

**EFFECTO DEL HEXANO Y LA CONCENTRACIÓN DE METANOL SOBRE LA
TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE CRUDO DE PALMA UTILIZANDO
Na₂CO₃ COMO CATALIZADOR**

*Effect of hexane and metanol concentration over palma raw oil transesterification
using Na₂CO₃ as a catalyst*

Berrio Sánchez, José Miguel¹, Terán Acuña, Natalia².

Recibido: 01 de Mayo de 2017
Aceptado: 22 de Mayo de 2017

Resumen

En la producción de biodiésel, los catalizadores heterogéneos son usados principalmente para reducir costos, así como disminuir la formación de sustancias no deseadas por reacciones secundarias. A su vez, la combinación con cosolvente, permite una mejor miscibilidad de las fases, aumentando la velocidad de reacción. En esta investigación se estudió la influencia de la concentración de metanol y el efecto del hexano como cosolvente, en la reacción de transesterificación. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases, para evaluar el contenido de metil-ésteres de ácidos grasos (FAMES). Se determinó que el uso de cosolvente, afecta en la medida que se aumenta la relación aceite-alcohol, obteniendo como mejores resultados con hexano y una relación aceite-alcohol 1:1.

Palabras claves: Biodiesel, catalizador heterogéneo, FAME, ácidos grasos, cosolvente.

¹ Magíster en Ingeniería química. Ingeniero químico, GIADAI. Docente Instituto Universitario de la Paz – UNIPAZ, jose.berrio@unipaz.edu.co

² Estudiante Maestría en Ingeniería de Materiales. Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander, nataliateran@gmail.com

Abstract

In biodiesel production, the heterogeneous catalysts are used mainly to reduce costs, as well as to diminish the formation of unwanted substances by secondary reactions. In turn, the combination with co-solvents, allows a better miscibility of the phases, increasing the speed of reaction. In this research the influence of methanol concentration and the effect of hexane as co-solvent on the transesterification reaction were studied. The reaction products were analyzed by gas chromatography to evaluate the content of fatty acid methyl esters (FAMES). It was found that the use of co-solvent affects as the oil-alcohol ratio increases, obtaining better results with hexane and a 1: 1 oil-alcohol ratio.

Key words: Biodiesel, heterogeneous catalyst, FAME, fatty acids, co-solvent.

Introducción

Con el creciente interés por promover el reemplazo de materias primas derivadas del petróleo por materias primas renovables, Colombia no ha sido ajeno y ha priorizado los biocombustibles como uno de los productos de alto valor en los sectores agrícola, ambiental y energético. Debido a este tipo de medidas gubernamentales, la producción de biodiésel ha ido aumentando significativamente (UPME, 2009).

En la industria, el biodiésel se obtiene por medio de un proceso llamado transesterificación, utilizando catálisis homogénea o heterogénea. La catálisis homogénea genera buenos resultados, pero aumenta un poco los costos debido a la purificación que se deben realizar al biodiésel para obtenerlo a las mejores condiciones que garanticen la calidad del producto. Por otro lado, el uso de catalizadores heterogéneos minimiza costos de producción, puesto que permite la recuperación y reutilización del catalizador y reducción de formación de sustancias indeseadas provenientes de reacciones secundarias (Ebiura *et al.*, 2005, Arzamendi *et al.*, 2008 y Xi *et al.*, 2008).

En la reacción de transesterificación reaccionan las grasas (triglicéridos) presentes en un aceite vegetal con un alcohol de cadena corta, que generalmente es metanol o etanol dando como resultado alquil-ésteres (biodiésel) y glicerol (Ma *et al.*, 1999).

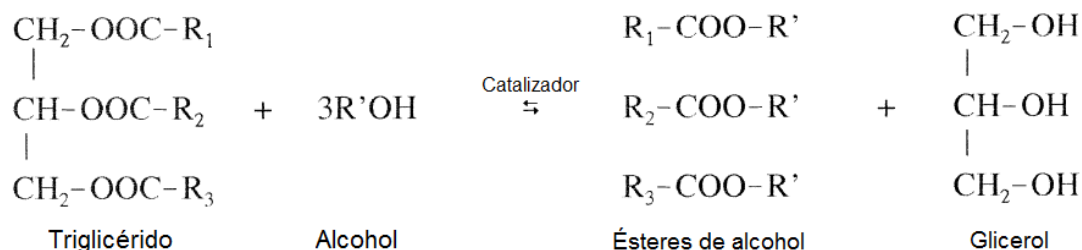


Figura 1. Reacción de transesterificación.

La catálisis heterogénea surge como una opción adecuada ambiental y económica en la producción, en comparación con la homogénea. Sin embargo, presenta conversiones a FAMES, muy bajas debido a dificultades de difusión en las fases y genera una menor velocidad de reacción (Rojas *et al.*, 2014). Se usan catalizadores ácidos y básicos. La ventaja en el uso de catalizadores básicos se centra en la cantidad de alcohol necesaria en la reacción, ya que se utiliza menos que en la catálisis homogénea y se pueden obtener resultados comparables en conversión con menores tiempo de reacción (Meher *et al.*, 2006).

La relación molar aceite: alcohol es una de las variables que afectan la conversión de triglicéridos a metilésteres. Estequiométricamente, el proceso de transesterificación requiere 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicéridos para así obtener 3 moles de éster monoalquílico de ácido graso y 1 mol de glicerol (figura 1). El exceso de alcohol en la reacción se requiere para obtener mayor velocidad en el proceso y alcanzar una mayor conversión a FAMES (Crespo *et al.*, 2001), por esta razón la concentración de este reactivo es objeto de estudio en esta investigación.

La adición de cosolventes mejora el proceso de transesterificación, según diversos autores (Roosta *et al.*, 2016 y Encinar *et al.*, 2016), los cosolventes mejoran la miscibilidad de las fases y aumenta la velocidad de la reacción, obteniendo mayor conversión a FAMES ya que desaparece la resistencia en la interfase de transferencia de masa del sistema de reacción.

Con el objetivo de conocer la influencia de la concentración de metanol y la adición de un cosolvente en la producción de biodiesel; en esta investigación se propuso estudiar la relación másica aceite-alcohol y como cosolvente hexano, utilizando Na_2CO_3 como catalizador en la reacción de transesterificación, mediante la evaluación del contenido de FAMES en los productos.

Materiales y métodos

Se emplearon los siguientes reactivos: aceite de palma crudo (Indupalma Ltda), metanol (99.8%, grado analítico, Applichem Panreac), carbonato de sodio (Na_2CO_3) (grado analítico, EMSURE ISO), hexano (95%, grado analítico, Applichem Panreac), heptano (99.8%, grado analítico, Applichem Panreac) y agua destilada (Quibi S.A).

Sistema de reacción: Matraz esférico de vidrio con un fondo plano, de 500ml de capacidad, provisto de tres bocas. Sistema de condensación acoplado a la boca centra. En las bocas laterales, una adaptada con termómetro y en la otra se instaló el sistema de toma de muestras. Equipo de agitación y calentamiento (Thermolyne, modelo SP 131325).

Las condiciones generales de la reacción se presentan en la Tabla 1. Se varió la relación másica aceite-alcohol desde 1:1, 1:2 y 1:3, en dos etapas; una etapa sin cosolvente y en la segunda etapa hexano como cosolvente. En la Tabla 2, se

presentan las condiciones para la variación de la relación aceite-alcohol sin cosolvente y con cosolvente.

Tabla 1. Condiciones generales de reacción.

Peso reacción	Catalizador	Cantidad de catalizador	Tamaño partícula	Temperatura de reacción	Agitación	Tiempo de reacción	Tiempo de decantación
60 g	Na ₂ CO ₃	3% p/p de reacción	180µm	60 °C	420 rpm	2 h	24 h

Tabla 2. Condiciones de reacción.

Sustancia	Con cosolvente			Sin cosolvente		
	Relación aceite:alcohol			Relación aceite:alcohol		
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Aceite	30 g	20 g	15 g	30 g	20 g	15 g
Alcohol	30 g	40 g	45 g	30 g	40 g	45 g
Catalizador	1.8 g	1.8 g	1.8 g	1.8 g	1.8 g	1.8 g
Hexano	-	-	-	30 g	20 g	15 g
Total masa inicial	61.8 g	61.8 g	61.8 g	91.8 g	81.8 g	76.8 g

Se cargó el balón de 3 bocas con el aceite (según el peso a utilizar en la reacción 30g, 20g y 15 g) y el alcohol metanol (según el peso a utilizar en la reacción 30g, 40g y 45 g). Se ajustó la agitación a 420 rpm y al alcanzar una temperatura de 60°C, se añadió el catalizador (3% del peso de la reacción) y se dio inicio a la reacción por un tiempo de 2 horas. Finalizada la reacción, se retiró del sistema de calentamiento y se dejó enfriando la mezcla durante 24 horas, finalmente se separaron las fases del producto de reacción mediante decantación para obtener las fases liviana y pesada. Para determinar el contenido de FAMES los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases, de acuerdo a la norma EN 14103.

Resultados y discusión

En la figura 2, se muestran los resultados de conversión a FAMES para las reacciones con y sin solvente.

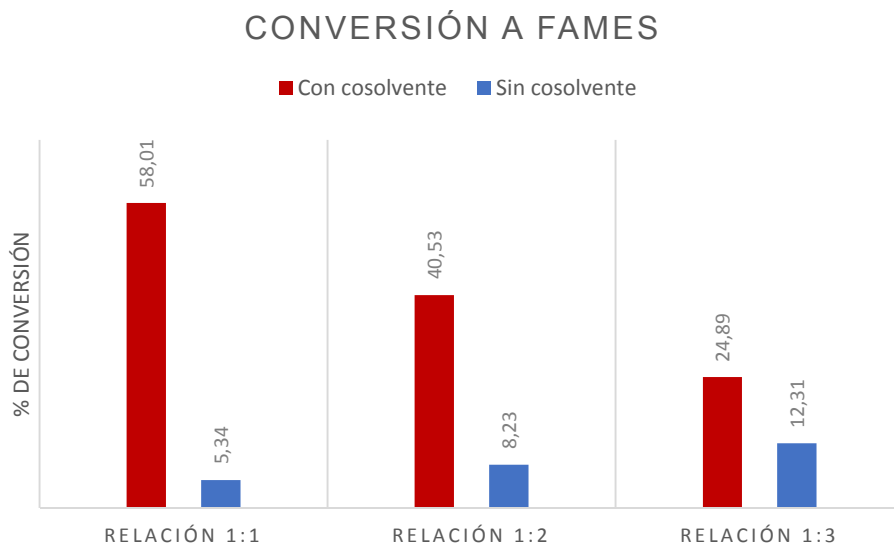


Figura 2. Conversión a FAMES con y sin cosolvente.

La adición de cosolvente mejoró la conversión a FAMES, por lo que se obtuvo mayor producción de biodiesel. Respecto a la relación aceite-alcohol, a medida que aumenta la relación, se favoreció la formación de metilésteres. Evaluando conjuntamente el efecto de la adición de cosolvente y la variación de relación aceite-alcohol, se observó que la conversión es inversamente proporcional al aumento de la relación. Estos resultados soportan el hecho que el cosolvente favorece la transferencia de masa en la reacción, proporcionando mejores condiciones para la conversión de los reactivos en ésteres metílicos (Roosta *et al.*, 2016).

Los cromatogramas de la figura 3, confirman que la mayor concentración de alcohol, tiene los mejores resultados sin cosolvente, acorde a la estequiometría de la reacción. En el cromatograma de la figura 3a, la relación 1:3 presenta picos pronunciados a los 10 min y 12 min, que corresponden a metilésteres de ácido palmítico y metiléster de ácido oleico, respectivamente. De acuerdo a la norma ASTM D6584, los monoglicéridos presentan picos en los tiempos correspondientes a los 14 y 17 minutos y los di y triglicéridos aparecen después del tiempo 20 minutos (figura 3b), por lo que se concluye que la conversión principalmente es debido a la transformación de monoglicéridos. La alta intensidad de la señal revela bajos valores de conversión, confirmando el rendimiento que tienen los catalizadores básicos heterogéneos, en la reacción de transesterificación.

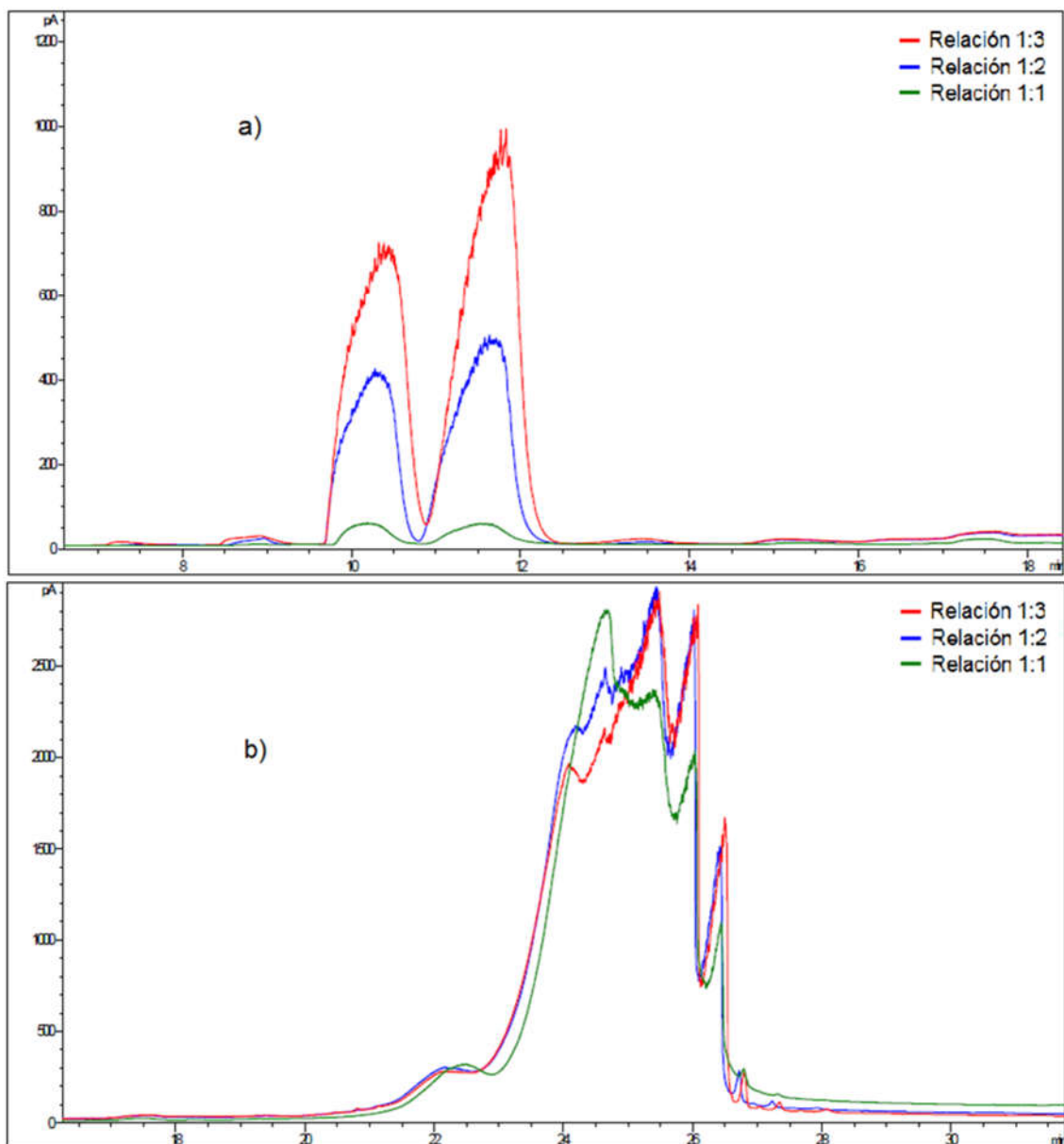


Figura 3. a) Cromatograma sin cosolvente: a) determinación de contenido de FAMES, b) determinación de contenido de mono, di y triglicéridos.

En la figura 4 se muestran los cromatogramas de las 3 relaciones aceite-alcohol, en presencia de hexano, el cosolvente. La mayor concentración de alcohol exhibe resultados contrarios a los obtenidos sin cosolvente. En el cromatograma de la figura 4a, las relaciones 1:1 y 1:2 presentan picos similares, así como un pico adicional correspondiente al metiléster de ácido linoleico, demostrando que el cosolvente favorece la conversión de ácidos grasos. La mayor conversión corresponde a la relación 1:1, por el cálculo realizado del área bajo la curva. La relación 1:3 posee la menor conversión, por lo que se puede afirmar que a mayor

concentración de hexano se favorece la conversión a FAMES. La figura 4b confirma que la relación 1:1 corresponde a la de mayor conversión, no existe un pico pronunciado como en los casos de 1:2 y 1:3; lo que permite concluir que el mayor rendimiento fue obtenido con una relación 1:1 en presencia de cosolvente, cumpliendo éste último con la función de favorecer la miscibilidad de las fases, ocasionando una mayor interacción entre las moléculas de los reactivos.

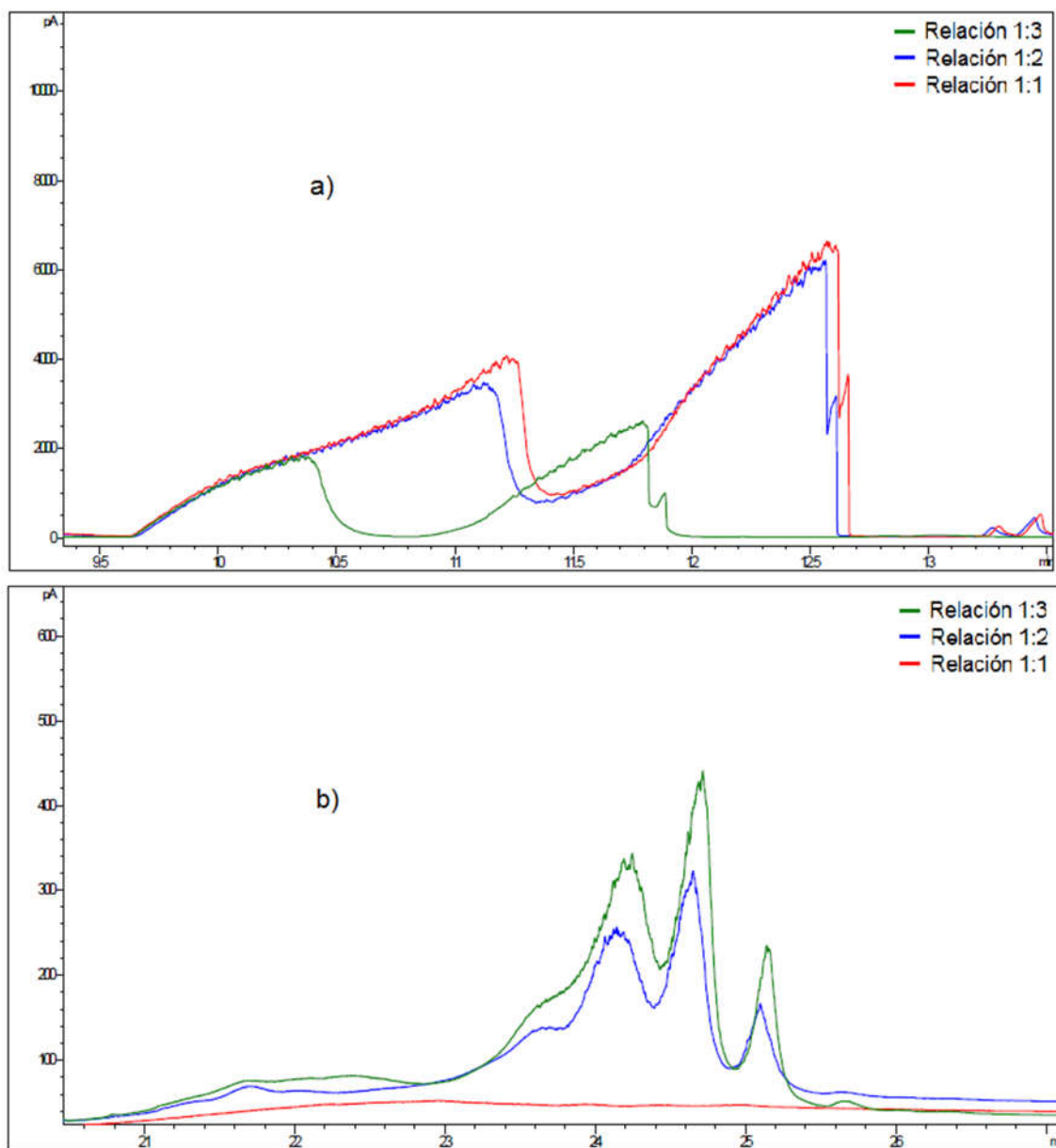


Figura 4. a) Cromatograma con cosolvente: a) determinación de contenido de FAMES, b) determinación de contenido de mono, di y triglicéridos

Conclusiones

Una mayor concentración de metanol sin el uso de cosolvente mejora la conversión a FAMES en la reacción de transesterificación. En este estudio se evidenció que la relación 1:3 aceite-alcohol, presentó los mejores resultados, estableciendo una tendencia directamente proporcional con la conversión a metilésteres.

El uso de hexano como cosolvente, promueve la miscibilidad del aceite y el alcohol, mejorando la transferencia de masa y por ende la conversión de la reacción, evidenciado en la relación 1:1 con un valor de 58.01%, la cual tenía la mayor concentración de cosolvente. La conversión a FAMES en presencia de cosolvente tiene una relación inversamente proporcional a la relación aceite-alcohol.

Agradecimientos

A los estudiantes Pedro Sergio Duarte Duarte y José Luis Carreño Acevedo por sus aportes en la fase experimental del trabajo. Al Instituto Universitario de la Paz por la financiación en el desarrollo de la fase experimental de la investigación.

Bibliografía

Unidad de Planeación minero energética. (2009). Biocombustibles en Colombia. 1st ed. [ebook] Bogotá: Luz Ángela Enríquez López, p.22. Disponible en: http://www.upme.gov.co/docs/biocombustibles_colombia.pdf [Accedido 17 abril de 2017].

Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T. (2005). Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 283: 111-116.

Arzamendi, G., Arguiñarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandía, L.M. (2008). Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. *Catalysis Today*. 133-135: 305-313.

Xi, Y., Davis, R. J. (2008). Influence of water on the activity and stability of activated Mg—Al hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol. *Journal of Catalysis*. 254 (2):190-197.

Ma, F., Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70(1): 1-15.

Rojas, O. J., Gómez, L. M., López, J., Barrera, R., Giraldo, S. (2014). Producción de biodiesel a partir de aceite de palma en un reactor de lecho fijo con metóxido de calcio como catalizador. *Revista Ingeniería y Competitividad*. 16 (1): 109-118.

Meher, L. C., Vidya, D., Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 10(3): 248-268

Crespo,

V., Martínez, M., Aracil, J. (2001). Biodiesel: una alternativa real al gasóleo mineral. *Ingeniería Química*. 377(3): 135-145.

Roosta, A., Sabzpooshan, I. (2016). Modeling the effects of cosolvents on biodiesel production. *Fuel*. 186: 779-786.

Encinar, J. M., Pardal, A., Sánchez, N. (2016). An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. *Fuel*. 166: 51-58.