

MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL, MICROONDAS Y ULTRASONIDO

P. MAZO*, L. RÍOS, G. RESTREPO

Universidad de Antioquia, Medellín
Departamento de Ingeniería Química
pcmazo@matematicas.udea.edu.co

Fecha Recepción: 15 de Agosto de 2006
Fecha Aceptación: 13 de Septiembre de 2006

RESUMEN

La transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta, en presencia de catalizadores básicos por medio de ultrasonido de baja frecuencia (28 and 40 kHz) reduce el tiempo de reacción, la cantidad de catalizador requerido es 2 ó 3 veces menor y la relación aceite:alcohol es baja (1:6).^[15]

La aplicación de ultrasonido incrementa la transferencia de masa y la velocidad de las reacciones químicas. Sin embargo algunos aspectos teóricos e ingenieriles no han sido bien entendidos.^[11]

La aplicación de las microondas (MW) en la química ha permitido acelerar las reacciones, mediante un calentamiento más rápido y eficiente, con ahorro en el tiempo de procesamiento, incremento en la productividad, bajos niveles contaminación, procedimientos reproducibles; sin embargo las microondas no interactúan de la misma forma con todos los materiales y puede existir el riesgo de explosiones por sobrecalentamiento.^[4]

Las microondas son radiación electromagnética no ionizante, que no causa cambios en la estructura molecular pero producen movimiento molecular, por migración de iones y rotación de dipolos, que generan fricción por las colisiones moleculares lo que hace que el material se caliente.^[3]

El procesamiento de materiales con microondas es complejo y envuelve una gran cantidad de variables, por lo tanto, se requiere de un alto grado de conocimiento técnico para determinar cómo, cuándo y dónde utilizar más efectivamente esta tecnología y, por supuesto, cuándo no.^[5]

En este trabajo se pretenden describir: los aspectos más relevantes que afectan a estas tecnologías, sus ventajas y desventajas en la obtención de biodiesel y algunos resultados experimentales en la aplicación de microondas para la síntesis de alquilesteres de aceite crudo de palma, empleados como aditivos para el mejoramiento de las propiedades del flujo en frío.

Palabras Claves: Biodiesel, Microondas, Ultrasonido.

INTRODUCCIÓN

Muy pocos trabajos se han realizado para la obtención de alquilesteres y todos son obtenidos mediante catálisis homogénea^[10], los rendimientos de estas reacciones son muy bajos, por el alto impedimento estérico que presentan los alcoholes ramificados.

La aplicación de las microondas (MW) a los sistemas químicos representa un nuevo método para acelerar las reacciones químicas, mediante un calentamiento más rápido y eficiente, con lo cual existe ahorro en el tiempo de procesamiento, incremento en la productividad, mejor recuperación de elementos y compuestos volátiles, bajos niveles contaminación, volúmenes mínimos de reactivos, procedimientos reproducibles y bajo impacto ambiental, sin embargo las microondas no interactúan de la misma forma con todos los

materiales y puede existir el riesgo de explosiones por sobrecalentamiento.^[7]

Las microondas son radiación electromagnética con una frecuencia comprendida entre 300 MHz a 300 GHz, donde la más utilizada a nivel doméstico e industrial, es la de 2450 MHz.^[4]

Fue descubierta en 1946 por el doctor Percy y solo hasta 1980 fue empleada en diferentes áreas de la química. La tecnología de MW tiene un gran número de aplicaciones y es una fuente promisoría de desarrollo de productos a nivel industrial, tal como el biodiesel. El desarrollo de novedosas estrategias para síntesis orgánicas es un tema central de investigación en el desarrollo de nuevos productos con potencial farmacéutico.^[2]

El calentamiento dieléctrico puede resultar de la polarización dipolar como consecuencia de interacción dipolo-dipolo de moléculas polares con el campo electromagnético. Ellos originan disipación

de energía como calor, debido a la agitación y fricción generadas cuando los dipolos cambian de orientación mutua por la alternación del campo eléctrico a alta frecuencia.^[13] El incremento en la velocidad de reacción puede ser originado por los efectos no térmicos ó específicos, que tienen que ver con el mecanismo de la reacción y son aquellos que afectan la constante de reacción (k), polaridad y avance de la reacción. Al aumentar la polaridad, la energía de activación se disminuye y la velocidad aumenta, debido a las interacciones electrostáticas tipo dipolo-dipolo de moléculas polares con el campo eléctrico.

Los materiales interactúan de diferente manera cuando son sometidos a radiación microondas, los metales reflejan completamente la radiación, no se calientan, los aislantes dejan pasar la radiación, no

se calientan y los materiales dieléctricos absorben parte de esta radiación y se calientan.^[9]

La transesterificación o alcoholísis es el desplazamiento de un alcohol desde un éster por otro, en un proceso similar a la hidrólisis, excepto que se utiliza alcohol en vez del agua. Este proceso se ha utilizado intensivamente para reducir la alta viscosidad de triglicéridos. La reacción general de transesterificación se muestra en la figura 1. Si el metanol se utiliza en este proceso se llama metanolísis, la cual para un triglicérido se representa en la figura 2. La transesterificación es un proceso de etapas reversibles y procede esencialmente con la mezcla de los reactivos. Sin embargo, la presencia de un catalizador homogéneo, un ácido o una base fuerte, o heterogéneo, acelera la reacción.^[12]

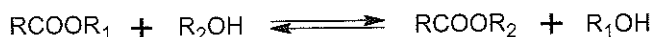


Figura 1. Reacción general para una Transesterificación

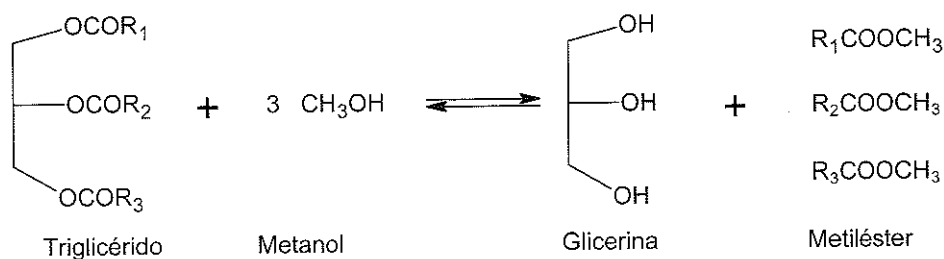


Figura 2. Reacción general para una transesterificación de triglicéridos con metanol

La transesterificación de triglicéridos produce ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina, la cual se puede separar por inmiscibilidad y mayor densidad.

El objetivo principal de este estudio fue obtener alquilesteres a partir de aceite crudo de palma (CPO), empleando microondas como fuente de calentamiento, en un proceso de dos etapas mediante catálisis heterogénea; la primera etapa (esterificación) se realiza para disminuir el índice de acidez del aceite de 13 a 0.68 mg KOH/g muestra, evitando la formación de jabón y facilitando la separación de las fases. La segunda etapa (transesterificación), se realizó empleando como variables el tipo de alcohol, el tipo de catalizador, el porcentaje en peso del catalizador y la relación molar aceite:alcohol, se evalúa el comportamiento en la cristalización del producto empleando punto de nube (cloud point) ASTM D2500 y punto de fluidez o de vertido (pour point) ASTM D97. Los biocombustibles obtenidos cumplen con los

requerimientos de los estándares americanos para el biodiesel y la metodología propuesta para la síntesis presenta ventajas ambientales y de incrementos en la reactividad, frente a los métodos tradicionales: catálisis homogénea básica y calentamiento convencional.

METODOLOGÍA

Materiales y equipos

El aceite de palma tiene un valor de acidez (0.68%) obtenido por esterificación empleando metanol, la transesterificación se realiza con isopropanol, isobutanol, 2-Butanol e isopentanol, grado analítico marca Merk y el catalizador carbonato de potasio (K_2CO_3).

Los experimentos fueron conducidos a escala de laboratorio, en reactores de vidrio de 100ml, con sistema de reflujo, control de temperatura y agitación

magnética, el sistema de calentamiento es mediante radiación con microondas, en un horno multimodo doméstico Panasonic N665, modificado, el cual se muestra en la figura 1. El horno presenta una potencia nominal de 1300W y el porcentaje de potencia utilizado fue del 100%.

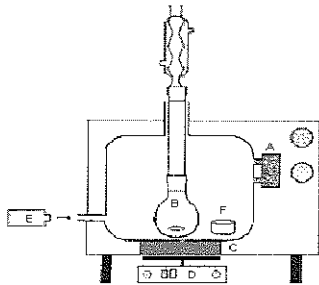


Figura 3. Horno microondas modificado, donde: A. Magnetron, B. Mezcla de reacción con agitación magnética, C. Plato de aluminio, D. Agitador magnético, E. Pirómetro infrarrojo, F. Carga de agua

Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 1, donde la temperatura de reacción es cercana al punto de ebullición del alcohol respectivo (ver Tabla 2) y la agitación fue de 600 rpm.

No se requiere lavado, solo filtración y roto evaporación para recuperar el exceso de alcohol empleado.

Tabla 1. Cantidad de reactivos.

Relación molar (relaa) aceite:alcohol	Catalizador heterogéneo Carbonato de potasio (K_2CO_3)	
	Calentamiento microondas	Calentamiento convencional
	20	20
%Catalizador	4	4

Tabla 2. Temperatura de reacción y factor de pérdida para los alcoholes^[39]

Alcohol	Estructura	P. ebullición °C
Metanol	CH_3OH	64.5
Isopropanol	$CH_3CHOHCH_3$	82.5
Isobutanol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	108
2 butanol	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	99.5
Isoamílico	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	132

Seguimiento de la reacción y caracterización del producto

El seguimiento de la reacción de transesterificación se hizo por determinación de glicerol libre basado en la norma AACC 58-45, para aceites y grasas. En la tabla 3, se ilustran las pruebas realizadas a los alquilesteres obtenidos.

Tabla 3. Especificaciones de calidad para el biodiésel

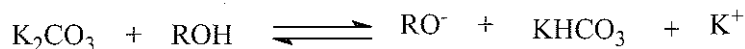
BIODIÉSEL (B100) NORMA ASTM D-6751		
PROPIEDADES	NORMA	UNIDADES
Punto de inflamación	D 93	°C
Agua y sedimentos	D 2709	% en volumen
Viscosidad cinemática a 40°C	D445	mm^2/s
Número de cetano	D 613	
Número ácido	D 664	Mg KOH/g
Punto de nube	ASTM D-2500	°C
Punto de fluidez	ASTM D-97	°C

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La bibliografía en el tema de los carbonatos básicos como catalizadores para la reacción de transesterificación es de alguna manera ambigua en su forma de clasificarlo como homogéneo o como heterogéneo; en este artículo el carbonato de potasio será clasificado como un catalizador heterogéneo que presenta cierto grado de disolución en reactivos y productos de la reacción. (Jeromin, et al. 1990) utiliza para la reacción de transesterificación carbonato de sodio y bicarbonato

de sodio en grasas o aceites vegetales animales o vegetales con índices de acidez por debajo de 1. La patente estadounidense US2006/0058540 A1 (Siegfried and Eckbard, 2006) muestra las altas conversiones presentadas para catalizadores como guanidina carbonato, pero estos catalizadores son costos comparados con el carbonato de potasio.

El carbonato de potasio, alcalino reacciona con el alcohol formando el ión alcóxido y bicarbonato de potasio tal como se muestra a continuación:



La formación del bicarbonato de potasio en vez de agua, reduce considerablemente la formación de jabón. Sin embargo el anión carbonato es una base débil y reacciona muy lentamente con el alcohol, por esta razón es requerida grandes cantidades de catalizador (>3%), para obtener resultados similares a los catalizadores homogéneos.

Las sales de carbonato han sido usadas para sustituir los catalizadores básicos en la reacción de transesterificación. Suppes, G., et al transesterifica aceite de soja con etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y glicerina, empleando M_2CO_3 (M= K,Na) y MCO_3 (M= Mg, Ca, Zn) a temperaturas por encima de 200°C y relación alcohol/TG >8. Altas conversiones fueron obtenidas en menos de tres horas [16]. Estos catalizadores también catalizan las reacciones de hidrólisis, por lo cual el agua disminuye su rendimiento considerablemente. Estos catalizadores han sido empleados en reactores de lecho empacado por su bajo costo, disponibilidad y baja solubilidad en grasas y aceites. Este tipo de

reactor provee buenos rendimientos porque favorece el contacto catalizador-reactivos. [11]

No hay diferencia en el porcentaje de conversión obtenido para el metanol empleando calentamiento convencional y MW, pero para los otros alcoholes se presenta un incremento con la utilización de MW, sin embargo los valores obtenidos son muy bajos y se recomienda aumentar la concentración de catalizador, relaciones más altas aceite: alcohol y mayores tiempos de reacción.

El orden ascendente del %conversión (ver Figura 2), es:

Isopropanol < 2-Butanol < Isopentanol < Isobutanol

El principal factor que influencia este orden es la nucleofilidad de los alcóxidos obtenidos, los alcóxidos primarios como el isobutóxido e isopentóxido son más estables porque presentan menor impedimento estérico e inductivo de meter electrones en el grupo reactivo facilitando el ataque nucleofílico.

Transesterificación aceite preesterificado-Alcoholes-K₂CO₃

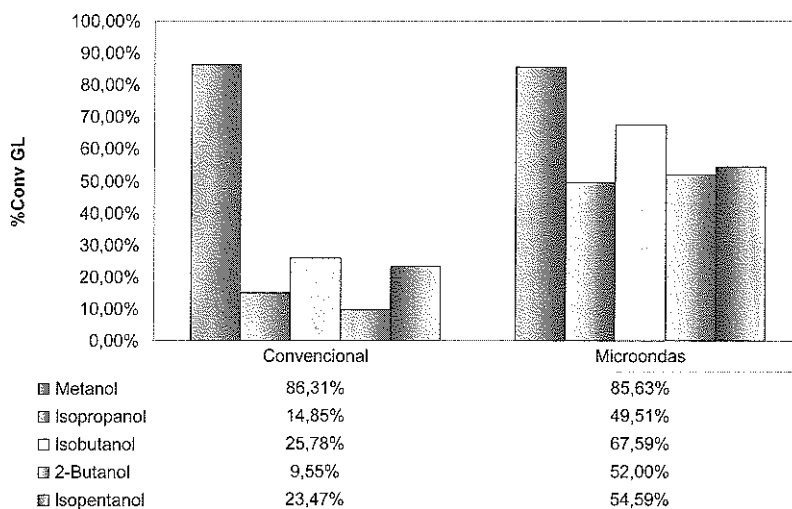


Figura 2. Seguimiento de la reacción de transesterificación utilizando diferentes alcoholes y metóxido de sodio como catalizador. Tres horas de reacción.

La conversión inicial obtenida es menor que cuando se usan catalizadores homogéneos, pero se ve un

incremento exponencial en la conversión, ver figura 3.

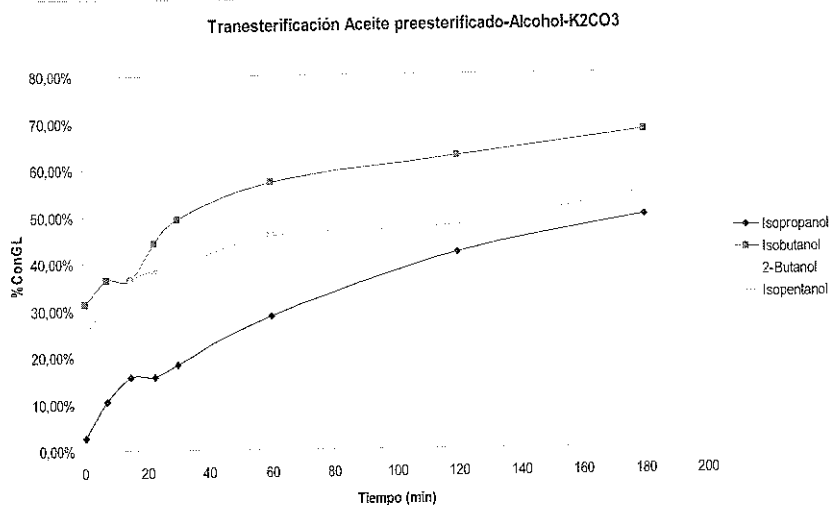


Figura 3. Seguimiento de la reacción de transesterificación utilizando diferentes alcoholes y metóxido de sodio como catalizador. Tres horas de reacción. Sistema asistido por microondas.

En la tabla 4 se muestran las propiedades de los alquilésteres, los cuales cumplen con los estándares internacionales.

Tabla 4. Propiedades básicas de los combustibles puros a partir de los alquilésteres ramificados

PROPIEDAD	ALCOHOLES RAMIFICADOS			
	Mezcla ISOAMIL ESTER	Mezcla ISOBUTIL ESTER	Mezcla ISOPROPIL ESTER	Mezcla 2-BUTIL ESTER
Gravedad API A 60 °F	32,1	32,3	32,5	32,3
Punto de nube (°C)	9,0	8,5	7,0	7,5
Punto de fluidez (°C)	-9,0	-3,0	-3,0	-6,0
Poder calorífico (BTU/LB)	17500	17565	17605	17598
Viscosidad a 40 °C (cSt)	5,465	5,896	5,123	6,025
Punto de inflamación (°C)	110,0	125,0	109,0	100,0
Número de cetano	51,78	51,66	51,42	51,98

Se observa de la tabla que los puntos de nube y de fluidez de cada alquiléster son menores que los respectivos para el metiléster de aceite de palma, esto se explica debido a que la ramificación que presenta el alcohol afecta las formas cristalinas más estables de los compuestos saturados presentes. Una hipótesis para explicar físicamente el efecto del grupo alquílico en las propiedades de flujo a baja temperatura (PFBT) de las mezclas de alquilésteres es sugerida por Duna [6]. Según este investigador, los alquilésteres tienden a formar láminas delgadas durante la aglomeración o nucleación de los cristales y la presencia de grupos alquílicos ramificados

afecta el espaciamiento entre las moléculas individuales en las láminas causando un desorden rotacional en las cadenas hidrocarbonadas que se traduce en una formación y empaquetamiento de cristales iniciales menos estable que en el caso de los metilésteres.

En lo referente a sus PFBT puede observarse que los diferentes alquilésteres de alcoholes ramificados poseen puntos de nube similares.

El punto de nube más bajo corresponde a los isopropilésteres, con los cuales se logra una

reducción de 10 °C con respecto al valor de dicha propiedad para los metilésteres.

Los alquilésteres del alcohol ramificado de mayor peso molecular (isoamilésteres) poseen el menor punto de fluidez. Con la sustitución del grupo metil por el grupo isopentil se obtiene una reducción del punto de fluidez de 21°C.

CONCLUSIONES

Los alquilésteres se emplean como aditivos para mejorar las propiedades de flujo en frío del Biodiesel, pero son costos y sus rendimientos de reacción son bajos, por el alto impedimento estérico de los alcoholes empleados, en este trabajo se mostró una alternativa viable económica y ambientalmente, con buenos rendimientos y bajos tiempos de reacción, empleando la metodología de dos etapas (esterificación/transesterificación) asistidas con microondas y empleando catalizadores heterogéneos

El producto obtenido es una mezcla de 15% metil y 85% alquilésteres, que presenta baja temperatura de cristalización (T_c) y propiedades mejoradas del flujo en frío, se recomienda el uso de isopropiléster porque es el de menor costo con propiedades adecuadas.

Las propiedades medidas al producto final corresponden con los estándares internacionales lo que hace de los alquilésteres un producto viable por mezclarlo con biodiesel y Diesel.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al grupo de Procesos Físicoquímicos Aplicados por permitir el desarrollo de este trabajo de investigación, Colciencias por la financiación y a la Universidad de Antioquia.

ABSTRACT

Transesterification of vegetable oil with short-chain alcohols, in the presence of basic catalysts with low-frequency ultrasound (28 and 40 kHz) reduces reaction time. The amount of catalyst required is 2 or 3 times lower and relationship oil alcohol is low (1:6).^[15]

The application of ultrasound enhances mass transfer and speed of chemical reactions, but some theoretical aspects and engineering are not well understood.^[1]

The use of the microwave (MW) in the chemical has accelerated reactions through a warming faster and more efficient, savings time, an increase

productivity, low pollution, replicable procedures. But the microwave does not interact in the same way with all the materials and there may be a risk of explosion by overheating.^[4]

Microwaves are non-ionizing electromagnetic radiation. It does not cause changes in the molecular structure but produce molecular movement, migration of ions and rotation of dipoles. It generates friction by molecular collisions which make the material get hot.^[3]

Processing materials with microwave is complex and involve a large number of variables. Therefore it requires a high degree of technical knowledge to determine how, when and where technology is used more effectively and when it can not be use.^[5]

In this paper we want to describe: the most relevant aspects affecting these technologies, their advantages and disadvantages in obtaining biodiesel and some experimental results in the application of microwave to alkylesteres synthesis of crude palm oil. It is used as additives for improve the properties of flow at low temperatures.

Keyword: Biodiesel, Microwave, Ultrasound.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ADEWUYI, Y.G. (2001). Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, *Ind.Eng. Chem. Res.* 40 : 4681-4715
- [2] BHATTACHARYYA, S. (2005). Advances in organic synthesis using polymer-supported reagents and scavengers under microwave irradiation. *Molecular diversity* 9 : 253-257.
- [3] BRECCIA, A., Fini, A.. (2003). *Ingeniería Química.* 139-143.
- [4] BOUGRIN, K.; LOUPY, A. (2005). Microwave-Assisted Solvent-Free Heterocyclic Synthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6 : 139-167.
- [5] CORREA, R.; GUALDRÓN, O.(1999). *Energía y computación.* VIII (1) : 20-27
- [6] DUNN, R. (1996). Improving the low Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. *JAOCS* 73 (12) : 1719-1728.
- [7] FINI, A., et al. (2003). *Ingeniería Química.* Noviembre : 139-143
- [8] JEROMIN, L., et al.(1990). Process for the continuous transesterification of fatty acid lower alkyl esters. *US Patent*, 4976892, dic 11.
- [9] KAPPE, O.(2004). Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew Chem Int Ed.*
- [10] LEE, I., et al.(1995). *JAOCS* 72 (10) :1155-1160.

[11] LOTERO, E., et al.(2006). The catalysis of Biodiesel Synthesis. *Catalysis* 19 : 41-83

[12] MARCHETTI, J., et al.(2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 : 1300–1311

[13] PERREUX, L.; LOUPY, A. (2001). A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* 57 :9199-9223.

[14] SIEGFRIED, P.; ECKBARD, W. (2006). Process for the transesterification of fats and oils of biological origin by means of alcoholysis using special carbonic acid salts. *US Patent*, 2006/0058540 A1, Mar, 16.

[15] STAVARACHE, C., et al.(2005). Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics Sonochemistry* 12 : 367–372

[16] SUPPES, G., et al. (2001). New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78 : 139.