agitación vigorosa a 60° C durante 90 minutos ^[1].

En ambos métodos se preparó el metóxido de sodio que posteriormente se adicionó al aceite precalentado. Transcurridos los 90 minutos, se disminuyó la agitación y se permitió el enfriamiento hasta temperatura ambiente, se llevó a un embudo de decantación en donde permaneció por 3 horas para después proceder a la separación de las fases (metil ester en el tope y glicerina en el fondo).

- La transesterificación ácida se realizó a 80°C, con ácido sulfúrico de 2,25 M en relación másica 0,14:1 con respecto al aceite; simultáneamente, se adicionó metanol en relación molar 6:1 con respecto al aceite, se mantuvo una agitación vigorosa durante un tiempo de reacción de 3 horas. Transcurrido este tiempo se permitió el enfriamiento con agitación suave, se llevó a un embudo de decantación y se separaron las fases.

Al final de los procesos se pesó la cantidad de metil ester obtenida y se utilizó como criterio de evaluación la relación peso ME obtenido/peso de aceite inicial.

Caracterización de los ME

Los ME obtenidos fueron sometidos a pruebas para la determinación de la densidad, viscosidad cinemática, índice de refracción, índice de acidez y espectrometría de infrarrojo.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

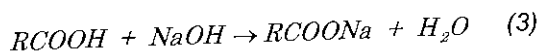
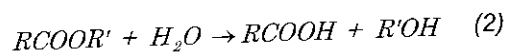
Desacidificación

Al inicio del trabajo experimental el aceite presentaba una acidez de 3,5%, la mayor reducción de este valor la presentó el método con álcali diluido según se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de pruebas de desacidificación.

MÉTODO DE DESACIDIFICACIÓN	PORCENTAJE DE ACIDEZ
Neutralización con Álcali Concentrado[5N]	3,28%
Neutralización con Álcali Diluido [1N]	0,16%
Esterificación de los Ácidos Grasos	0,477%

Como se aprecia el proceso de mayor interés por el alto rendimiento que presenta en la remoción de ácidos grasos libres es la neutralización con soda cáustica diluida, además de colaborar en la decoloración del aceite, puesto que los jabones formados ayudan al arrastre de sustancias generadoras de color. Las reacciones que se presentan en la saponificación son:



Un exceso de agua causa que parte de los ésteres se hidrolicen y se produzca jabón, lo cual a su vez puede arrastrar los ácidos grasos libres que no reaccionaron inicialmente ^[2]. Lo resultados muestran que la neutralización con soda diluida es más efectiva que la esterificación de los ácidos grasos libres que se pretendía con el tratamiento ácido.

Evaluación de Procesos de Transesterificación

Los criterios para la selección del proceso de transesterificación fueron nombrados con anterioridad. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Razón másica ME/ACP.

Proceso de Transesterificación	Razón [Masa ME/Masa ACP]
Con NaOH	0,9945
Con KOH	0,9512
Con H ₂ SO ₄	Falló

El proceso en donde se utiliza NaOH como catalizador es el de mayor producción de ME, por esta razón este es el método empleado para el diseño de experimentos. El NaOH utilizado tiene una pureza superior al 97%, mientras que el KOH es del 85%. Además el exceso de alcohol utilizado en el primer método es superior al del segundo método (12:1 y 7:1), lo cual permite que el equilibrio se desplace y los productos se favorecen en la primera reacción.

Con respecto a la transesterificación con ácido el producto obtenido fue similar en apariencia al ACP, lo cual nos permite decir que no se presentó una transesterificación sino una esterificación.

Diseño de Experimentos

El método empleado en esta fase es el de NaOH como catalizador. Teniendo como variables y niveles los citados en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables y niveles en el diseño de experimentos.

PARÁMETRO	ALTO(+)	BAJO (-)
Temperatura	60 °C	40 °C
Cantidad de Catalizador*	1,0%	0,6%
Razón molar Alcohol/Aceite	12:1	6:1

* Porcentaje en peso de NaOH con respecto al aceite

La Tabla 5 muestra las condiciones de reacción para cada ME.

Tabla 5. Condiciones de reacción. RMA: relación molar alcohol-aceite, % cat: porcentaje en peso de NaOH con respecto al aceite.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	60	60	40	60	60	40	40	40
RMA	12	6	12	6	12	6	6	12
% catalizador	1	1	1	0,6	0,6	0,6	1	0,6

La Tabla 6 muestra las relaciones de masa de ME obtenida con respecto a la masa de ACP original para cada uno de los experimentos.

Tabla 6. Relación másica ME/ACP.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
RM:ME/ACP	0,9413	0,8372	0,9911	1,003	1,0271	0,9693	0,8442	1,0661

Los experimentos con mejores resultados fueron el 4, 5 y 8, siendo este último el de mayor relación másica. Un aumento de la razón molar (RMA) permite un pequeño aumento en la cantidad de la fase de metil éster. El crecimiento no es muy significativo si consideramos las producciones con una misma cantidad de catalizador; aunque se nota una mayor variación cuando el porcentaje de catalizador es más grande; por tanto, para el porcentaje alto de catalizador el parámetro RMA es limitativo.

Para la RMA más alta una disminución en la temperatura de operación aumenta la cantidad de metil éster entre un 4 y 5% aproximadamente, aunque puede no ser un valor significativo, merece indicarse, pues demuestra como la temperatura de operación para unas condiciones de reacción puede afectar la producción de metil éster.

Caracterización de los Metil Esteres (ME)

Los valores de las propiedades evaluadas para los ME, junto con los valores para el biodiesel y el diesel del petróleo aparecen en la Tabla 7.

Tabla 7. Caracterización de ME.

	1	2	3	4	5	6	7	8	Biodiesel
Viscosidad (cp)	3,32	3,78	3,26	3,93	3,2	4,48	3,99	3,2	3,5-5,0
%Acidez	0,18	0,20	0,19	0,20	0,20	0,18	0,19	0,19	0,5 máx.
Índice refracción	1,441	1,443	1,439	1,443	1,438	1,444	1,444	1,439	1,44-1,45
Densidad (kg/m ³)	870,12	870,12	860,12	870,12	860,12	870,12	860,12	860,12	860-900

Los valores hallados para cada experimento se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura.

Los espectros obtenidos por medio de la espectroscopia de infrarojo son similares al espectro del metil oleato.

CONCLUSIONES

La experimentación preliminar reafirma lo señalado por la mayoría de la literatura consultada, es decir que la desacidificación con álcali diluido es la de mayor rendimiento al igual que la transesterificación con NaOH.

Con base en el diseño factorial realizado se puede concluir que la mayor producción de ME se alcanza utilizando NaOH como catalizador en un porcentaje de 0,6%, con una relación molar alcohol aceite de 12:1 y una temperatura de 40° C. Bajo esas condiciones se obtiene una razón ME/ACP de 1,0661. Sin embargo un aumento de temperatura con las demás condiciones constantes hace que disminuya esta razón solo un 3,66%.

Las propiedades evaluadas para el biodiesel se encuentran en el intervalo permitido según la normatividad internacional.

ABSTRACT

An experimental study with the purpose of evaluating some processes of desacidification and transesterification of crude oil palm is reported. The variables analyzed in the design of experiments were: amount of catalyst, ratio metanol/oil and temperature of reaction. The desacidification with diluted alkali turned out to be the best under process of transesterification with 0,6% w/w of NaOH catalyst, 12:1 molar ratio alcohol to oil and a temperature of 40° C.

Keywords: Crude Palme oil, Transesterification, Disacidification, Methyl ester

BIBLIOGRAFÍA

- [1] QUIÑONEZ, L. y MATEUS, O. (2003). *Dimensionamiento y montaje de un reactor piloto para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales gastados*. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química. Bogotá.
- [2] SCHUCHARDTA, U., SERCHELIA R., VARGAS, R.M. (1998). "Transesterification of Vegetable Oils: a Review". *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210.
- [3] FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T- L. (1984). *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61(10), pag. 1638-1643.
- [4] FANGRUI, M. y MILFORD A. (1999). "Biodiesel production: a review". *Bioresource Technology* 70, 1-15.
- [5] KHAN, A. K. (17 May 2002). *Research into Biodiesel kinetics & catalyst development*. A thesis submitted to the Department of Chemical Engineering In partial fulfillment of the requirements for an Individual Inquiry Topic. University of Queensland Brisbane, Queensland, Australia.
- [6] GUERREIRO, F. (2003). *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*. Relatório de estágio submetido ao Departamento de Engenharia Química para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química do Instituto Superior Técnico. Lisboa. Internet: www.netresiduos.com/cir/relatorios/RelaEstaBiodiesel.pdf.