

Optimización de condiciones de operación del proceso de esterificación de ácidos grasos para la obtención de biodiesel.

María Julia Scaminaci, Martín Sebastián Gross*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – FIQ-UNL – CONICET.
Santiago del Estero 2654. S3000AOJ. Santa Fe, Santa Fe. Argentina
*mgross@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Las grasas animales y aceites vegetales pueden ser convertidos en biodiesel por transesterificación básica con alcoholes de cadena corta, en los casos en que la acidez de la materia prima es baja (menos a 0,2 g ácido oleico/100 g de muestra). Este tipo de materiales de partida son de costo elevado, por lo que resulta interesante la búsqueda de alternativas para el aprovechamiento de materias primas de acidez elevada que no son aptas para consumo humano. La dificultad que surge al transesterificar estos materiales es que los ácidos libres reaccionan con el catalizador alcalino para formar jabones, reacción indeseable ya que consume reactivos y catalizador. Para aumentar el rendimiento de la reacción de transesterificación se realiza un pretratamiento de la materia prima ácida. Este pretratamiento consiste en esterificar los ácidos grasos libres con alcohol usando catálisis ácida [1]. Los productos de reacción son metilésteres (biodiesel) y agua. La reacción de esterificación es una reacción reversible y para desplazar el equilibrio a productos, se puede, entre otras alternativas, eliminar el agua del sistema. El objetivo de este trabajo es hallar la mejor forma de operar un reactor de esterificación que permita optimizar el nivel de conversión de una etapa de reacción.

Resultados

La materia prima a esterificar es una mezcla de ácidos grasos y aceite vegetal (AcG) con acidez mayor al 70%. Se usó metanol (>99,8 %, Cicarelli) y ácido para-toluensulfónico como catalizador.

En un grupo de experimentos se trabajó con un reactor constituido por un balón de vidrio, con baño termostático y agitación controlada, con un refrigerante para condensar los vapores y retornarlos a la mezcla reaccionante. Las temperaturas de trabajo fueron 60, 70 y 80°C, a 1 atm. Se llevó la materia prima hasta la temperatura correspondiente y se agregó el alcohol, (30%P/P, referido a la masa de AcG) y el catalizador (1%P/P, referido a la masa de AcG) de manera instantánea. Se siguió el avance de reacción mediante la medición de la acidez de la mezcla reaccionante en el tiempo, según Norma ASTM 974 [2].

Los resultados se muestran en la Figura 1. Al inicio de la reacción, se observa un aumento de conversión con la temperatura debido a que al aumentar la temperatura de reacción aumenta la velocidad de reacción. Este comportamiento es típico de cinéticas que siguen la ley de Arrhenius. Transcurridos aproximadamente 15 min de reacción, se verifica un cambio en el comportamiento: la conversión a 80°C es menor que a 70°C. Esto se debe a que con el aumento de temperatura, una mayor porción del metanol se encuentra en la fase gaseosa, es decir que la concentración de metanol en la fase líquida disminuye, y con ello la velocidad de reacción. De esta forma puede decirse que en estas condiciones la temperatura óptima de operación es 70°C, llegándose a una conversión del 70% aproximadamente.

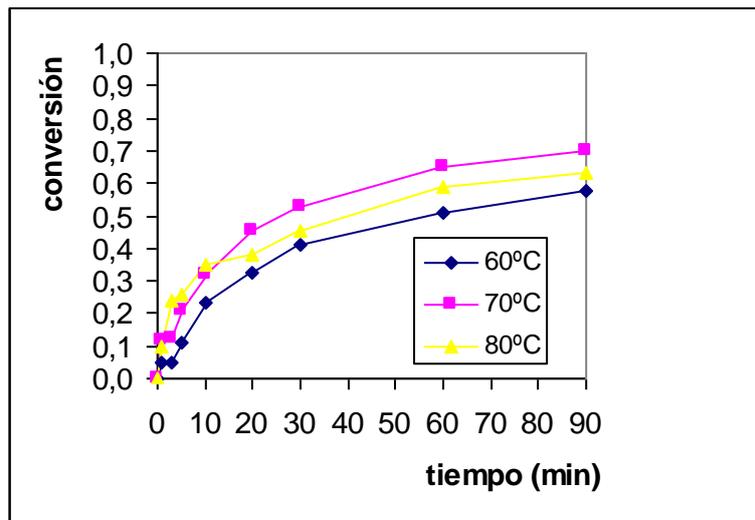


Figura 1: Operación a reflujo. Conversión en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción.

Otro set de experiencias se realizó modificando el reactor anterior. En este nuevo diseño, los vapores condensados se realimentan en el seno de la fase líquida, para aumentar la concentración de alcohol en dicha fase. De esta manera, se trabajó con un balón de tres bocas, con agitación controlada, en baño termostatzado y conectando al refrigerante con una pieza de vidrio diseñada especialmente para separar la corriente vapor que llega al refrigerante, de la condensada que reingresa a la fase reaccionante. Esta pieza consta de una válvula que permite tomar muestras del condensado para analizar su contenido de agua.

Las experiencias se realizaron a 100 °C y 110°C, a 1 atm. Se llevó la materia prima a la temperatura correspondiente y luego se realizó el agregado puntual de alcohol y catalizador en las mismas proporciones que en las experiencias ya descritas. Se siguió el avance de reacción mediante la medición de la acidez de la mezcla reaccionante en el tiempo.

Los resultados se muestran en la Figura 2. Con el nuevo diseño del reactor es posible aumentar la temperatura de reacción sin problemas de pérdida de metanol en la fase reaccionante. El aumento de temperatura se refleja directamente en un aumento de la conversión, siendo mejor la operación a 110°C, para la cual se obtiene una conversión del 70% a los 30 min y una del 84% a los 90 min. Observando ambas curvas, en la fase final de la reacción no se aprecian cambios significativos en la conversión, esto indica que se está operando cerca del equilibrio y por lo tanto para desplazarlo y lograr mayores conversiones es necesario eliminar el agua del sistema. Para lograr esto último es necesario trabajar con otro tipo de reactor, uno que sea continuo en la fase alcohólica, por ejemplo.

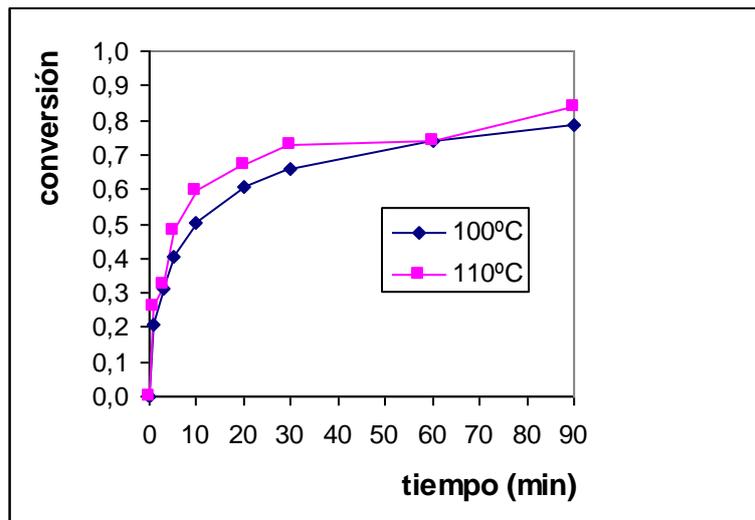


Figura 2: Operación a reflujo con inyección de destilado. Conversión en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción.

Conclusiones

La reacción de esterificación llevada a cabo en un reactor discontinuo requiere varias etapas de reacción y separación de productos para aumentar la conversión y lograr mejores rendimientos, esto se favorece también con el aumento de la temperatura. Sin embargo la temperatura no se puede aumentar a valores superiores al del punto de ebullición del alcohol debido a que disminuye la concentración de éste en la fase reaccionante. En un reactor con reflujo, realimentando la fase condensada en el seno de la fase líquida fue posible aumentar la conversión de una etapa y disminuir notablemente el tiempo de reacción trabajando a temperaturas superiores a la de ebullición del alcohol. Para lograr mejores niveles de conversión en una sola etapa de reacción se debería trabajar en un reactor semicontinuo; discontinuo en la fase AcG y continuo en la fase alcohólica.

Referencias

1. M.L. Pisarello, B. Dalla Costa, G. Mendow y C.A. Querini, Fuel Process. Technol. 91, 1005 (2010).
2. ASTM D974. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration (2011)