

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL: USO DE HIDRÓXIDO DE TETRAMETIL AMONIO COMO CATALIZADOR

Evangelina Parola Finello, Gustavo Mendow, Bárbara S Sánchez

INCAPE, FIQ, UNL, CONICET, Santa Fe, 3000 (Argentina) eparolaf@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El biodiesel está compuesto por alquil ésteres de ácidos grasos, y se produce típicamente por transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con metanol en presencia de un catalizador adecuado. Los catalizadores básicos homogéneos son los más comúnmente usados, ya que el proceso es más rápido y las condiciones de reacción más moderadas. Los más comunes son los hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio. Varios autores [1-3] han reportado estudios comparativos entre estos cuatro catalizadores. Los resultados muestran que los catalizadores de sodio son más activos que los de potasio, y a su vez, los metóxidos más activos que los hidróxidos. El hidróxido de tetrametil amonio (HTMA) es una base fuerte que constituye una alternativa interesante a los catalizadores alcalinos convencionales usados para la producción de biodiesel, dada su inestabilidad térmica, que implicaría una descomposición durante el proceso de purificación de la glicerina, y por tanto con un menor contenido de sales en este subproducto, lo que agrega valor al proceso en su conjunto. El objetivo de este trabajo es determinar la posibilidad de usar HTMA como catalizador en la producción de biodiesel, de manera de desarrollar un proceso competitivo agregando valor a los co-productos.

Experimental

La reacción de transesterificación fue llevada a cabo en un balón de 0.5 L, con agitación magnética. La temperatura de reacción fue de 60°C, siendo el tiempo de 120 min en todos los casos. La concentración de catalizador se varió entre 1.09 y 2.72 g HTMA/100 g aceite (%m/m). El contenido total de metanol fue del 25% (v/v) con respecto al aceite. Se utilizó aceite refinado de girasol, con acidez menor al 0.02%, y metanol p.a. (Cicarelli). Se usó una solución de catalizador al 25% (m/m) en metanol, provista por Sachem Chemicals.

El análisis de glicerina total se realizó usando un método desarrollado en nuestro laboratorio [4], en el cual el contenido de glicerina total se obtiene luego de transformar todos los glicéridos presentes (mono-, di- y triglicéridos) en metil ésteres y glicerol, por transesterificación. El glicerol se extrae con agua acidificada, y luego con agua neutra. Finalmente, el glicerol se cuantifica por titulación.

El contenido de mono-, di- y triglicéridos fue determinado por cromatografía gaseosa, de acuerdo a la norma UNE-EN 14105.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra las conversiones obtenidas, expresadas como porcentaje de glicerina total (% GT), al llevar a cabo la reacción con distintas concentraciones de catalizador.

Al aumentar la concentración de catalizador el contenido de glicerina total pasa por un mínimo, es decir, existe un óptimo en la concentración de catalizador en relación a la conversión de los tri-acilglicéridos.

Este comportamiento, que también ha sido observado al usar metóxido de sodio, se debe a las reacciones de saponificación y a la mayor presencia de agua, que generan un efecto inhibitor en la reacción de transesterificación.

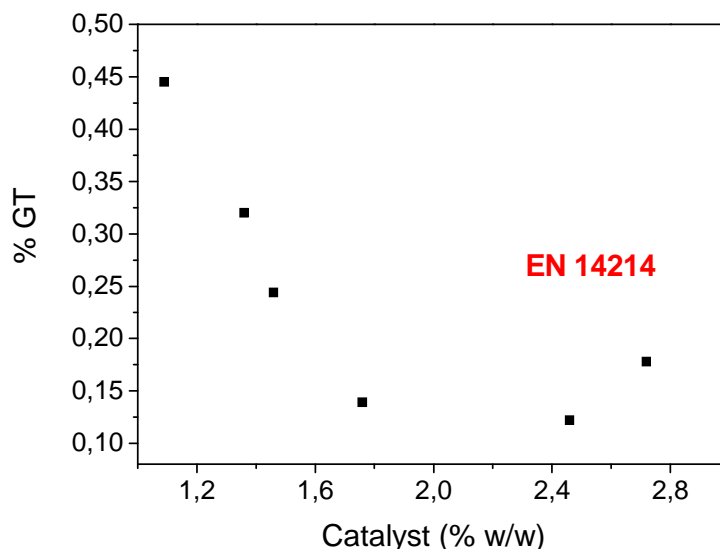


Figura 1- Conversión (% GT) en función del porcentaje de catalizador (% m/m de hidróxido de tetrametil amonio respecto al aceite). Temperatura: 60 °C. Metanol: 25 % v/v. Tiempo de reacción: 2 h.

La norma EN-14214 establece que el contenido de glicerina total del biodiesel sea menor a 0.25 %. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que utilizando hidróxido de tetrametil amonio como catalizador para la transesterificación, es posible obtener buena conversión, llegando a niveles de glicerina total en el rango establecido por los estándares de calidad. La concentración óptima de HTMA para lograr cumplir con esta especificación es de 1.76% en peso respecto del aceite, en las condiciones de reacción empleadas.

Por lo tanto, se seleccionó este valor para analizar la evolución de la conversión con el tiempo, y se realizó el mismo estudio en forma comparativa utilizando una concentración menor de catalizador (1.09% m/m), que de acuerdo a los resultados anteriores, es insuficiente para obtener un valor final de conversión que cumpla con los estándares de calidad. En la **Figura 2** se muestra la evolución del contenido de triglicéridos a lo largo de la reacción, mientras que la **Tabla 1** presenta los valores finales de mono-, di- y triglicéridos, junto con los establecidos por la norma EN-14214.

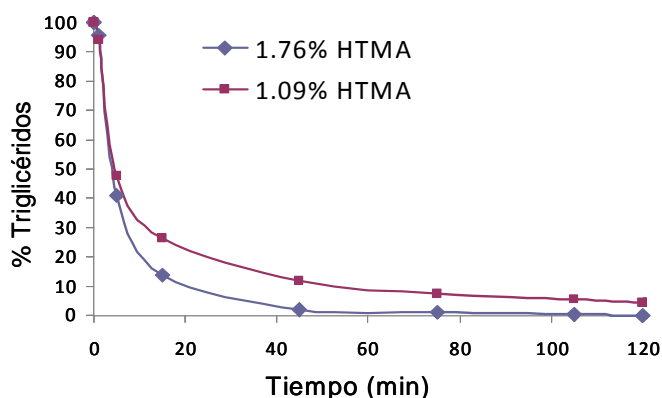


Figura 2- Concentración de TG en función del tiempo

Concentración de catalizador	%MG	%DG	%TG
1,09% TMAH	0,7	0,4	4,21
1,76% TMAH	0,58	0,12	0,08
EN 14214	0,8	0,2	0,2

Tabla 1- Contenido de mono-, di- y triglicéridos al final de la reacción, con distintos % de catalizador

La **Figura 2** muestra que a mayor concentración de catalizador la velocidad de desaparición de triglicéridos aumenta, especialmente en los primeros minutos de la reacción. Es importante remarcar que cuando se utiliza la concentración de catalizador más baja, la conversión alcanzada a las 2 h de reacción conduce a un valor de contenido de triglicéridos superior al estipulado por la norma de calidad. No obstante, el contenido de monoglicéridos está dentro de los límites establecidos, mientras que los diglicéridos se encuentran en una concentración ligeramente superior a la requerida por la norma. Cabe recordar que la reacción de transesterificación ocurre en tres etapas consecutivas, mediante las transformaciones de triglicérido a diglicéridos, y de estos a monoglicéridos, y finalmente a metilester. De acuerdo a los resultados obtenidos, puede inferirse que cuando se utiliza HTMA como catalizador, las constantes de velocidad de reacción de las reacciones de diglicéridos a monoglicéridos y las de monoglicéridos a glicerol, son relativamente más altas que la de la reacción de triglicéridos a diglicéridos. Por lo tanto esta primera etapa es la que condiciona la evolución de la reacción, exigiendo el uso de una mayor cantidad de catalizador para alcanzar la conversión deseada.

Importancia

En este trabajo se demuestra la factibilidad de utilizar hidróxido de tetrametil amonio como catalizador para la producción de biodiesel. Trabajando en condiciones operativas similares a las utilizadas actualmente a nivel industrial, se obtuvo un producto que cumple con los estándares internacionales de calidad, con un catalizador que descompone parcialmente en las etapas convencionales de purificación, aumentando así el nivel de pureza principalmente de la fase glicerina.

Referencias

1. Vicente G, Martínez M, Aracil J. *Biores. Technol.* 92, 297 (2004).
2. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5491 (2005).
3. Rashid U., Anwar F. *Fuel* 87, 265 (2008).
4. Pisarello M.L., Dalla Costa B.O., Veizaga N.S., Querini C.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 8935 (2010).

