

ESTERIFICACION DE ÁCIDOS GRASOS UTILIZANDO RESINAS CATIONICAS COMO CATALIZADOR

Alberto Francisco Raiteri; 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

Para que el biodiesel sea económicamente competitivo es necesario poder utilizar materias primas de bajo costo y además, para que los biocombustibles con compitan con los recursos alimenticios, se deben utilizar sustancias que no sean aptas para consumo humano. Las grasas y aceites que reúnen estos requisitos poseen elevada acidez, generalmente mayor al 10% (expresado como g de ac. oleico/100 g muestra). Por lo tanto es necesario realizar una etapa de esterificación, para neutralizar estos ácidos grasos libres, previa a la etapa de transesterificación (método convencional de obtener biodiesel). Esto debe hacerse para que no se formen jabones y emulsiones que disminuyen significativamente el rendimiento del proceso, debido a que consumen catalizador y generan agua; y complican las operaciones de producción. La reacción de esterificación de los ácidos grasos se realiza con alcohol de cadena corta, metanol o etanol y catalizador ácido. Para evitar los procesos de corrosión generados por los ácidos inorgánicos, como también disminuir la generación de efluentes, se está estudiando la posibilidad de utilizar catalizadores sólidos con funciones ácidas. Una de las alternativas, que es la que se presenta en este trabajo, es el uso de resinas de intercambio iónico. Estas resinas son polímeros de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos, resinas catiónicas fuertes.

Resultados

La materia prima que se tomó para realizar las experiencias de esterificación es una mezcla de aceite y ácidos grasos (AcG) con una acidez de 22%. Para obtener la fase AcG se realizó una reacción de saponificación seguida de una etapa de hidrólisis de los jabones generados. Los valores de acidez se determinan según la norma ASTM D974. Los alcoholes utilizados fueron metanol anhidro y etanol 99.5%. El catalizador fue resina Amberlist™ BD20. Se utilizaron frescas (tal como vienen envasadas) y pretratadas. Los pretratamientos consistieron en secar las resinas en estufa a 105°C o lavarlas en alcohol. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo. La presión de trabajo es atmosférica. La temperatura de reacción fue de 60°C para el metanol y 70°C para el etanol. El aceite y el alcohol se cargaron con relación molar 1:20 [1]. El tiempo de reacción fue de 90 min. Se tomaron muestras en el tiempo y se les determinó acidez.

Los resultados de las experiencias realizadas con resinas pretratadas de diferentes maneras (no mostrados) indican que las resinas que fueron secadas en estufa son las que presentan mejor actividad [2]. Por este motivo, los resultados que se muestran de aquí en adelante son los obtenidos con la resina secada en estufa a 105°C.

En la Figura 1 se muestran los resultados de las experiencias realizadas con metanol para diferentes cargas de catalizador (resina). Se observa que las curvas de conversión para el caso en el que se trabajó con 2,5 ó 5 g son muy similares. Es decir que para este sistema reaccionante cuando se agregan más de 2,5 g de catalizador, existe masa de éste que no es aprovechada. En cambio, cuando la cantidad de catalizador es baja (curva correspondiente a 1 g de resina) se observa que la

conversión es notablemente menor, esto indica que el régimen cinético está controlado por la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción. En ninguno de los casos se observa que se alcance una conversión total, esto se debe a que la reacción de esterificación es una reacción reversible, y si se dejara la mezcla reaccionando por un tiempo mayor, se observaría una meseta dada por la conversión de equilibrio.

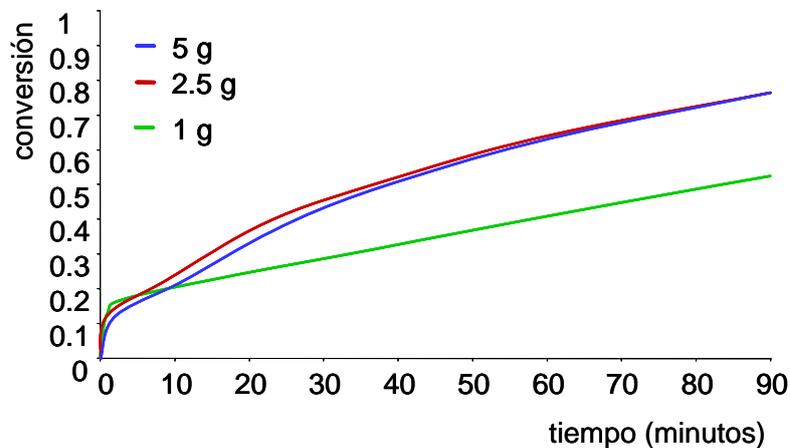


Figura 1: curvas de conversión-tiempo para reacciones de esterificación con metanol para diferentes cargas de catalizador

Se realizaron reacciones de esterificación utilizando etanol, en la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos. Las experiencias realizadas con metanol fueron realizadas a 60°C y las de etanol fueron hechas a 70°C.

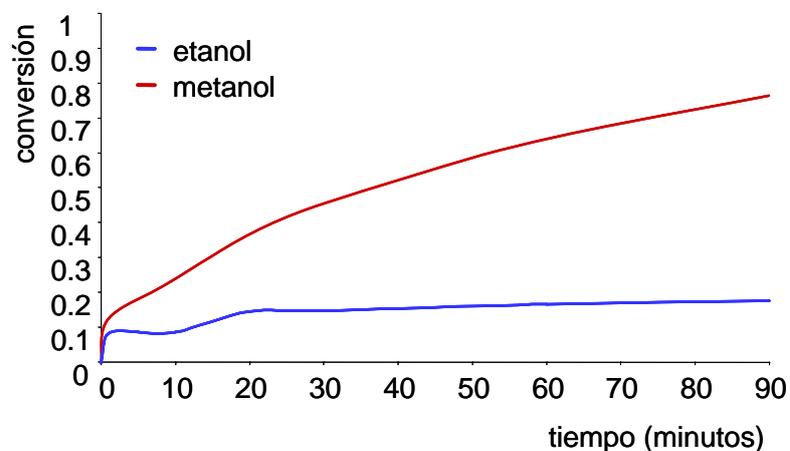


Figura 2: curvas de conversión-tiempo para reacciones de esterificación con metanol y etanol.

Se observa que con el metanol se obtienen mejores resultados que con etanol, a pesar de que con éste último se ha trabajado a mayor temperatura. La explicación de esta diferencia en la conversión con uno y otro alcohol viene dada por la mayor reactividad del metóxido, alcóxido formado a partir del metanol, con respecto al etóxido.

Conclusiones

Se ha logrado tener buenos niveles de conversión de ácidos grasos mediante esterificación utilizando resinas de intercambio iónico, por lo tanto es factible reemplazar los ácidos inorgánicos por este tipo de materiales. Trabajando en un

reactor continuo, donde no quede lugar a la acumulación del agua generada en la reacción se podría mejorar notablemente la conversión del metanol. Se ha demostrado que el metanol es más reactivo que el etanol.

Referencias

1. M.L. Pisarello, B. Dalla Costa, G. Mendow y C.A. Querini, *Fuel Process. Technol.* 91, 1005 (2010).
2. R. Tesser, L. Casale, D.Verde, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 539-550.