

Producción de biodiesel en dos etapas: Estudios de distribución de fases para optimizar la disponibilidad de reactivos y catalizador.

Valentina Rossi ¹, Melissa Rubel ²

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral / CONICET. Area/Sub-área: Ingeniería Química*

INTRODUCCIÓN

La forma más común de obtener el biodiesel es mediante la reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites o grasas con metanol, con catálisis básica homogénea, usando generalmente metóxido de sodio como catalizador, y en menor medida hidróxido de sodio. Estos catalizadores presentan como desventaja la formación de jabones tanto por la neutralización de ácidos grasos libres presentes en el aceite, como por las reacciones de saponificación de la función ester.

La formación de jabones es indeseable. Por un lado, se consume una fracción de la base empleada como catalizador y ello puede llegar a comprometer la alta conversión necesaria en la reacción de transesterificación para producir un biodiesel de buena calidad (Pisarello, 2013). Por otro lado, la presencia de jabones favorece la formación de emulsiones, lo cual dificulta la separación de fases y purificación del biodiesel, disminuye el rendimiento de la reacción y puede comprometer la calidad del combustible.

La mezcla de reacción es un sistema multicomponente complejo, con presencia de compuestos de muy diferente polaridad, por lo que durante la etapa de reacción se produce separación de fases. Conforme avanza la reacción aumenta la cantidad de ésteres (biodiesel) y de glicerina formada, siendo muy poco miscibles entre sí. La mezcla de reacción es un sistema con miscibilidades parciales, donde la composición de las fases biodiesel (FB) y glicerina (FG) variará de acuerdo a la concentración global de los distintos componentes del sistema (metanol, catalizador, jabones, agua, etc).

En plantas continuas, prácticamente todas las tecnologías realizan la transesterificación en dos etapas, dosificando metanol y catalizador en cada una de ellas, y separando la fase glicerina luego de la primera etapa. El argumento que se utiliza para esta secuencia, es que al separar la fase glicerina luego de la primera etapa de reacción, se desplaza el equilibrio mejorando así la conversión (Ye, 2010). En este trabajo se discute este concepto en el sistema de producción de biodiesel. Para ello se estudió la reacción de transesterificación de aceite crudo de soja en una y dos etapas de reacción, empleando una cantidad total de metanol y catalizador igual a la usada típicamente en la industria. En este estudio se buscó optimizar la disponibilidad de metanol y catalizador en el medio reaccionante, empleando dos etapas de reacción. Además, se realizaron experiencias de equilibrio de fases en busca de lograr un mejor entendimiento de los fenómenos observados en las reacciones de transesterificación. Se estudió la distribución de los distintos componentes del sistema en presencia de diferentes cantidades globales de glicerina y metanol, y se analiza el comportamiento del sistema tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético.

OBJETIVOS

En este trabajo se tiene por objetivo optimizar la disponibilidad de catalizador y metanol en el medio reaccionante, estudiando la distribución de los distintos componentes del sistema, empleando dos etapas de reacción, con aceite crudo de soja como materia prima.

Proyecto PIO CONICET/YPF 2014-2015 (13320130100209CO) "*Desarrollo de procesos enzimáticos para el aprovechamiento de residuos del desgomado de aceites*". Director: Carlos Querini.

¹ Cientíbecaria UNL – Director: Ma. Laura Pisarello,

² Pasante de Investigación FIQ/UNL – Director: Ma. Laura Pisarello.

METODOLOGÍA

Reacciones de transesterificación en una y dos etapas.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en forma batch con reflujo, en un baño de agua a la temperatura de trabajo (60°C). El sistema se mantiene con muy buena agitación, dada por un agitador magnético.

Como materias primas se utilizaron aceite crudo de soja con una acidez del 0,48% y metanol. El catalizador empleado fue metóxido de sodio (NaOCH_3) en solución metanólica al 30% p/p. La cantidad total de metanol (M) agregada en ambas etapas fue del 25% v/v respecto del aceite (A), distribuyendo la cantidad empleada ente la 1er y 2da etapa de la siguiente manera: (i) 12,5% y 12,5%; (ii) 10% y 15%; (iii) 15% y 10%. En cuanto al catalizador, en cada etapa se agrega la mitad de la cantidad utilizada típicamente para realizar la reacción en una única etapa, lo cual representa un 8,7 mol % de catalizador (mol de NaOCH_3 /100 Kg de aceite + metanol). Esto representa una cantidad de 0,57 %peso de catalizador (g de NaOCH_3 /100 g aceite). La escala de mol% presenta la ventaja de permitir comparar directamente la formación de jabones y consumo de catalizador. Teniendo en cuenta la acidez del aceite (gr de ácido oleico/100 gr), en la primera etapa de reacción se agrega una cantidad extra de NaOCH_3 para neutralizar dichos ácidos grasos libres. En forma global, en la primera etapa se añadió el catalizador en una concentración del 5,75 mol%, mientras que en la segunda etapa se agregó un 4,35 mol % de catalizador. También se realizaron experiencias complementarias disminuyendo esta concentración.

La reacción se realiza en dos etapas de 60 minutos cada una. Finalizada la primera etapa de reacción se realiza una decantación de 10 minutos. Posteriormente se cuantifica la masa de cada fase y se toman alícuotas de muestra para analizar su composición. La fase glicerina se descarta y la fase biodiesel es utilizada en la segunda etapa de reacción agregando la cantidad de metanol y catalizador estipulada. Luego de la segunda reacción se realiza la decantación, cuantificación y toma de muestra de manera análoga a lo realizado luego de la primera etapa. Las determinaciones realizadas a las muestras son: i) contenido de glicéridos no reaccionados (mono- (M), di- (D) y triglicéridos (T)) mediante cromatografía gaseosa según la norma UNE-EN 14105. ii) concentración de catalizador y jabones en ambas fases, empleando un procedimiento análogo a la determinación de jabones en aceite (norma IRAM 5599). También se realizaron experiencias de una única etapa con la cantidad total de metanol y catalizador de manera de comparar y evaluar los resultados.

Experiencias de equilibrio de fases

Se estudió la fisicoquímica del sistema reaccionante. Para estas experiencias se realizaron mezclas de biodiesel y glicerina en proporciones análogas a las obtenidas como producto de reacción en las siguientes situaciones: i) 100% de conversión: equivalente a una única etapa de reacción; ii) 85% de conversión: equivalente a una primera etapa de reacción; iii) 15% de conversión: equivalente a una segunda etapa de reacción. A todas estas mezclas se agregó la misma concentración de catalizador y tres concentraciones diferentes de metanol para cada caso. Luego de realizadas las mezclas se sellan los recipientes, se agitan vigorosamente y se dejan reposar en un baño termostático a 60°C por 40 hs. Posteriormente se toman alícuotas de muestra y se cuantifican las masas de ambas fases. Se analiza la concentración de jabones, catalizador y metanol en ambas fases. La determinación de metanol se realiza por cromatografía gaseosa basada en la norma UNE-EN 14110, modificada de acuerdo al rango de detección y la matriz empleada (biodiesel y glicerina).

RESULTADOS

Efecto de la estrategia de reacción

Cuando la reacción se realiza con el 25% v/v de metanol y la cantidad de catalizador empleada típicamente en la industria, se obtienen muy buenas conversiones tanto en una etapa de reacción por 120 minutos (experiencia A) como en su análoga en dos etapas de 60 minutos (experiencia B). Estos valores se muestran en la Tabla 1. La conversión se evalúa mediante la determinación de glicéridos no convertidos (M, D y T), así como también se expresa la cantidad de material no convertido (NC) y los valores límites de éstos compuestos exigidos por las normas de calidad internacionales para el biodiesel.

En busca de minimizar la cantidad de catalizador, se realizaron experiencias con la mitad del NaOCH_3 propuesto para la segunda etapa de reacción (experiencia D). En esta experiencia realizada en 2 etapas se alcanza una muy buena conversión, obteniendo un biodiesel que cumple con las especificaciones de calidad. Si una cantidad análoga de catalizador es empleada en una única etapa (experiencia C) la conversión resulta insuficiente, con una concentración de triglicéridos no convertidos muy alta (Tabla 1). A igual dosificación de reactivos, se observa una mejora en la conversión al realizar la reacción en dos etapas.

Tabla 1. Concentración de mono-, di- y tri-glicéridos, y material no convertido para las experiencias A, C en una etapa y B, D luego de dos etapas de reacción.

Experiencia	Metanol %v/v	NaOCH₃ mol%	M %	D %	T %	NC %
A - 1 etapa	25	10,1	0,32	0,15	0,04	0,51
B - 2 etapas	15/10	5,7/4,4	0,34	0,11	0,00	0,45
C - 1 etapa	25	7,9	0,48	0,28	0,94	1,7
D - 2 etapas	15/10	5,7/2,2	0,50	0,15	0,01	0,66
Valores límites EN14214			<0,70	<0,20	<0,20	

Efecto de la distribución de metanol

De las experiencias realizadas con distintas relaciones de metanol en ambas etapas: (i) 12,5% y 12,5%; (ii) 10% y 15%; (iii) 15% y 10%, se determinó que la opción más conveniente es emplear un 15% de metanol en la primera etapa y un 10% en la segunda (resultados no mostrados). Empleando la misma concentración de catalizador se logra una muy buena conversión luego de ambas etapas en todos los casos. Sin embargo, se observan diferencias significativas en la primera etapa de reacción, y ello impacta en el diseño y/o funcionamiento del proceso. El mayor contenido de alcohol no sólo permite que la reacción avance en mayor medida sino que además el exceso de metanol disminuye la viscosidad de ambas fases, y ello afecta la distribución del sistema e impacta directamente en la etapa de decantación.

Estudio del equilibrio de distribución

Se realizaron experiencias de equilibrio de fases con mezclas de biodiesel y glicerina análogas a las obtenidas como producto de reacción, con la misma concentración de catalizador y tres concentraciones diferentes de metanol para cada caso. En la Figura 1 se muestra la cantidad total de jabones y catalizador presentes en el sistema y su distribución en ambas fases (fase biodiesel y fase glicerina) en unidades de mol%. Con línea de puntos se indica la cantidad de catalizador agregado inicialmente (8,7 mol%). La nomenclatura de las experiencias se expresa con dos números, por ejemplo 100/10, donde el primer número refiere al nivel de conversión al

que equivale la mezcla biodiesel-glicerina (B-G), y el segundo número a la cantidad de metanol agregado a dicha mezcla B-G.

Para las experiencias realizadas con mayor proporción de glicerina (equivalentes a 100% y 85% de conversión) no se detecta catalizador en la fase biodiesel. Por la naturaleza polar de la fase glicerina y la cantidad presente de la misma, el catalizador se concentra preferentemente allí. Esto explica que la reacción llevada a cabo en una única etapa no haya alcanzado la conversión suficiente por no contar con disponibilidad de catalizador en la fase en la cual se encuentran los glicéridos no convertidos (Tabla 1 – experiencia C). Sin embargo, cuando el contenido de glicerina es menor (15% equivalente a la cantidad formada en la segunda etapa de reacción) se observa la presencia de catalizador en la fase biodiesel, lo cual explica la mayor disponibilidad de catalizador en la segunda etapa de reacción, mejorando así significativamente la conversión global del sistema.

En todos los casos se observa que, para un dado contenido de glicerina, al aumentar el contenido de metanol en el sistema, aumenta la cantidad de jabones en la fase biodiesel (Figura 1). Para las mezclas con menor cantidad de glicerina (15% conversión) es significativamente mayor la fracción de compuestos polares en la fase biodiesel. En las mezclas 15/10 y 15/20 se tiene mayor disponibilidad de catalizador en la fase biodiesel a diferencia de las experiencias análogas con mayor cantidad de glicerina (100/10 y 85/10). Ello explica el hecho que al realizar la reacción en 2 etapas se logra un uso más eficiente del catalizador y el alcohol que en una única etapa (Tabla 1 – experiencias C y D).

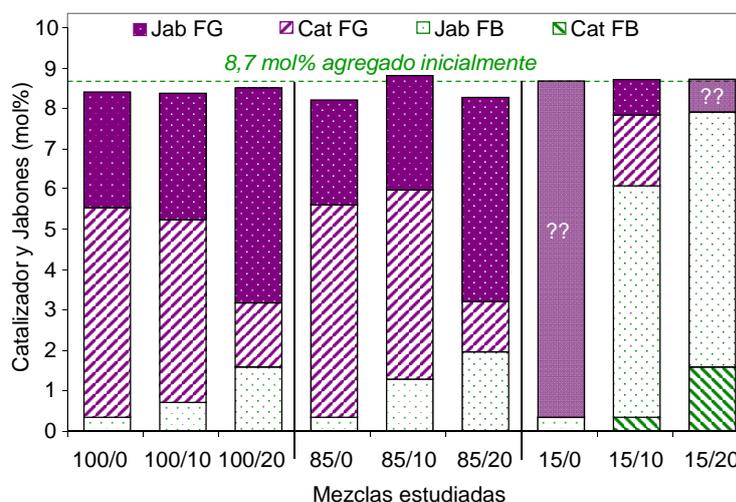


Figura 1. Experiencias de equilibrio de fases. Concentración de catalizador (Cat) y jabones (Jab) en ambas fases (FB y FG).

CONCLUSIONES

Realizar la reacción en dos etapas, retirando la fase glicerina formada luego de la decantación, permite retirar una fracción importante de jabones del sistema y realizar una segunda etapa de reacción haciendo un uso más eficiente del catalizador y el alcohol. La mejora al emplear 2 etapas no es debido al desplazamiento del equilibrio por retirar la glicerina en sí, sino por un cambio de distribución en el sistema multicomponente de reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Pisarello, M.L., Querini, C.A.,** 2013. Catalyst consumption during one and two steps transesterification of crude soybean oils. *Chemical Engineering Journal* 234, 276–283.
- Ye, J., Tu, S., Sha, Y.,** 2010. Investigation to biodiesel production by the two-step homogeneous base-catalyzed transesterification. *Bioresource Technology* 101, 7368–7374.