

ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS LIBRES (FFA) DEL ACEITE CRUDO DE PALMA. CALENTAMIENTO CONVENCIONAL VS MICROONDAS

Esterification free fatty acid palm oil. Conventional heating vs microwave

RESUMEN

Se describen los principales efectos que tiene la radiación microondas, en contraste con la convencional, en la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Dicha reacción se realiza para disminuir el valor de acidez desde 13 a 1%, con el fin de evitar la formación de jabón y emulsiones que disminuyen el rendimiento de la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel. El empleo de resinas como catalizadores heterogéneos se presenta como una alternativa viable técnica, económica y ambientalmente. El uso de las microondas favorece la reacción por efectos de calentamiento dieléctrico localizado de los alcoholes y el catalizador.

PALABRAS CLAVES: Aceite palma, biodiésel, catálisis heterogénea, esterificación, microondas.

ABSTRACT

In contrast with conventional heating on the esterification reaction of the crude palm oil free fatty acids (FFA), the main effects of the microwave radiation are described. This reaction being carried out to decrease the palm oil acidity value from 13 to 1%, in order to prevent the formation of soap and emulsions that decrease the yield of the transesterification reaction for biodiesel production. The utilization of resins as heterogeneous catalyst as a viable technical, economic and environmental viable alternative is presented. The use of microwaves favors the reaction by located dielectric warming effects of the alcohol and the catalyst

KEYWORDS: Biodiesel, esterification, heterogeneous catalysis, microwaves, palm oil.

1. INTRODUCCIÓN

La velocidad del proceso y los niveles de conversión para la obtención de biodiesel, mediante: transesterificación, esterificación y esterificación/transesterificación pueden ser aumentados y favorecidos, empleando las siguientes estrategias: aplicando radiación microondas y radio frecuencia, pasando los reactivos sobre un catalizador heterogéneo a altas velocidades, emulsificando los reactivos ó manteniendo la presión por encima de la presión normal. [1]

El método más simple y más empleado en la obtención de ésteres, es la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico, llamada esterificación de Fisher (ver figura 1), empleando un ácido Brönsted como catalizador, el más utilizado es el ácido sulfúrico (H₂SO₄). El principal problema es la formación de desechos altamente ácidos, que generan un serio problema ambiental.

PAULA MAZO

Ingeniera Química.
Estudiante doctoral
Universidad de Antioquia
paulamazo@yahoo.com

LAILA GALEANO

Ingeniera Química.
Estudiante doctoral
Universidad de Antioquia
lgaleano@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Investigador
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

LUIS RÍOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Investigador
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

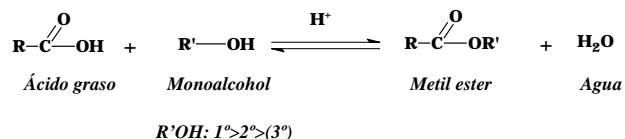


Figura 1. Reacción de esterificación de Fisher

En los últimos años se han empleado diferentes catalizadores alternativos para minimizar este problema. Algunos trabajos representativos y los resultados más importantes sobre la esterificación asistida con microondas son:

Yadav y Lathi [2], esterificaron ácido láurico con 1,2-propanodiol bajo calentamiento convencional y microondas. Como catalizadores fueron empleadas lipasas comercialmente disponibles como Novozym 435, Lipozyme RM IM, Lipozyme TL IM and Lipase PS-C, donde Novozym 435 fue encontrada como la lipasa con mejor actividad catalítica. Se observó un efecto sinérgico entre las microondas y la selectividad de la lipasa. Huang et al. [3], esterificaron enzimáticamente diferentes alcoholes con ácido caprílico empleando lipozyme RM IM (LRI) mediante microondas, esta lipasa redujo la

energía de activación aparente de la reacción de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, ocasionando un incremento en la velocidad. Este tipo de catalizadores presentan ventajas sobre los convencionales como: fácil separación de los productos y reutilización, pero entre sus desventajas se encuentran: altos costos, largos tiempos de reacción, pobre selectividad y bajos rendimientos de los productos deseados.

Donati, Morelli, y Taddei [4] desarrollaron un protocolo rápido para la síntesis de esteres y lactosas asistida con microondas (MW) utilizando el reactivo de Mukaiyama Barbosa et al [5] estudiaron la catálisis en fase sólida, mediante ácidos de Lewis con MW, de ácido acético con 2-metil-1-butanol, obteniendo altos rendimientos y cortos tiempos de reacción. Pipus, Plazl, y Koloini [6], estudiaron la esterificación de ácido benzoico con etanol (gran exceso) en un reactor tubular, calentado con microondas, empleando ácido sulfúrico y una resina de intercambio iónico Amberlyst-15.

Toukoniitty et al.[7] esterifican en un reactor tubular ácido propiónico con etanol, sobre Amberlist-15, bajo radiación con microondas. La cinética y el equilibrio de esta reacción no se vieron afectadas por el método de calentamiento. Konrad G. [8], utilizó un reactor de flujo continuo para esterificar ácido acético con isopentanol, con Amberlist-15, en un solvente no polar como el hexano.

Muy pocos trabajos se han reportado relacionados con el uso de resinas para la esterificación de FFA, debido a que se requiere mayor tiempo de reacción y se tiene menor efectividad en la disminución de la acidez final. En este artículo se describen los principales efectos que tiene la radiación microondas contra la convencional en la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Se evalúa la reacción con diferentes alcoholes y empleando catalizadores como ácido sulfúrico y tres tipos de resinas con diferente cantidad de divinil benceno como agente entrecruzante, variando la relación aceite:alcohol y la temperatura de reacción.

2. METODOLOGIA

Se realizó la esterificación empleando los alcoholes: metanol, isopropanol, isobutanol, 2-Butanol e isopentanol, grado analítico marca Merk y los catalizadores H_2SO_4 , Amberlyst15, Amberlite IR-120 y Dowex 50X2, suministrados por la empresa Sigma-Aldrich.

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 fue mediante radiación con microondas, en un horno multimodo doméstico Panasonic N665, modificado, que presenta una potencia nominal de 1000W y el porcentaje de potencia utilizado fue del 100%.

En la tabla 1 se reportan las condiciones de reacción, empleando los catalizadores ácidos homogéneos y heterogéneos descritos anteriormente.

<i>Catalizador homogéneo H_2SO_4</i>		
	Calentamiento microondas	Calentamiento convencional
Relación molar (relaa) aceite:alcohol	1:8	1:8
%Catalizador	2.5	2.5
<i>Catalizador heterogéneo Resinas Amberlyst15, Amberlite IR-120 y Dowex 50X2</i>		
	Calentamiento microondas	Calentamiento convencional
Relación molar (relaa) aceite:alcohol	1:20	1:20
%Catalizador	10	10

Tabla 1. Condiciones de reacción para los experimentos

La temperatura de reacción fue cercana al punto de ebullición de los alcoholes respectivos como se muestra en la tabla 2 y la agitación permaneció constante a 600 rpm.

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

Tabla 2 Temperatura de ebullición de los alcoholes ramificados. [9]

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo determinando la disminución del índice de acidez, mediante la norma ASTM D-664.

3. RESULTADOS

Los valores de acidez obtenidos para un tiempo de reacción de 60 minutos, empleando calentamiento con microondas son menores que empleando calentamiento convencional y el orden de acidez final obtenida para los catalizadores es:

H_2SO_4 < Dowex < Amberlite < Amberlist

y el orden para los alcoholes:

metanol < isopropanol < isobutanol < 2-Butanol < Isopentanol

Esta observación se cumple en todos los casos, como puede verse en la tabla 3.

Índice de acidez (mg KOH/g muestra) a 60 min reacción								
	H ₂ SO ₄		DOWEX		AMBERLITE		AMBERLIST	
	CONV	MW	CONV	MW	CONV	MW	CONV	MW
Metanol	0,988	0,394	1,427	0,566	4,281	1,129	7,293	1,122
Isopropanol	1,037	0,417	3,457	1,788	4,58	1,935	7,803	1,988
Isobutanol	4,306	0,641	4,419	2,234	4,666	2,416	7,949	2,516
2-Butanol	5,167	0,746	5,346	2,793	5,993	3,271	8,751	4,321
Isopentanol	5,597	1,026	5,875	2,893	6,421	3,371	10,939	3,449

Tabla 3. Índice de acidez para la esterificación empleando calentamiento convencional y microondas.

Realizando un seguimiento de la reacción entre 30 segundos y 60 minutos con MW puede observarse que: Todas las curvas obtenidas tienen un comportamiento exponencial. Para los alcoholes ramificados esterificados con resinas, debe aumentarse el tiempo de reacción por encima de 60 minutos para disminuir la acidez a un valor por debajo de 1, en el caso del ácido sulfúrico, los valores de acidez para este mismo tiempo son adecuados, ver figuras 2-5.

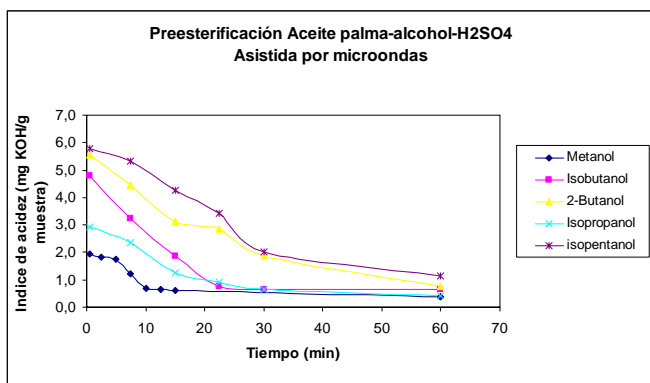


Figura 2. Esterificación aceite crudo de palma-Alcoholes-Catalizador H₂SO₄, 60 min de reacción

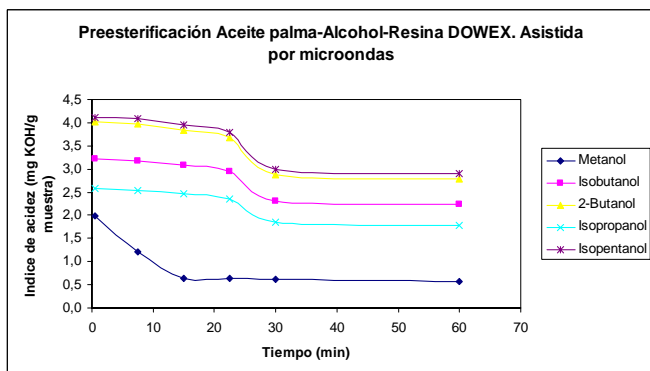


Figura 3. Esterificación aceite crudo de palma-Alcoholes-Resina DOWEX, 60 min de reacción

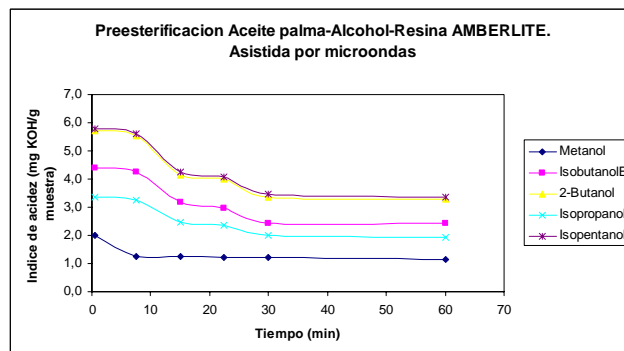


Figura 4. Esterificación aceite crudo de palma-Alcoholes-Resina AMBERLITE, 60 min de reacción

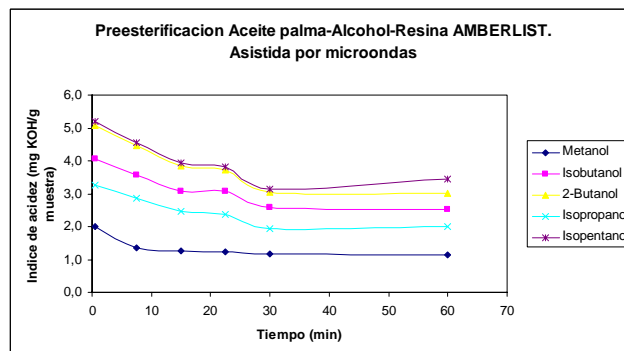


Figura 5. Esterificación aceite crudo de palma-Alcoholes-Resina AMBERLIST, 60 min de reacción

Las razones que explican estos hechos son:

- Al aumentar la temperatura, se disminuye la viscosidad del aceite, lo que contribuye a que las restricciones difusionales por efectos de viscosidad de los FFA en el aceite sean menores y el proceso de homogenización se favorezca.
- La resina microreticular Dowex presenta el valor más bajo de divinilbenceno (2%), por lo cual tiene un menor entrecruzamiento que produce una alta dilatación de la resina en un medio polar, la resina puede ampliar sus poros hasta un 400%, lo que permite el ingreso del sustrato voluminoso (FFA) y su protonación, además se ‘hincha’ por efectos del solvente.
- La resina macroreticular Amberlyst 15 se activa gracias a su relativamente grande área superficial, los protones localizados sobre la superficie externa parecen ser los que catalizan la esterificación ya que los interiores son inaccesibles debido al alto entrecruzamiento.
- El contenido de DVB en las resinas basadas en poliestireno limitan el contacto entre el ácido graso y los sitios ácidos interiores de la resina, sobre todo para un porcentaje mayor del 8% en agente entrecruzante.

- La cinética de la reacción no se ve afectada por el método de calentamiento, no se encuentran diferencias en las velocidades de reacción cuando se emplea MW o calentamiento convencional, tal como describen Toukoniitty et al. [7] y Konrad G [8], pero la reacción se favorece debido a que los solventes que son polares interactúan con la radiación aumentando la rotación de dipolos, generando fricción y disipando la energía en forma de calor, lo que hace que se incremente la temperatura localizada, además también hay sobrecalentamiento de la resina, de acuerdo con la tabla 5, el orden para el valor de la $\tan \delta$ para los alcoholes es: metanol > isopropanol > isobutanol > 2-Butanol > Isopentanol, lo que concuerda con el orden encontrado de mayor a menor rendimiento en la reacción.
- El uso del ácido sulfúrico como catalizador aumenta la contaminación en el producto final, porque puede generar SOx.
- La disminución gradual de la velocidad de reacción se debe al agua generada, independiente del método de calentamiento, debido a que esta se introduce en los poros de la resina y bloquea el acceso del ácido FFA y del alcohol a los grupos sulfónicos, por esta razón debe eliminarse al final mediante roto evaporación.
- El agua debe ser removida del medio de reacción porque:
 - Desplaza el equilibrio hacia los productos.
 - Podría promover hidrólisis de los grupos sulfato soportados, causando lixiviación de los sitios ácidos activos y desactivando el catalizador, en forma de grupos SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2SO_4 .
- El metanol puede inducir deshidratación del catalizador causando desactivación de los sitios ácidos.
- La actividad catalítica aumenta con el aumento en el diámetro del poro, para materiales de poro pequeño la acumulación de agua y metanol alrededor de los sitios ácidos hidrofílicos pueden impedir el acceso de las moléculas de FFA. La fuerza de los sitios ácidos favorece la reacción, por ejemplo grupos sulfónicos unidos a anillos aromáticos son más ácidos que los alifáticos.
- Un aumento en la hidrofobicidad de la resina aumenta la actividad catalítica.
- Es recomendable el uso en lechos empacados para las resinas tipo microreticular, debido a que su menor cantidad de DVB le da menor estabilidad mecánica

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las microondas como fuente de calentamiento aceleran las reacciones químicas, disminuyen el tiempo de reacción y aumentan el rendimiento del producto final, en el caso de la esterificación de FFA, el principal efecto de las mismas es el calentamiento dieléctrico y localizado de los solventes polares y de los catalizadores heterogéneos empleados, más que razones que afecten el mecanismo de la reacción.

El aceite preesterificado presenta la acidez indicada para reaccionar posteriormente en una reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel.

El uso de alcoholes ramificados y de mayor peso molecular, sirve para la obtención de alquilésteres que pueden emplearse como aditivos para disminuir las propiedades de flujo en frío del aceite de palma, pero su obtención se ve desfavorecida por el impedimento estérico que disminuye la reactividad de estos, las microondas favorecen estas reacciones.

Debe eliminarse el agua de la reacción para desplazar el equilibrio y evitar el envenenamiento del catalizador.

El menor contenido de agente entrecruzante favorece la reacción, ya que permite dilatación de la resina y acceso de los grupos voluminosos a los sitios reactivos.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. M. Portnoff, et al. "Methods for producing Biodiesel." US Patent application publication US 2005/0274065 A1 (2005).
- [2]. G. Yadav and S. Piyush. "Intensification of enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2-propanediol and lauric acid under microwave irradiation: Kinetics of forward and reverse reactions." Enzyme and Microbial Technology. Vol.38 (6), pp. 814-20, 2006.
- [3]. W. Huang, et al. "Enzymatic esterification between n-alcohol homologs and n-caprylic acid in non-aqueous medium under microwave irradiation." Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. Vol. 35 (4-6), pp. 113-16, 2005.
- [4]. D. Donati, C. Morelli and M. Taddei. "A rapid microwave-assisted esterification utilizing the Mukaiyama supported reagent." Tetrahedron Letters. Vol 46 (16), pp. 2817-19, 2005.
- [5]. S. Barbosa, et al. "Solvent free esterification reactions using Lewis acids in solid phase catalysis." Applied Catalysis A: General. Vol. 313 (2), pp. 146-50, 2006.

- [6]. G. Pipus and T. Koloini. "Esterification of benzoic acid in microwave tubular flow reactor." Chemical Engineering Journal. Vol. 76 (3), pp.239-45, 2000.
- [7]. B. Toukoniitty, et al. "Esterification of propionic acid under microwave irradiation over an ion-exchange resin." Catalysis Today. Vol. 100 (3-4), pp. 431-35, 2005.
- [8]. G. Konrad, et al. "Microwave-Induced Esterification Using Heterogeneous Acid Catalyst in a Low Dielectric Constant Medium." J.Org.Chem. Vol. 65, pp.1210-14, 2000.
- [9]. C. Gabriel, et al. "Dielectric parameter relevant to microwave dielectric heating". Chemical Society Reviews. Vol. 27. pp. 213-223, 1998.