



PRIMEROS PASOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO UN REACTOR CONTINUO DE CONSTRUCCIÓN SENCILLA.

A. Sequeira, N. Polich, W. Morales, E. Chamorro

Grupo UTN de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOB) Facultad Regional Resistencia UTN
French 414, C.P. H3500CHJ, Resistencia, Chaco, Argentina. Tel. 0054 3722 432928 e-mail quimobi@frre.utn.edu.ar.

RESUMEN: La crisis energética actual ha convertido a la producción y consumo de biodiesel en una realidad cotidiana. El método más utilizado para la producción de biodiesel es el proceso de transesterificación en un reactor batch, que si bien resulta efectivo no siempre es eficiente si se tienen en cuenta los aspectos económicos y energéticos.

En este trabajo se presentan los primeros pasos en la obtención de biodiesel utilizando un reactor continuo de construcción sencilla. Se condujo la transesterificación alcalina de aceite crudo de semillas de algodón utilizando un reactor continuo de cobre para refrigeración de 2 metros de longitud y 4 milímetros de diámetro interno. Las variables estudiadas fueron el caudal de aceite y la temperatura de reacción, manteniendo constante la relación molar aceite:metóxido de sodio en 1:6. Se evaluó el grado de conversión midiendo el porcentaje de ésteres metílicos por cromatografía de gases, hallándose conversiones superiores al 90% de ésteres metílicos.

Palabras Claves: Biocombustible, Biodiesel, Reactor Continuo, Transesterificación Alcalina, Aceite Crudo de Algodón.

INTRODUCCIÓN

La sustitución de los combustibles denominados fósiles o tradicionales, derivados del petróleo, por otros de origen vegetal, cobra una gran importancia en nuestros días por varias razones fundamentales, entre las que se destaca el hecho de provenir de una fuente renovable (Dennis et al. 2010).

El biodiesel se define como un combustible oxigenado que puede obtenerse a partir de grasas animales y de distintos tipos de aceites vegetales como por ejemplo: girasol, colza, soja, algodón e incluso de aceites usados provenientes de la industria alimenticia. En la actualidad resulta relevante explorar la posibilidad de obtener los mismos a partir de fuentes que no compitan con aquellas destinadas a la producción de alimentos, estos biocombustibles son denominados de segunda y tercera generación (Naik et al. 2010; Nigama y Singh 2011).

En muchos casos los aceites vegetales destinados a la obtención de biodiesel de segunda generación deben ser tratados previamente a fin de hacerlos aptos para someterlos al proceso de transesterificación, en este marco es posible citar al aceite crudo de semilla de algodón como una de las alternativas más viables de las que se disponen en la Provincia del Chaco para la obtención de biodiesel de segunda generación dado que la semilla de algodón se considera industrialmente como un desecho y se recurre a la incineración para su eliminación (Sequeira et al. 2007; Morales et al. 2009a)

El biodiesel es biodegradable y contribuye a disminuir el efecto invernadero ya que supone un ahorro de entre un 25% a un 80% de las emisiones de CO₂ producidas por los combustibles derivados del petróleo. Además, no tiene compuestos de azufre por lo que no los elimina como gases de combustión (Xue et al. 2011).

El biodiesel se obtiene a través de una reacción de transesterificación, donde se desplaza un grupo alcohol por otro en un éster. Para el biodiesel en particular la reacción de transesterificación se produce entre un triglicérido (grasas o aceites) y un alcohol de bajo peso molecular (generalmente metanol) para dar una mezcla de ésteres metílicos (biodiesel) y glicerol como coproducto (Sequeira et al. 2007; Naik et al. 2010; Morales et al. 2008).

La reacción de transesterificación puede ser promovida utilizando un catalizador tanto homogéneo como heterogéneo. Las vías catalíticas homogéneas más comunes son la alcalina y la ácida, existiendo también la enzimática. Numerosos autores coinciden en que los mejores resultados se obtienen con catálisis alcalina, empleando hidróxido de potasio o hidróxido de sodio como catalizador, ya que la reacción puede ser llevada a cabo a bajas temperaturas y en tiempos relativamente más cortos que mediante otros métodos desarrollados, destacándose la adopción de esta alternativa por parte de los medianos y grandes productores de biodiesel que conducen esta reacción en reactores tipo batch o discontinuos (Dennis et al. 2010; Sequeira et al. 2007; Naik et al. 2010; Morales et al. 2008).

La catálisis ácida, en cambio, requiere altas temperaturas y prolongados tiempos de reacción para obtener resultados equiparables a la alcalina lo cual la hace menos viable desde el punto de vista económico a pesar de ser más efectiva sobre todo cuando la materia prima resulta contener una acidez elevada. Existe además otras alternativas de catálisis entre las que se han desarrollado algunos avances respecto de la catálisis heterogénea y se han iniciado hace ya algún tiempo esfuerzos tendientes a desarrollar reactores continuos que funcionan tanto con catalizadores homogéneos como heterogéneos (Pengmei et al. 2010; Behzadi y Farid 2009; Leevijit et al. 2008; Morales et al. 2009b).

La búsqueda de métodos de obtención de biocombustibles más eficientes resulta relevante si se tienen en cuenta aspectos relacionados con los tamaños que adoptan los reactores batch o discontinuos, los cuales en general son diseñados para tratar un mínimo de 150 litros de aceite, y los costos relativos al funcionamiento de los mismos entre los cuales los más relevantes están relacionados con el balance energético en la producción del biocombustible ya que requieren de grandes cantidades de energía para alcanzar las temperaturas óptimas de producción, estos aspectos juegan en contra del balance económico y hacen que el biodiesel resulte cada vez menos conveniente.

En el presente trabajo se evalúa la viabilidad de la obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de semilla de algodón (el cual es previamente tratado) utilizando catálisis homogénea, para lo cual se plantea recurrir a un reactor continuo, teniendo como premisa fundamental que el mismo debe ser construido con elementos económicos existentes en el mercado.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Caracterización del Aceite de Semilla de Algodón

Las muestras de aceite crudo de algodón, extraído por prensado en frío, provienen de Cooperativas ubicadas en la zona norte de Santa Fe y oeste del Chaco, Argentina. El metanol y el hidróxido de sodio utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales. Las determinaciones de las características físico-químicas del aceite fueron realizadas según normas estándares sobre las cuales se ha presentado un completo análisis en publicaciones realizadas anteriormente por autores del presente trabajo.

Se determinaron, entre otros, densidad, acidez y humedad, parámetros primordiales para el desarrollo del pretratamiento del aceite crudo de algodón. Es fundamental destacar que el aceite crudo de algodón debe ser acondicionado a fin de ser utilizado como reactivo durante la transesterificación.

Las propiedades físico-químicas determinadas experimentalmente se exponen en la Tabla 1, estos valores son coherentes con datos de la literatura.

Propiedades	Resultados experimentales	Valores de literatura
Densidad relativa, 20 °C	0,9061 - 0,9237	0,918-0,926
Viscosidad, a 40 °C	51,3	35,7
Acidez, g/100g	0,72 - 18,0	0,20-0,24
Humedad, g/100g	0,15 - 0,50	
Índice de Refracción	1,4685 - 1,4720	
Contenido de Gomas	1,00 - 16,98	

Tabla 1: Propiedades físico-químicas del aceite crudo de algodón.

Pretratamiento del Aceite Crudo de Semilla de Algodón

El pretratamiento consta de tres etapas y sus objetivos son:

1. Eliminar las gomas, formadas por epoxis mayormente, los cuales acompañan a la semilla de forma natural y permanecen como residuo luego del prensado en frío. Se logra mediante el Desgomado.
2. Reducir la humedad (contenido de agua) del aceite. Valores elevados de humedad en el aceite favorecen la formación de ácidos grasos libres, lo cual es perjudicial para el proceso ya que propenden a la formación de jabones. Se logra mediante el Secado.
3. Reducir el contenido de ácidos grasos libres, los cuales también se hallan de forma natural en el aceite por la descomposición de algunos triglicéridos en di y monoglicéridos (dicha descomposición es mayor cuanto mayor es el tiempo de almacenado del aceite). Se logra mediante el Esterificado.

Es relevante destacar que los ácidos grasos libres consumen parte del catalizador de la transesterificación (NaOH), a la vez que forman jabones, que son co-productos indeseados en el biodiesel ya que pueden acarrear problemas mecánicos en su posterior empleo en los motores diesel.

Desgomado: con el fin de eliminar las gomas la masa de aceite crudo a se agitó (con agitador magnético) y se llevó hasta una temperatura de 40°C. Se incorporó entonces una solución al 10% H₃PO₄ (3% p/p con respecto a la masa de aceite), luego se elevó la temperatura a 70°C, y se lo mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos a presión atmosférica.

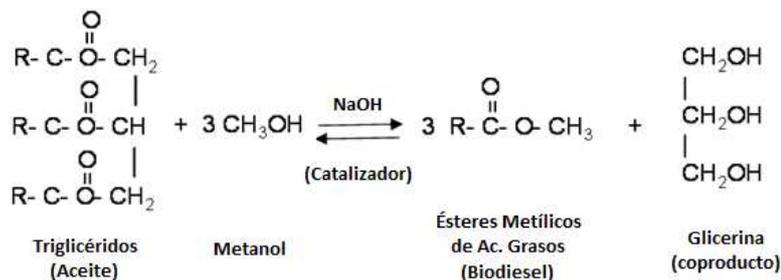
Secado: se realizó un secado al vacío, que resulta más efectivo para remover la humedad del aceite crudo ya que permite evaporar el agua a menor temperatura sin afectar la calidad del aceite. Se utilizó una bomba de vacío Dosivac, modelo DV95 de 5,7 m³/h de caudal máximo, un refrigerante para condensar el vapor, kitasato para recolectar el agua extraída y agitador magnético. Se admitió una temperatura de hasta 35°C durante 15 minutos.

Esterificado: los aceites poseen distintos valores de acidez, debido a que el contenido de ácidos grasos libres presentes y la humedad varía de uno a otro. Para aquellas muestras con acidez mayor a 2g/100g de muestra (ácido oleico) se debió acondicionar el aceite realizando una esterificación con una catálisis ácida y exceso de alcohol metílico. La reacción de esterificación consiste en precalentar el aceite hasta alcanzar 40°C, luego de lo cual se adiciona la proporción de metanol y por último el catalizador, en este caso ácido sulfúrico, finalmente se eleva la temperatura a 70°C y se mantiene la misma durante una hora siempre con una enérgica agitación constante, transcurrida la hora de reacción se procedió a la separación de las fases. Para la esterificación del aceite crudo de algodón utilizado en todos los casos fueron utilizados 15 moles de exceso de metanol con respecto a la masa estequiométricamente requerida en función de los ácidos grasos libres inicialmente presentes en el aceite, mientras que el catalizador utilizado es ácido sulfúrico concentrado al 5% respecto a la masa del aceite.

Reactor Continuo de Cobre, descripción, detalles constructivos, instalación y funcionamiento

Como se ha mencionado en los párrafos anteriores se pretende construir un reactor continuo destinado a la obtención de biodiesel utilizando catálisis homogénea. La premisa fundamental para este dispositivo es que los materiales con los que se realizará la construcción deben existir en el mercado y ser de fácil y económica adquisición. El reactor será un tubo de cobre plegado en frío, describiendo una espiral, el cual se encontrará sumergido en un baño termostatizado que contará con un control automático de temperatura.

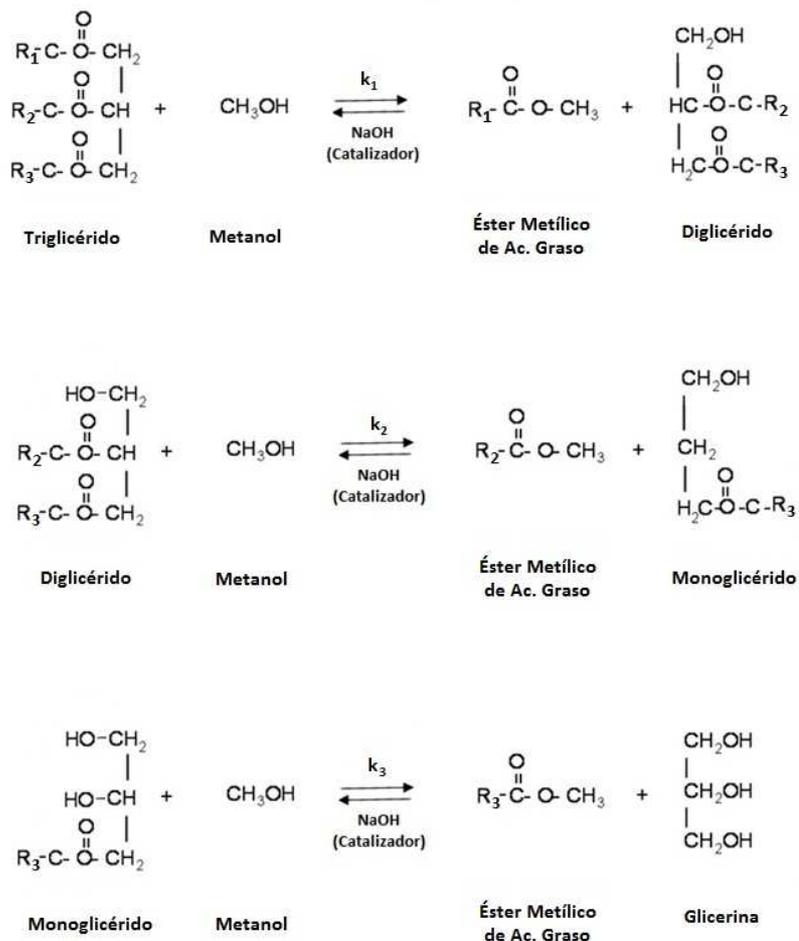
Transesterificación: la reacción de transesterificación es la reacción principal en la obtención del Biodiesel y es la que se llevará a cabo en el Reactor Continuo. En dicha reacción las moléculas de triglicéridos (aceite) reaccionan con el metanol, catalizado por NaOH, obteniéndose ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y glicerina como co-producto. Con el fin de aumentar la conversión (volcar el equilibrio hacia la derecha) se emplea generalmente un exceso de metanol. A continuación se expone el Esquema 1 en el cual se presenta la relación estequiométrica global de la reacción de transesterificación:



Esquema 1: estequiometría global de la reacción de transesterificación.

Sin embargo, como es sabido, la reacción consta en realidad de una serie de tres equilibrios, en cada uno de los cuales la molécula de triglicéridos libera uno a uno sus ácidos grasos, que reaccionan con el ion metanoato, formando una molécula de éster-metílico (biodiesel).

Se observa aquí la existencia de las constantes de equilibrio k_1 , k_2 y k_3 las cuales son fundamentales ya que deben ser tenidas en cuenta al momento de elaborar un esquema de ensayo de reacción, en otras palabras si el tiempo de residencia dentro del reactor continuo es muy corto se corre el riesgo de no alcanzar una conversión satisfactoria y un excesivo tiempo de residencia puede generar efectos no deseados en la reacción. Debe recordarse que la reacción de transesterificación es reversible y que el objetivo aquí es desplazar el equilibrio hacia el producto, el biodiesel. A continuación se presenta el Esquema 2 en el cual se exponen de los tres equilibrios presentes en la reacción de transesterificación:



Esquema 2: descripción de los tres equilibrios presentes en la reacción de transesterificación.

Como puede observarse de la estequiometría de la reacción de transesterificación se obtiene que la relación molar entre aceite y metanol es de tres moles de metanol por cada mol de triglicéridos, con el fin de elevar la conversión (dirigir el equilibrio hacia la derecha) se trabaja con exceso de uno de los reactivos, en este caso, metanol.

El efecto positivo del exceso de metanol en la transesterificación a fin de conseguir mayor conversión fue evaluado y presentado en publicaciones realizadas anteriormente por autores del presente trabajo, pero para un reactor discontinuo o batch, obteniéndose excelentes resultado.

Bombas jeringas, instalación y funcionamiento: los reactivos para la transesterificación, metóxido de sodio (NaOH disuelto en Metanol) y aceite pre tratado, son inyectados al reactor mediante dos bombas jeringas de la empresa APEMA S.R.L., modelo PC11UBT (clase 1 tipo BF). En estas bombas se pueden montar jeringas de distinta capacidad que van desde los 20 ml a los 60 ml.

Las bombas cuentan además con un control digital mediante el cual se puede programar tiempo de duración de la reacción y caudal a inyectar de cada reactivo.

Los reactivos se cargan en sus respectivas jeringas, las cuales descargan a conducto de pequeño diámetro que se conectan a la entrada del reactor por una conexión tipo “Y” de vidrio.

Control automático de temperatura para el baño termostático: la calefacción del reactor se realiza mediante un baño de agua termostático. Para ello, el cuerpo del reactor fue instalado dentro de un contenedor de vidrio de cuerpo cilíndrico y fondo cónico de paredes gruesas (5 mm aproximadamente), de 11 cm de diámetro en la parte superior, 32 cm de alto total y con un diámetro final del cono de 2 cm y una longitud del cono de 10 cm, el baño de agua cuenta con un volumen de 1,5 litros.

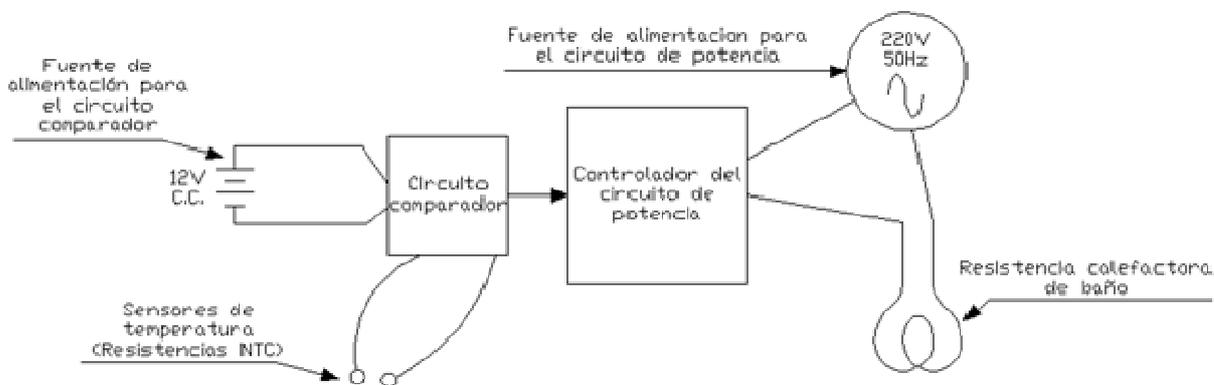
En el centro del espiral del reactor de cobre se colocó una resistencia eléctrica en forma de espiral vertical de una vuelta de 600 watt de potencia que se conecta directamente a 220 voltios para proporcionar calefacción al baño, esta resistencia es de fácil adquisición en el mercado y se utiliza para calentar agua.

Dado que uno de los objetivos de los ensayos exploratorios es determinar la influencia de diferentes temperaturas en la conversión, se requiere mantener una determinada temperatura constante durante cada reacción.

Para desarrollar un control adecuado de la temperatura se diseñó, construyó e instaló un sistema de control automático el cual consta de dos sensores de temperatura, que se disponen en distintos puntos del baño termostático (uno en la parte superior y otro en la inferior).

Una vez encendido el sistema de control, los reguladores se colocan a la temperatura de reacción deseada. La resistencia se enciende y comienza a elevar la temperatura del baño de agua. Cuando alguno de los dos sensores detecta que se ha alcanzado la temperatura programada, el control interrumpe el paso de corriente eléctrica a través de la resistencia, deteniendo el calentamiento. El control permanece encendido durante toda la reacción y en caso de que ambos sensores detecten que el baño se encuentra por debajo de la temperatura requerida, el calentamiento se reinicia hasta llegar a la temperatura establecida.

A continuación se expone el Esquema 3 donde se presenta el diagrama de bloques del control automático de temperatura para el baño termostático:



Esquema 3: diagrama bloques del control automático de temperatura para el baño termostático

Cuerpo del Reactor, diseño y especificaciones: el objetivo de la construcción del reactor fue evaluar la viabilidad de un diseño sencillo, que resulte fácil de elaborar y que pueda hacerse a partir de materiales existentes en el mercado, se optó entonces por un material maleable como el cobre.

Se adquirió en un comercio local un tubo de una aleación de cobre, del tipo normalmente empleado en refrigeración con una longitud de 2 m y 4 mm de diámetro interno. Este tubo se plegó en frío, ejerciendo presión firme con suaves movimientos envolventes, sobre una matriz cilíndrica de 5,8 cm de diámetro externo y 20 cm de longitud describiendo una espiral continua. Se obtuvo entonces un reactor en espiral que se asemeja a la forma de un resorte. En la Fotografía 1 puede observarse una clara imagen del reactor en espiral.

El reactor en espiral fue luego montado en el contenedor de vidrio descrito en los párrafos anteriores. En la parte inferior se selló el espacio entre la boca del contenedor de vidrio y el reactor en espiral con un anillo de goma y sellador común para juntas al tiempo que se colocó una tapa roscada a fin de asegura la rigidez del conjunto y para evitar pérdidas en el agua de calefacción.

Para la parte superior del conjunto reactor en espiral y contenedor de vidrio se construyó una tapa plástica a medida que aporta rigidez al conjunto al tiempo que se encuentra provista de un orificio para sujetar un termómetro de mercurio mediante el cual se controla la temperatura del baño y por último, evita que se evapore agua al trabajar con temperaturas de baño elevadas.

Para facilitar el funcionamiento del reactor se decidió que tanto el metóxido de sodio como el aceite de algodón pre tratado ingresen por la parte superior del mismo y desciendan por gravedad a una velocidad controlada que asegure una interacción íntima de los reactivos. Al abandonar el reactor los productos de la reacción son dirigidos a un condensador.



Fotografía 1: Reactor

El conjunto reactor, recipiente de vidrio y tapa plástica fue montado en un soporte universal. Otro soporte universal sostiene el condensador en posición horizontal pero con la suficiente inclinación como para permitir la salida de los productos de manera constante. Un último soporte universal y una agarradera sujetan el erlenmeyer donde se recolectan los productos.

Las bombas jeringas se colocan en un lugar elevado, junto al soporte del reactor y las mangueras que alimentan los reactivos se conectan a la conexión "Y" de vidrio en la parte superior del reactor.

Condensador: debido a que el metanol tiene un punto de ebullición relativamente bajo (60°C a presión atmosférica) y como las temperaturas de reacción ensayadas se encuentran entre los 40°C y los 60°C , existe la posibilidad que se evapore parte del metanol. Esto es contraproducente para la reacción, pues disminuye la cantidad del reactivo que debe estar en exceso, a la vez que es peligroso, pues los vapores de metanol son altamente tóxicos.

Para evitar estos inconvenientes los productos a la salida del reactor se hacen pasar a través de un condensador, que emplea agua como fluido refrigerante, a fin de condensar los vapores que pudieran haber formado. Por último, a la salida del condensador los productos son recogidos en un erlenmeyer.

En la Figura 1 puede observarse un esquema del conjunto reactor en espiral insertado en el contenedor de vidrio acoplado al condensador provisto de la resistencia para el calentamiento y las tapas destinadas a mejorar la rigidez del conjunto.

Caudales, tiempos de retención, temperaturas y relación molar aceite:metanol en la conversión: una vez concretada la construcción, instalación y habiendo sido puesto a punto el Reactor Continuo de Cobre se procede a evaluar en que grado influyen caudales de aceite y metóxido de sodio, los tiempos de retención y la temperatura en la conversión de triglicéridos (aceite) a ésteres metílicos (biodiesel) catalizado por álcalis en el reactor continuo, a fin de facilitar el desarrollo de los ensayos exploratorios la relación molar aceite:metóxido de sodio se mantuvo constante en un valor de 1:6. La mencionada relación aceite:metóxido de sodio fue evaluada y presentada en publicaciones realizadas anteriormente por autores del presente trabajo para la misma reacción en un reactor discontinuo o batch, obteniéndose conversiones elevadas.

Los caudales de reactivos y el tiempo de retención de los mismos dentro del reactor son dos variables directamente relacionadas ya que a mayores caudales de aceite y metóxido de sodio, menores serán los tiempos de retención en el reactor, y viceversa.

Para seleccionar el rango de caudales el criterio adoptado fue tomar aquellos mínimos caudales que permitieran un flujo constante de los productos y que, además, permitan como mínimo 15 minutos de tiempo de retención, periodo de tiempo que se determinó en aproximaciones previas como el más apropiado para que los reactivos se conviertan a productos en una proporción considerable, se ensayaron caudales que van entre 8ml/h y 22ml/h . Como ya se ha descrito el reactor tiene forma de espiral y los reactivos (metóxido de sodio y aceite de semilla de algodón pre tratado) se desplazan tan lentamente que es posible considerar que la reacción transcurre en flujo reptante, ya que los caudales de trabajo seleccionados son bajos, el sentido del flujo es descendente y el sistema opera a presión atmosférica.

En cuanto a las temperaturas con las que se desarrollaron los ensayos exploratorios es posible decir que por regla general mayores temperaturas incrementan la velocidad de la reacción, esto también es aplicable a la reacción de transesterificación, pero se hace necesario tener en cuenta que la temperatura a la cual se encuentra el punto de ebullición del metanol (65°C) es una limitación que debe considerarse seriamente, tal como se ha explicado en un párrafo precedente. Por ello se ensayaron temperaturas entre $46,6^{\circ}\text{C}$ y $63,4^{\circ}\text{C}$. Dicho rango de temperaturas fue evaluado y presentado en publicaciones realizadas anteriormente por autores del presente trabajo para la misma reacción en un reactor discontinuo o batch, obteniéndose conversiones elevadas.

Cromatografías en Capa Delgada y de Gases: a fin de realizar el análisis y seguimiento de los ensayos exploratorios realizados se emplearon dos técnicas, por un lado la cromatografía en capa delgada y por otro la cromatografía de gases a continuación se describe a las mismas y se explica la utilidad de cada una de ellas.

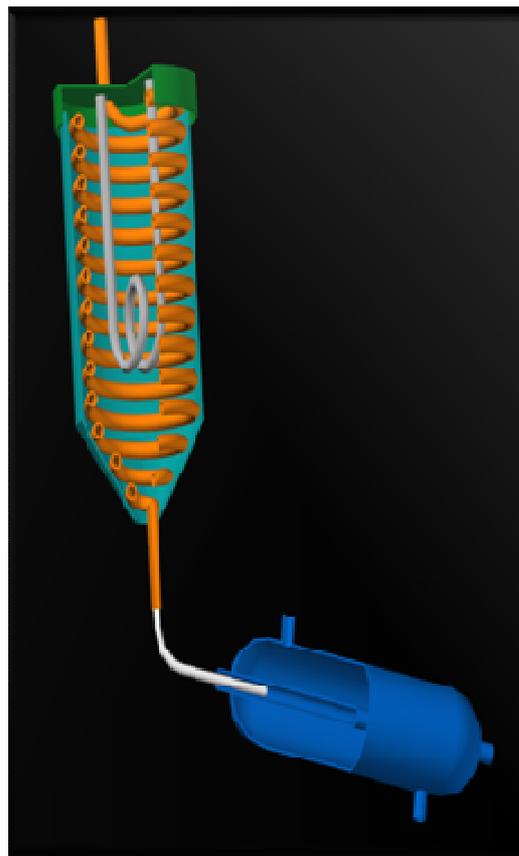


Figura 1: Esquema del conjunto reactor - recipiente de vidrio acoplado al condensador

La cromatografía en capa delgada (TLC), en general se conduce en forma paralela a los ensayos exploratorios ya que es un método rápido y sencillo que permite, mediante la comparación con patrones, determinar la presencia de productos de interés transcurrido determinado tiempo de reacción. Se empleó para ellos una placa con sílica gel depositada sobre aluminio con indicador de fluorescencia, conformando una capa delgada de 0,25 mm de espesor con un diámetro medio de poro de 60 Amstromg.

Las muestras de los productos de la reacción se recogieron cada hora, durante las 3 hs de duración de cada ensayo. Las muestras de la 1ra, 2da y 3ra hora de reacción fueron sembradas en una placa junto con un patrón de aceite (el mismo aceite de partida empleado en la reacción) y otro patrón de biodiesel (una muestra de biodiesel de buena calidad obtenido con anterioridad), luego de dejar secar la placa unos minutos y se introdujo a la misma en una cuba cromatográfica que contenía el solvente de corrida, para este caso particular, una mezcla de relación 90:10 de éter etílico:hexano. Dentro de la cuba cromatográfica solo toma contacto con el fluido una pequeña fracción de la base de la placa y se deja que el solvente ascienda por capilaridad por la placa hasta alcanzar a la línea de llegada, previamente marcada en la misma.

La placa se retira de la cuba, se deja secar unos minutos y se vuelve a repetir la corrida. Una vez que el solvente alcanza la línea de llegada por segunda vez, la placa se retira y se deja secar nuevamente, tras lo cual es revelada con una solución al 2% de Permanganato de Potasio, que permite ver con claridad la corrida de cada muestra.

Mediante la comparación de las corridas de cada muestra con la corrida de los dos patrones es posible determinar si existe en las muestras biodiesel, triglicéridos sin reaccionar o una mezcla de ambos. Sin embargo no se puede determinar la presencia de productos secundarios (si los hubiera) ni se puede distinguir entre triglicéridos y monoglicérido y diglicéridos sin reaccionar.

Por otro lado la cromatografía de gases permite observar con mucha más precisión que la cromatografía en placa delgada, la presencia de distintas familias de compuestos en las muestras, siempre y cuando la polaridad de la columna y la rampa de temperaturas elegida para el cromatógrafo sea la correcta.

En este caso se utilizó para el análisis de las muestra un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 14B provisto con una columna de tipo MEGABORE DB-1 P/N 125-7032 de 2 metros de longitud, con un diámetro interno de 0,53 mm y 1,5 micrómetros de espesor de film el cual se encuentra acoplado a un integrador también Shimadzu.

Se usó nitrógeno como gas carrier a un caudal de 1 ml/min y la siguiente programación de temperatura: 100 °C, durante 1 minuto, con un régimen de aumento de temperatura de 10 °C/min hasta alcanzar 320°C, allí se mantuvo por 10 minutos. La temperatura del inyector fue de 320°C y la del detector (FID) 320°C. En cada caso se procedió a inyectar 0,1 microlitro de cada muestra sin dilución alguna.

Para obtener las muestras para la cromatografía de gases se siguió la misma metodología que para las cromatografías en placa. Tras cada hora de reacción se recogió un mililitro de la fase superior de los productos del reactor (se supone que el biodiesel y el aceite sin reaccionar se encuentran en la fase superior mientras que la glicerina, coproducto del biodiesel, se encuentra en la fase inferior). Las muestras rotuladas se guardan en el mismo momento en heladera con el fin de evitar que la reacción continúe dentro del tubo de ensayo.

Eficiencia del Reactor – Determinación de la Conversión de Triglicéridos en Ésteres Metílicos: como ya se ha mencionado la mejor herramienta para conducir esta determinación es la cromatografía de gases. El integrador acoplado al cromatógrafo permite conocer con exactitud las áreas debajo de cada pico en la cromatografía. Los picos de áreas significativas para esta reacción fueron los de ésteres metílicos (biodiesel), monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos.

El aceite de semilla de algodón producido en la provincia de Chaco contiene principalmente cuatro ácidos grasos: ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido oléico (C18:1) y ácido linoleico (C18:2), por lo que el biodiesel obtenido a partir de este aceite estará compuesto de una mezcla de ésteres metílicos de estos cuatro ácidos. Sin embargo en las corridas cromatográficas no es posible distinguir el pico correspondiente a cada ácido, ya que el tipo de columna empleada no permite una correcta separación entre estas especies tan similares entre sí, y se obtienen en cambio dos picos solapado. La suma de las áreas de estos dos picos se considera el área total de ésteres metílicos (biodiesel). El hecho de que los productos se solapen entre sí no hace al método menos preciso, pues estos productos se separan claramente de las demás especies presentes en las muestras.

Se encuentra presentes también trazas remanentes de glicerol (coproducto del biodiesel) que no lograron separarse correctamente por decantación y cuyos picos aparecen solapados por los picos de monoglicérido, diglicérido y triglicéridos.

Para la determinación de la conversión se procede a realizar la división del área debajo de los picos de ésteres metílicos por la suma de las áreas de todos los picos y multiplicando por 100, se obtiene entonces el porcentaje de conversión de triglicéridos (aceite de partida) a ésteres metílicos (biodiesel), según la Fórmula 1:

$$\%EM = (AEM / (AEM + ATG + ADG + AMG)) * 100 \quad (1)$$

Donde:

%EM es el valor de la conversión porcentual de ésteres metílicos (biodiesel).

AEM es el valor del Área correspondiente a los picos de ésteres metílicos (biodiesel).

ATG es el valor del Área correspondiente al pico de los triglicéridos.

ADG es el valor del Área correspondiente al pico de los diglicéridos.

AMG es el valor del Área correspondiente al pico de los monoglicéridos

Este porcentaje, tomado como medida de la eficiencia de la conversión, permite evaluar el progreso de cada ensayo a lo largo de las 3 horas de reacción y a su vez comparar los distintos ensayos exploratorios entre sí.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cromatografías en Placa Delgada: en la Imagen 1 es posible observa una cromatografía en placa delgada ya revelada. Aparecen allí ordenadas de izquierda a derecha, la corridas correspondientes a el aceite esterificado de partida denominado

aceite patrón (Ac. Pat.), las muestras de la 1ra (BD1), 2da (BD2) y 3ra (BD3) hora y un patrón de biodiesel (BD. Pat.) que consiste en una muestra de un biodiesel de buena calidad.

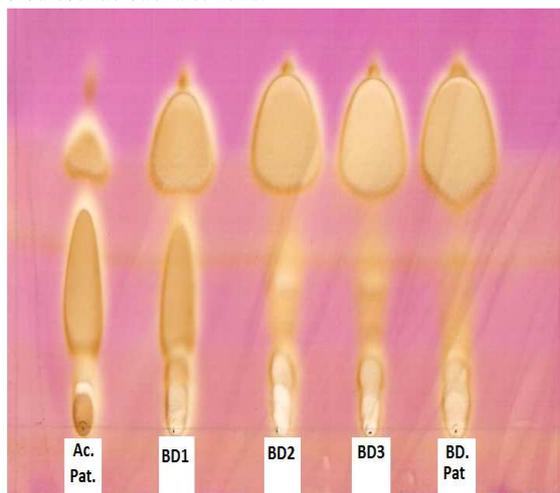


Imagen 1: Cromatografía en placa delgada ya revelada.

Como puede observarse las corridas están compuestas en general por tres manchas una en la base, otra central y la última en la parte superior, puede verse además que la mancha central es básicamente consistente con la existencia de aceite pre tratado de algodón mientras que la mancha superior corresponde a los ésteres metílicos (biodiesel) obtenidos.

Tal como se ha mencionado el aceite utilizado para estos ensayos exploratorios es un aceite pre tratado que ha sido sometido a una esterificación previa, por ello no debe sorprender que existan ésteres metílicos en el aceite patrón dado que los mismos son producto de la esterificación de los ácidos grasos libres.

Es posible decir también que BD2, BD3 y BD. Pat. cuentan con una mancha central relativamente diluida lo que indicaría una concentración de aceite relativamente baja y para los tres casos resulta claro que se ha producido una importante conversión de triglicéridos (aceite de partida) a ésteres metílicos (biodiesel).

Observando solamente a BD1, BD2 y BD3 puede suponerse que el reactor ingresa al estado de régimen entre la 2da y 3ra hora de funcionamiento siendo posible además decir que las conversiones resultan relevantes (superiores a un 80%) aunque, como ya se ha mencionado con anterioridad, este método tiene, para este caso, un carácter cualitativo y no cuantitativo.

Para determinar de modo cuantitativo la conversión de triglicéridos (aceite de partida) a ésteres metílicos (biodiesel) se procede a realizar una cromatografía de gases.

Cromatografía de Gases: como ya se ha mencionado la cromatografía de gases es la mejor herramienta para determinar la conversión de triglicéridos (aceite de partida) a ésteres metílicos (biodiesel) expresando a la misma mediante la Formula 1. Una vez obtenidos los porcentajes de conversión fue posible luego comparar la influencia de las distintas variables sobre el Reactor Continuo de Cobre.

A continuación se presentan la Imagen 2 que corresponden al perfil clásico de los Cromatogramas de las muestras de la 1ra (BD1), 2da (BD2) y 3ra (BD3) hora de reacción.

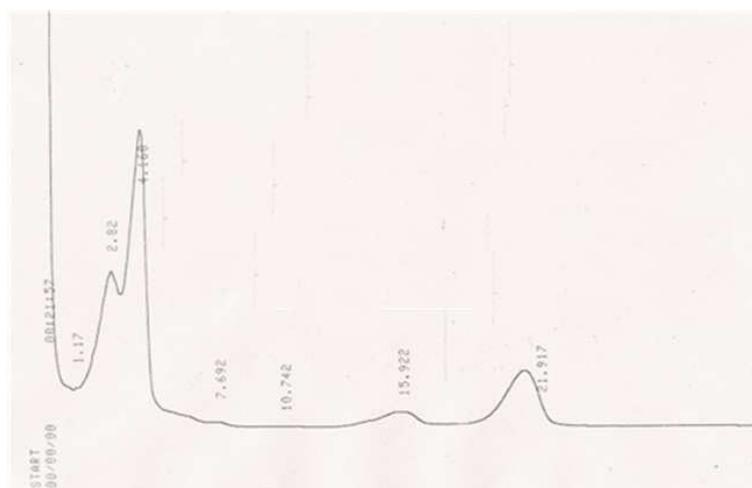


Imagen 2: perfil clásico de los Cromatogramas de las muestras de la 1ra (BD1), 2da (BD2) y 3ra (BD3) hora de reacción

En este Comatograma puede observarse que aparecen cuatro picos fundamentales distribuidos de izquierda a derecha se encuentran los dos picos solapados correspondientes a los ésteres metílicos de donde se obtiene el valor de AEM (identificables por sus tiempos de retención 2.02 y 4.16) un pico correspondiente a los monoglicéridos y diglicéridos de

donde se obtiene el valor de AMG mas ADG (identificable por su tiempo de retención 15.92) y finalmente se observa el pico correspondiente a los triglicéridos de donde se obtiene el valor de ATG (identificable por su tiempo de retención (21.91). Se presenta aquí solamente un perfil clásico dado que ahondar en presentar mas cromatogramas no aportará al contenido del presente trabajo.

De la comparación de los Cromatogramas obtenidos mediante cromatografía de gases y las cromatografías en placa delgada correspondiente a cada ensayo es posible decir que en todos los casos se han alcanzado importantes conversiones de triglicéridos (aceite de partida) a ésteres metílicos (biodiesel) y que el Reactor Continuo de Cobre entra en régimen alrededor de la 2da hora de funcionamiento.

A continuación se presenta la Tabla 2 en la que se vuelcan los resultados obtenidos en los ensayos exploratorios realizados:

Ensayo N°	Hora de Reacción	Temperatura del Ensayo °C	Caudal Aceite (ml/h)	Caudal Metoxido de Sódio (ml/h)	%ME
1	BD1	46,6	15,00	4,67	99,22
	BD2	46,6	15,00	4,67	65,27
	BD3	46,6	15,00	4,67	95,42
2	BD1	50,0	20,00	6,22	42,49
	BD2	50,0	20,00	6,22	48,94
	BD3	50,0	20,00	6,22	59,78
3	BD1	55,0	6,59	2,05	74,21
	BD2	55,0	6,59	2,05	94,82
	BD3	55,0	6,59	2,05	96,20
4	BD1	60,0	20,00	6,22	78,89
	BD2	60,0	20,00	6,22	93,30
	BD3	60,0	20,00	6,22	93,23
5	BD1	63,4	15,00	4,67	83,70
	BD2	63,4	15,00	4,67	58,45
	BD3	63,4	15,00	4,67	80,23

Tabla 2: resultados obtenidos en los ensayos exploratorios realizados.

En la Tabla 2 puede observarse que de los 5 ensayos exploratorios realizados arrojan resultados alentadores respecto de la conversión de triglicéridos (aceite de partida) a ésteres metílicos (biodiesel), salvo en el caso del ensayo exploratorio N°2 que cuenta con elevados caudales de reactivos y una temperatura de funcionamiento relativamente baja.

También llaman la atención los resultados que arrojaron la muestras tomadas en la 2da hora (DB2) de los ensayos exploratorios 1 y 5 que resultan mostrar menor conversión al compararla con los valores de las DB1 y DB3 de los mismos.

Continuando con el análisis de los resultados arrojados por los ensayos exploratorios 1 y 5 se observa además que las muestras de la 1ra hora (DB1) tiene una mayor conversión que la muestra de la 3ra hora (DB3).

Resulta también relevante destacar que los ensayos exploratorios 3 y 4 muestran claramente que el Reactor Continuo de Cobre entra en régimen alrededor de la 2da hora de funcionamiento lo que coincide con las Cromatografías en Placa Delgada y que en ambos ensayos exploratorios la conversión supera el 90% lo cual resulta muy alentador.

Del análisis de los valores que se obtuvieron en los ensayos exploratorios se puede inferir, que el caudal y la conversión tienen una relación directa, es decir que al aumentar el caudal, disminuye la conversión, esto se debe en mayor medida a que mayores caudales llevan a menores tiempos de retención dentro del reactor, lo que conduce a un menor tiempo de contacto entre reactivos y un menor tiempo para la reacción.

Se observa además que el caudal y la temperatura combinados tienen también una relación directa con la conversión. Al aumentar caudal y temperatura, aumenta la conversión y cuando el caudal y temperatura presentan valores bajos la conversión sigue manteniendo valores elevados. Resulta claramente desaconsejable aumentar los caudales manteniendo temperaturas bajas.

En el caso del aumento de las dos variables esto se debe a que el aumento de la temperatura acelera la reacción, compensando el menor tiempo de retención. Algo similar ocurre cuando ambas variables disminuyen: aunque la temperatura sea menor y no favorezca la reacción, los menores caudales permiten a los reactivos estar en contacto durante más tiempo dentro del reactor.

CONCLUSIONES

Es posible construir un Reactor Continuo de escala laboratorio que cuente con un diseño sencillo y que resulte fácil de elaborar empleando materiales existentes en el mercado. Este Reactor Continuo provisto de catálisis homogénea resulta adecuado para evaluar la cinética de la reacción de transesterificación dado que es posible elaborar exitosamente biodiesel haciendo uso del mismo.

Se ha demostrado además, mediante la realización de ensayos exploratorios que el caudal y la conversión tienen una relación directa, dado que al aumentar el caudal, disminuye la conversión. También ha quedado claramente establecido que el caudal y la temperatura combinados tienen una relación directa sobre la conversión, es decir que al aumentar caudal y temperatura, aumenta la conversión y al disminuir caudal y temperatura la conversión continúa siendo elevada.

Si bien aun hace falta desarrollar algún diseño de experimento que contemple las variables caudal y temperatura y que permita obtener un panorama acabado de la cinética del funcionamiento del equipo, en función de lo expuesto es posible suponer que un Reactor Continuo provisto con catálisis homogénea destinado a la obtención de biodiesel es alternativa viable para el desarrollo y apropiación tecnológica por parte de los sectores Agroindustriales del País, siendo necesario aun profundizar el desarrollo de este estudio.

REFERENCIAS:

- Behzadi S. y Farid M. (2009). Production of biodiesel using a continuous gas-liquid reactor. *Bioresource Technology* 100 683-689.
- Dennis Y.C., Leung X. y Wu M.K.H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* 87 1083-1095
- Leevijit T., Tongurai C., Prateepchaikul G. y Wisutmethangoon W. (2008). Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production. *Bioresource Technology* 99 214-221. Año 2008.
- Morales W. G., Dagnino P., Díaz A., Polich N., Sequeira A. y Chamorro E. (2009b). Proceso semicontinuo en la transesterificación de triglicéridos de semilla de algodón. ISBN 978-987-575-079-1. CLICAP.
- Morales W. G., Dagnino P., Díaz A., Sequeira A., Chamorro E. y Herrero E. (2009a). Transesterificación de triglicéridos de algodón catalizada por alcalis. *AVERMA*. Vol. 13, 6 Pag. 95. ISSN 0329-5184.
- Morales W., Dagnino P., Díaz A., Sequeira A. Y Chamorro E. (2008). Tratamiento de aceite crudo de algodón para transesterificación alcalina. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol.12, 6 pag. 95. ISSN 0329-5184.
- Naik S.N., Goud V. V., Rout P. K. y Dalaib A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 14, Issue 2, Pag. 578. ISSN: 1364-0321
- Nigama P. S., y Singh A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources *Progress in Energy and Combustion Science*. Volume 37, Issue 1, pp 52-68
- Pengmei L., Zhenhong Y., Lianhua L., Zhongming W. y Wen L. (2010). Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors. *Renewable Energy* 35, pp 283-287.
- Sequeira A., Chamorro E., Morales W.G., Dagnino P., Cáceres M. y Díaz A. (2007) Estudio experimental sobre la optimización de la conversión de aceite de algodón en biodiesel. *AVERMA*, Editorial INENCO, Volumen 11, Pag. 43. ISSN 0329-5184.
- Xue J., Grift T. E. y Hansen A. C. (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 15, Issue 2, pp 1098-1116.

ABSTRACT

The production and consumption of biodiesel is a daily reality due to the current energy crisis. The more used method for the biodiesel production is the transesterification process in a batch reactor, which is effective but not always efficient taking into account economic and energetic aspects.

This paper reports the first steps given in the production of biodiesel using a continuous reactor of simple construction. An alkaline transesterification of crude cottonseed oil was conducted using a continuous reactor made on copper pipe suitable for refrigeration; this copper pipe has 2 m long and 4 mm internal diameter. The variables studied were the oil flow and the reaction temperature, maintaining constant oil molar ratio oil:sodium methoxide in 1:6. The degree of conversion was assessed measuring the percentage of methyl esters by gas chromatography, was achieved a conversion over 90% of methyl esters

Keywords: biofuels, biodiesel, continuous reactor, alkaline transesterification, crude cottonseed oil