



## **MEJORA DE RENDIMIENTOS Y CALIDAD EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS.** **Braga, Ornella; Correa, Mariano**

*Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica INCAPE(FIQ-UNL/CONICET)*  
*Director/a: Pisarello, María Laura*

Área: Ingeniería

Palabras claves: esterificación, ácidos grasos, glicerol

### **INTRODUCCIÓN**

Argentina es uno de los principales productores mundiales de aceites vegetales, y el mayor exportador de aceite de soja. Esto le ha permitido convertirse en uno de los principales productores del mundo de biodiesel con una capacidad instalada del orden de 3.500.000 toneladas anuales. En la industria del biodiesel, se obtiene como subproducto la glicerina, y representa aproximadamente el 10% en peso del biodiesel producido. Esto ha generado a nivel mundial una sobreoferta de este compuesto, el cual puede ser utilizado en una gran variedad de procesos. Motivo por el cual se pretende desarrollar procesos basados en la esterificación de glicerina con ácidos grasos, estos últimos también presentes en al menos 3 corrientes dentro de la industria del aceite vegetal y biodiesel que pueden ser aprovechadas. Estas 3 corrientes mencionadas comprenden: i) aceites vegetales con distinto grado de acidez: existe una gran variedad de materias primas potenciales para hacer biodiesel, que tienen un nivel de acidez entre 3 y 10%, para las cuales la neutralización clásica produciría una pérdida de rendimiento muy alta; ii) corrientes ricas en ácidos grasos generadas en los complejos aceiteros, como la separada de la fase glicerina en la producción de biodiesel, generalmente denominada oleínas, que tiene una concentración de ácidos grasos en el rango 50-80% aproximadamente; y iii) biodiesel fuera de especificación: con contenido elevado de jabones o ácidos grasos. En estas 3 corrientes (aceites ácidos, oleínas y biodiesel ácido) presentes en una biorefinería, se puede ver que se tienen ácidos grasos libres, y que representan una situación a resolver, ya sea por una cuestión de calidad, o por implicar una mejora significativa en los rendimientos globales.

### **OBJETIVOS**

- Estudiar la reacción de esterificación de los ácidos grasos (AG) con el glicerol (GOH), disponible en las plantas de producción de biodiesel, para producir glicéridos que pueden reinyectarse en el aceite.

Título del proyecto: "Biorefinerías: desarrollo de catalizadores mesoporosos ácidos para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor agregado"

Instrumento: CAI+D, PIC 50420150100046LI (Proyecto de Investigación Consolidado)

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: UNL

Director/a: Carlos Querini (María Laura Pisarello pertenece al Grupo Responsable del Proyecto)

## METODOLOGÍA

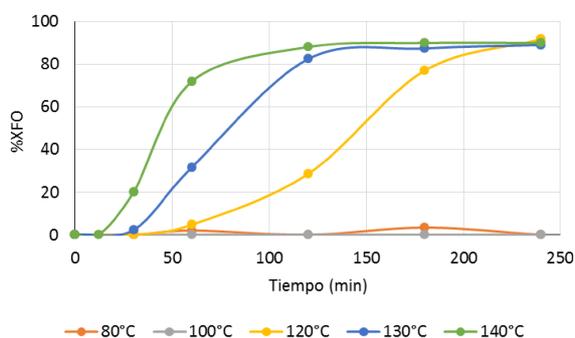
Como materia prima se utilizaron una mezcla de ácidos grasos de soja, obtenidos en laboratorio, con una acidez de 98,1%; glicerina anhidra 99,5% pro-análisis, marca Cicarelli; ácido sulfúrico 98%, marca Cicarelli; ácido metanosulfónico 98% (MSA), marca Merck y ácido p-toluensulfónico 65% (PTSA) en medio alcohólico, marca TanQuímica.

La reacción de esterificación se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en forma batch con o sin reflujo, en un baño termostático a diferentes temperaturas (80-150°C), con agitación magnética. Se toman alícuotas de muestras en el tiempo y se analiza su composición. Se cuantifican tanto los glicéridos formados como los ácidos grasos que desaparecen. Para ello se determina la acidez de la mezcla de reacción y de la fase oleosa (FO) mediante EN ISO 660, mientras que el contenido de glicéridos formados (mono- (MG), di- (DG) y triglicéridos (TG)) se analiza mediante cromatografía gaseosa según lo descrito por las normas ASTM D 6584 y UNE-EN 14105 adecuadas al rango de concentraciones requeridas en este caso.

La reacción en estudio fue evaluada a distintas temperaturas (80°C, 100°C, 120°C, 130°C y 140°C) con reflujo, manteniendo siempre la relación molar (RM) de reactivos AG/GOH 1:1. En lo que refiere a las concentraciones de los catalizadores ácidos evaluados en la mezcla de reacción, expresadas en eq/lit, se varió entre 0,087/0,17/0,35/0,437. Estas concentraciones en porcentaje en volumen respecto a la masa de la mezcla reaccionante representan 0,25/0,5/1,0/1,25 %v/p para el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,45/1,14/2,27/2,72 %v/p para el MSA; y el 1,87/3,74/7,48/9,37 %v/p para el PTSA. También se realizan reacciones análogas sin reflujo.

## RESULTADOS

En la **Figura 1** se muestra la evolución temporal de la conversión para la reacción en estudio a distintas temperaturas, usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1%v/p como catalizador y una relación de reactivos 1:1. Se puede observar que a 80°C y 100°C la reacción no presenta una conversión apreciable en el período de tiempo estudiado. Cuando la reacción se lleva a cabo a 120°C, 130°C y 140°C, se observa un creciente aumento en la velocidad de reacción con la temperatura, alcanzando conversiones de equilibrio en el orden del 90% a las 4h, 2,5h y 2 h respectivamente. Por otro lado, la reacción presenta un tiempo inicial de inducción que disminuye al aumentar la temperatura.



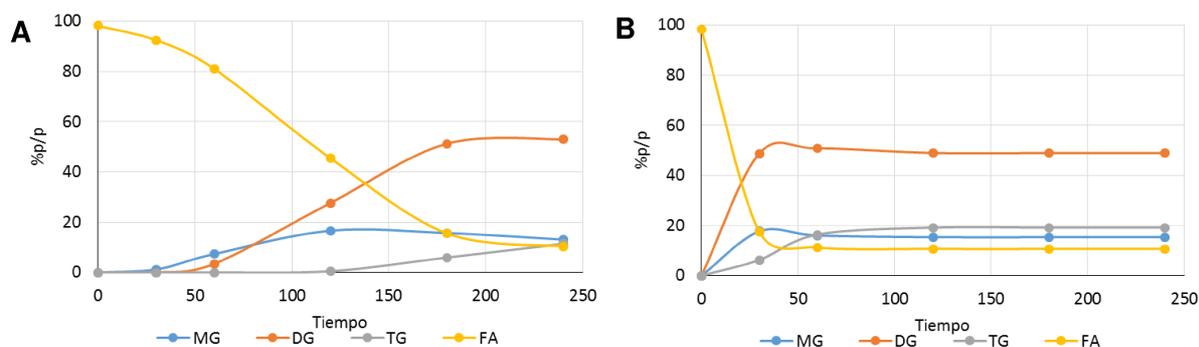
**Figura 1:** Evolución temporal de la conversión para la reacción con una RM AG/GOH 1:1 a distintas temperaturas, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%v/p.

De estas experiencias se optó trabajar con una temperatura de 120°C dado que si bien la velocidad de reacción fue menor que a 130 y 140 °C, produjo menor cambio en la coloración

de la fase reaccionante, lo que se debe a reacciones secundarias que aún no fueron cuantificadas. También se realizaron experiencias a distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalizador a  $120^\circ\text{C}$ , con una relación AG/GOH 1:1. Se pudo observar que el aumento en la cantidad de catalizador genera un incremento de la conversión, pero por encima del 1%v/p ya no se observan mejoras. Por otro lado, la reacción auto-catalítica (sin catalizador agregado) avanza muy lentamente en el tiempo, alcanzando una conversión del 25% a los 300 min, valor muy bajo comparado con el 88% que se obtiene usando un 0,5%v/p de ácido sulfúrico.

Además del ácido sulfúrico, se estudiaron otros dos catalizadores (organo-sulfónicos) disponibles a nivel industrial: PTSA y MSA. De las experiencias de reacción realizadas para una relación de reactivos 1:1, con los diferentes catalizadores a una concentración de 0,35 eq/l, a  $120^\circ\text{C}$ , se pudo observar que tanto el PTSA como el MSA muestran mejor actividad catalítica que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A los 60 minutos de reacción se alcanza una conversión del 92% y 85% para el MSA y PTSA respectivamente, mientras que al catalizar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  recién se alcanzan esas conversiones a las 4 horas de reacción. En el caso de los ácidos MSA y PTSA, su mayor solubilidad en la fase orgánica favorecería el inicio de la reacción y ello explica que no se observe un tiempo de inducción inicial como con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Paralelamente, se siguió en el tiempo para las diferentes condiciones de reacción la desaparición de los ácidos grasos (AG = FA sigla en inglés) y la aparición de los glicéridos (productos de reacción) mediante cromatografía gaseosa. En la **Figura 2** se muestran los resultados obtenidos para las reacciones catalizadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y MSA, a  $120^\circ\text{C}$  y una relación molar 1:1. Se puede observar que con ambos ácidos se llegan a valores análogos de conversión de equilibrio para las distintas especies pero ello se alcanza en distintos tiempos, siendo más rápida la reacción con MSA. En concordancia con lo que ya se expuso anteriormente, para la reacción catalizada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en los primeros 30 minutos de reacción sólo se detecta una mínima conversión de monoglicéridos de acuerdo con el período de inducción observado.



**Figura 2.** Evolución en el tiempo de las distintas especies involucradas en las reacciones utilizando como catalizador (0,35 eq/l): **A)**  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y **B)** MSA,  $120^\circ\text{C}$ , RM AG/GOH 1:1

Las mezclas de glicéridos obtenidas como producto de reacción, que cuentan con baja acidez podría ser mezclada con el aceite de alimentación a la producción de biodiesel, aumentando así el rendimiento del proceso. Por otro lado, se ha comenzado a trabajar en la reacción de esterificación de glicerol empleando aceites con diferentes niveles de acidez como materia prima con buenos resultados.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha logrado encontrar condiciones óptimas para la reacción de esterificación de glicerol y ácidos grasos, usando ácidos sulfúrico, metanolsulfónico, y paratoluensulfónico como catalizadores. En esta primera instancia se está trabajando a partir de los de ácidos grasos prácticamente puros alcanzando conversiones alrededor del 90% en menos de una hora, alcanzando una distribución de los mono, di y triglicéridos que se estabiliza en la composición de equilibrio del sistema, realizando la reacción con reflujo. Por otro lado, ya se ha comenzado a trabajar con materias primas análogas a las corrientes disponibles a nivel industrial, así como también se están realizando experiencias sin reflujo con muy buenos resultados. Los catalizadores PTSA y MSA mostraron una actividad catalítica muy superior a la del sulfúrico, lo que se asigna a su mayor solubilidad en la fase que contiene los ácidos grasos. Por este mismo motivo, se presenta un período de inducción en la curva de conversión tiempo para la reacción catalizada con  $H_2SO_4$ .

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Aracil J., Corma A., Rodriguez M., Sánchez N.**, patente WO 94/13617, 1994.

**Erguen N., Panning P.**, patente US 7256301, 2007.

**Felizardo P., Machado J., Vergueiro D., Correia J., Bordado J.**, *Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils*, Fuel Proc. Tech. v. 92, p. 1225–1229, 2011.