

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE CRUDO DE PALMA PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

POR:

PEDRO NEL BENJUMEA HERNÁNDEZ

Trabajo Presentado como Requisito para la Promoción a
Profesor Asociado



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN

DEPTO. DE BIBLIOTECAS

BIBLIOTECA MINAS

Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín
Facultad de Minas
Escuela de Procesos y Energía
2004

UNAL- Medellín



6400000001447



AGRADECIMIENTOS

A las Instituciones participantes en el Proyecto de Investigación:

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL DE ACEITE DE PALMA

COLCIENCIAS



INTERQUIM S.A



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN



UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA



I
662.9
B35

RECONOCIMIENTOS

El trabajo experimental en que se basa el presente trabajo solo fue posible realizarlo por el compromiso incondicional de las siguientes personas:

GABRIEL JAIME CANO	Universidad Nacional
PAULA ANDREA ZAPATA	Universidad Nacional
RAÚL ERNESTO MENDOZA	Universidad Nacional
WILLIAM RAMIREZ	Interquim S.A.
RAFAEL ALZATE	Interquim S.A.



TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS BÁSICOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL	3
1.1 EL CONCEPTO DE BIODIESEL	3
1.2 OBTENCIÓN DE ALQUILÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS	4
1.3 VARIABLES QUE AFECTAN LA REACCIÓN DEL ALCOHÓLISIS DE TRIGLICÉRIDOS	6
1.3.1 Calidad de la Materia Prima	6
1.3.2 Catalizadores	7
1.3.3 Alcoholes	8
1.3.4 Condiciones de Reacción	9
1.4 PROCESO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL	9
2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS	13
2.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ACEITE CRUDO DE PALMA	13
2.1.1 Procedimiento de Derivatización del Aceite Crudo	16
2.1.2 Equipo Utilizado para la Cuantificación de los Metilésteres de Ácidos Grasos	16
2.1.3 Preparación de Estándares	17
2.1.4 Obtención de las Curvas de Calibración	18
2.1.5 Cuantificación de Metilésteres	20
2.1.6 Resultados experimentales	21
2.2 PROPIEDADES DEL ACEITE CRUDO	22
2.2.1 Propiedades Físicas	22
2.2.2 Índices Característicos	23
2.2.3 Peso Molecular	26
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL METANOL Y LOS CATALIZADORES	31
2.4 CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL	31
3. REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE ACIDOS GRASOS LIBRES	35
3.1 REDUCCIÓN DEL AGLS POR ADSORCIÓN	35
3.1.1 Procedimiento Experimental	36
3.1.2 Ensayos con silica Gel	36
3.1.3 Ensayos con Carbón Activo	38
3.1.4 Ensayos con Ceniza de Cascarilla de Arroz	40
3.2 REDUCCIÓN DE AGLS MEDIANTE LAVADO ALCALINO	42
4. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA METANÓLISIS BÁSICA DEL ACEITE DE PALMA	44
4.1 MONTEJE EXPERIMENTAL	44
4.2 SELECCIÓN DE VARIABLES	46

4.2.1	Selección de las Variables de Operación	47
4.2.2	Selección de la Variable Respuesta	49
4.3	PLANIFICACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	49
4.3.1	Experimentos Utilizando Hidróxido de Sodio	50
4.3.2	Experimentos Utilizando Hidróxido de Potasio	52
4.4	REALIZACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	54
4.4.1	Experimentos para Determinar la Conversión de la Reacción	54
4.4.2	Experimentos para Determinar el Rendimiento del Proceso	57
4.5	ANÁLISIS DE LA CONVERSIÓN DE LA REACCIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO	57
4.5.1	Análisis Estadístico Diseño 3^3	60
4.5.2	Análisis Estadístico Diseño 3^2	64
4.6	ESTUDIO DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO	71
4.7	ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN DE LA REACCIÓN CON HIDRÓXIDO DE POTASIO	74
4.8	CALIDAD DEL BIODIESEL OBTENIDO	77
5.	CONCLUSIONES	83

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Composición Química de los Aceites Vegetales Crudos	13
Tabla 2.2	Tipos de Ácidos Grasos Presentes en Diferentes Aceites	14
Tabla 2.3	Composición de Ácidos Grasos del Aceite Crudo de Palma	15
Tabla 2.4	Componentes Minoritarios del Aceite Crudo de Palma	16
Tabla 2.5	Propiedades de la Columna DB-WAX	17
Tabla 2.6	Condiciones de Operación para el Cromatógrafo	17
Tabla 2.7	Soluciones de Calibración	18
Tabla 2.8	Tiempos de Retención para los Metilésteres de Referencia	19
Tabla 2.9	Fraciones Molares de Metilésteres en las Muestras Derivatizadas de Aceite Crudo, Oleína y Estearina	22
Tabla 2.10	Principales Propiedades Físicas del Aceite Crudo Palma	22
Tabla 2.11	Índices Característicos y Contenido de Humedad	26
Tabla 2.12	Peso Molecular del Aceite Crudo de Palma y sus Fases	27
Tabla 2.13	Peso Molecular de las Fases del Aceite Crudo de Palma Obtenidos por Crioscopia	30
Tabla 2.14	Especificaciones del metanol	31
Tabla 2.15	Especificaciones de los Catalizadores	31
Tabla 2.16	Especificaciones del Diesel Corriente (ACPM) Colombiano	33
Tabla 2.17	Especificaciones de Calidad Propias del Biodiesel	34
Tabla 3.1	Reducción de AGLS con Silica Gel al 10%	37
Tabla 3.2	Reducción de AGLS con Silica Gel al 20%	37
Tabla 3.3	Reducción de AGLS con Silica Gel al 40%	37
Tabla 3.4	Especificaciones del Carbón Activo	38
Tabla 3.5	Reducción de AGLS con Carbón Activo al 10%	39
Tabla 3.6	Reducción de AGLS con Carbón Activo al 20%	39
Tabla 3.7	Reducción de AGLS con Carbón Activo al 40%	39
Tabla 3.8	Reducción de AGLS con Ceniza de Cascarilla de Arroz Al 10%	41
Tabla 3.9	Reducción de AGLS con Ceniza de Cascarilla de Arroz Al 20%	41
Tabla 3.10	Reducción de AGLS con Ceniza de Cascarilla de Arroz Al 40%	41
Tabla 4.1	Diseño de Experimentos Utilizando NaOH	50
Tabla 4.2	Intervalos de Iniciales para las Variables de Análisis Utilizando NaOH	51
Tabla 4.3	Intervalos Definitivos para las Variables de Análisis Utilizando NaOH	52
Tabla 4.4	Matriz Experimental para el Diseño de Experimentos con el Hidróxido de Sodio	53
Tabla 4.5	Diseño de Experimentos Utilizando KOH y Aceite Crudo	52
Tabla 4.6	Intervalos para las Variables de Análisis utilizando KOH	54

Tabla 4.7	Matriz experimental para el Diseño de Experimentos con KOH	54
Tabla 4.8	Masas de Reactivos Diseño de Experimentos con Hidróxido de Sodio	58
Tabla 4.9	Conversiones Obtenidas para el Diseño de Experimentos Con Hidróxido de Sodio	59
Tabla 4.10	Análisis de Varianza Conversión Diseño 3^3	61
Tabla 4.11	Análisis de Medias Diseño 3^3	62
Tabla 4.12	Análisis de Varianza Conversión Diseño 3^2 Fase Estearina	65
Tabla 4.13	Análisis de Varianza Conversión Diseño 3^2 Aceite Crudo	65
Tabla 4.14	Análisis de Varianza Conversión Diseño 3^2 Fase Oleina	66
Tabla 4.15	Análisis de Medias Diseño 3^2 Fase Estearina	67
Tabla 4.16	Análisis de Medias Diseño 3^2 Aceite Crudo	67
Tabla 4.17	Análisis de Medias Diseño 3^2 Fase Oleina	68
Tabla 4.18	Resumen Análisis Estadístico Diseño 3^2	70
Tabla 4.19	Rendimiento del Proceso de Obtención de Biodiesel	72
Tabla 4.20	Análisis de varianza Rendimiento Diseño 3^2 Aceite Crudo	72
Tabla 4.21	Masas de Reactivos Diseño de Experimentos con Hidróxido de Potasio	74
Tabla 4.22	Conversiones Obtenidas para el Diseño de Experimentos Con Hidróxido de Potasio	74
Tabla 4.23	Análisis de Varianza Conversión Diseño 3^2 Hidróxido de Potasio	75
Tabla 4.24	Análisis de Medias Diseño 3^2 Hidróxido de Potasio	75
Tabla 4.25	Calidad del Biodiesel Obtenido	78
Tabla 4.26	Calidad del Biodiesel de Aceite Crudo	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Reacción de Esterificación	4
Figura 1.2	Estructura de un Triglicérido	5
Figura 1.3	Hidrólisis de un Triglicérido	5
Figura 1.4	Reacción de Transesterificación de un Monoéster	5
Figura 1.5	Reacción de Transesterificación de un Triglicérido	6
Figura 1.6	Reacción de Neutralización de Ácidos Grasos Libres	7
Figura 1.7	Reacción de Saponificación de un Triglicérido	8
Figura 1.8	Esquema del Proceso General de Obtención de Biodiesel	10
Figura 2.1	Racimos y Frutos de la Palma Aceitera	14
Figura 2.2	Cromatograma Metilésteres Ácidos Grasos del Aceite Crudo de Palma	19
Figura 2.3	Curva de Calibración para el Metiléster de Ácido Mirístico	
Figura 2.4	Separación de las Fases Oleina y Estearina a Temperatura Ambiente	21
Figura 2.5	Frasco de Dejar para Punto de Congelamiento	28
Figura 2.6	Curva de Enfriamiento para la Solución Benceno – Ácido Benzoico	29
Figura 2.7	Curva de Enfriamiento Solución Benceno – Oleina	29
Figura 3.1	Reducción del % AGLS de la Fase Oleina en Función del Tiempo a Diferentes Concentraciones de Silica Gel	38
Figura 3.2	Reducción del % AGLS de la Fase Oleina en Función del Tiempo a Diferentes Concentraciones de Carbón Activo	40
Figura 3.3	Reducción del % AGLS de la Fase Oleina en Función del Tiempo a Diferentes Concentraciones de Cascarilla de Arroz	42
Figura 3.4	Reducción del % AGLS de la Fase Oleina en Función del Tiempo Mediante Lavado Alcalino	43
Figura 4.1	Montaje Experimental Reacción de Metanólisis	45
Figura 4.2	Reactor de Vidrio Reacción de Metanólisis	45
Figura 4.3	Separación de las Fases Biodiesel y Glicerina	46
Figura 4.4	Identificación de Variables que Afectan la Alcoholisis de Triglicéridos	47
Figura 4.5	Grafico de Residuales para la Conversión	60
Figura 4.6	Interacciones entre la Fase y la Relación Molar Metanol/Aceite	61
Figura 4.7	Interacciones entre la Fase y la Cantidad de Catalizador	61
Figura 4.8	Interacciones entre la Relación Molar Metanol/Aceite y la Cantidad de Catalizador	62

Figura 4.9	Análisis de Medias para el Factor RMA	63
Figura 4.10	Análisis de Medias para el Factor CC	63
Figura 4.11	Análisis de Medias para el Factor Fase	63
Figura 4.12	Interacciones CC-RMA Fase Estearina	65
Figura 4.13	Interacciones CC-RMA Aceite Crudo	66
Figura 4.14	Interacciones de Medias Diseño 3^2 Fase Estearina	66
Figura 4.15	Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Estearina	68
Figura 4.16	Contornos de Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Estearina	68
Figura 4.17	Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Aceite Crudo	69
Figura 4.18	Contornos de Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Aceite Crudo	69
Figura 4.19	Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Oleina	69
Figura 4.20	Contornos de Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Oleina	70
Figura 4.21	Efectos de las Interacciones entre los Factores RMA y CC Sobre el Rendimiento de la Reacción	73
Figura 4.22	Separación de Fases Después del Lavado	73
Figura 4.23	Interacciones Factores Diseño 3^2 Hidróxido de Potasio	75
Figura 4.24	Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Hidróxido de Potasio	76
Figura 4.25	Contornos de Superficie de Respuesta Diseño 3^2 Hidróxido de Potasio	76
Figura 4.26	Proyección Grafico de Contornos Diseño 3^2 Hidróxido de Potasio	77
Figura 4.27	Comparación de Curvas de Destilación	79
Figura 4.28	Punto de Nube del Biodiesel de Aceite de Palma	81

INTRODUCCIÓN

La preocupación general por el carácter no renovable de los combustibles fósiles y la alta participación del sector transporte en el consumo total de energía primaria y en la contaminación atmosférica de los centros urbanos, se ha convertido en la fuerza jalonadora que esta impulsando en el mundo la investigación sobre fuentes alternativas de combustibles para vehículos, especialmente aquellas fuentes derivadas de la biomasa.

Para Colombia, la introducción de un combustible alternativo con posibilidad de ser utilizado en el sector transporte, como complemento al diesel o ACPM, constituye una innovación tecnológica que puede ofrecer grandes ventajas económicas, sociales y ambientales.

En el país existen condiciones muy favorables para impulsar un programa de fomento del uso de biodiesel de aceite de palma, como una alternativa para el desarrollo sostenible del país y para apoyar la autosuficiencia energética nacional. Actualmente, Colombia es el cuarto productor mundial de palma y el primero en el continente.

Este trabajo constituye la etapa inicial de un proyecto de investigación interinstitucional denominado "Optimización del Proceso de Obtención de Biodiesel de Aceite de Palma", el cual se desarrolla en dos fases que se complementan entre sí. La primera fase comprende el trabajo experimental y de campo, propiamente orientado a obtener un biodiesel de calidad a partir del aceite crudo de palma que se produce en el país. En la segunda fase se evalúa el desempeño de motores de encendido por compresión operando con el biocombustible producido.

El objetivo de este trabajo es obtener un biodiesel mediante la transesterificación del aceite crudo de palma colombiano utilizando metanol y catalizadores homogéneos básicos de fácil consecución. Se busca mediante un diseño de experimentos que tenga en cuenta las principales variables que influyen en la reacción de transesterificación, obtener las condiciones óptimas para la producción del biodiesel. También es fundamental que el biocombustible obtenido cumpla con los requerimientos de calidad estipulados en las normas internacionales para combustibles para motores de encendido por compresión.

Inicialmente, se exponen en una forma clara y sucinta algunos fundamentos básicos relacionados con la obtención de biodiesel. Luego se realiza una caracterización del aceite crudo de palma consistente en determinar sus principales propiedades físicas, índices de yodo, acidez y saponificación, y su composición química expresada como contenido de ácidos grasos esterificados.

Dada la alta acidez del aceite crudo de palma se evalúan diferentes técnicas para reducir su contenido de ácidos grasos libres. El objetivo específico es ensayar experimentalmente la capacidad para reducir AGLs de diferentes materiales adsorbentes.

El estudio de optimización se realiza utilizando un reactor de laboratorio con una capacidad total de 3 litros. Se hace un diseño principal con NaOH y uno menos exhaustivo con KOH. Al biodiesel obtenido se le realiza una caracterización en cuanto a su pureza y sus principales propiedades como combustible para motores Diesel.

1. ASPECTOS BÁSICOS EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

El biodiesel es un material líquido obtenido a partir de materias primas de base renovable que se puede usar como combustible en motores de encendido por compresión o motores Diesel. El consumo mundial de este combustible alternativo ha venido creciendo fuertemente en los últimos años, jalonado, especialmente, por el compromiso de la Unión Europea de aumentar la cuota de las energías renovables en su consumo global de energía. También se viene creando un mercado importante para el biodiesel en países como: Estados Unidos, Malasia y Argentina.

En este capítulo, inicialmente se precisa el concepto de biodiesel, tal y como se entiende hoy en el contexto energético. Luego se presentan los aspectos más relevantes que tienen que ver con la obtención de este biocombustible, haciendo énfasis en las materias primas y en las variables que afectan el proceso de conversión química involucrado.

1.1 EL CONCEPTO DE BIODIESEL

Los conceptos de biocombustible, cultivo energético, biocarburante y biodiesel vienen ganando importancia, cada día con más fuerza, en las políticas energéticas, tanto de países desarrollados, como en vías de desarrollo.

El término biocombustible se utiliza para denominar en forma genérica a todos aquellos combustibles cuyo origen reside en la biomasa.

Como cultivos energéticos se conocen las plantaciones sembradas con la finalidad expresa de producir biomasa transformable en biocombustibles.

Los biocarburantes son biocombustibles líquidos que se pueden utilizar en motores de combustión interna. Dependiendo del tipo de motor en que se usen, los biocarburantes se pueden dividir en dos grandes categorías, a saber [1]:

- Biocarburantes para uso en motores de encendido provocado o encendido por chispa. A este grupo pertenecen los bioalcoholes y sus éteres derivados. El bioetanol ha sido el biocarburante más exitoso como sustituto total o parcial de las gasolinas comerciales. Actualmente, el ETBE (Etil Terbutil Éter) es el aditivo oxigenado para las gasolinas con mayor aceptación técnica y ambiental.
- Biocarburantes para uso en motores de encendido por compresión o motores Diesel. A este grupo pertenecen los aceites vegetales y sus alquilésteres derivados. La utilización de aceites vegetales sin transformar como sustitutos del denominado combustible diesel, ACPM o gasóleo, ha sido descartada en el sector de automoción debido, principalmente, a los problemas mecánicos y ambientales que tales aceites pueden ocasionar, dada la alta viscosidad y elevado peso molecular de los triglicéridos constituyentes. La solución práctica ha sido transformar los

aceites vegetales en alquilésteres de ácidos grasos, compuestos cuyas moléculas constituyentes tienen características muy similares a las que conforman el combustible diesel tradicional. Los alquilésteres han sido usados puros, mezclados en proporciones variables con el diesel o agregados a este último en pequeñas cantidades como aditivo.

Actualmente, el término biodiesel hace referencia específica a las mezclas de alquilésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales [2].

1.2 OBTENCIÓN DE ALQUILÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS

Los alquilésteres se pueden obtener a partir de diferentes compuestos como: cloruros de ácido, anhídridos de ácido, sales de ácido, haluros de alquilo, ácidos carboxílicos (esterificación) y otros ésteres (transesterificación) [3]. Para la industria del biodiesel solo cobran interés las dos últimas alternativas.

Esterificación

La esterificación es una reacción entre un ácido graso y un monoalcohol para obtener como productos un alquiléster y agua, siendo, por tanto, el proceso inverso a la hidrólisis. Dicha reacción de equilibrio, ilustrada abajo, requiere de altas temperaturas y del uso de catalizadores.

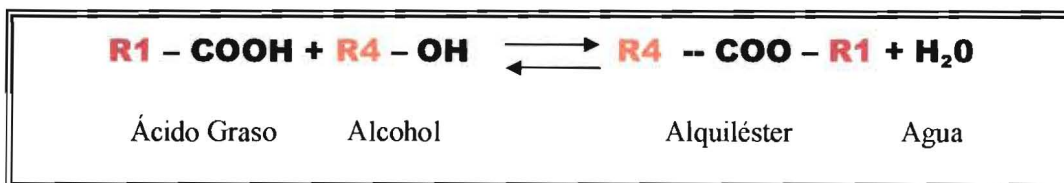


Figura 1.1. Reacción de Esterificación

A nivel industrial, los ácidos grasos en forma libre se obtienen normalmente a partir de la hidrólisis de triglicéridos, compuestos que se pueden considerar como triésteres formados por la esterificación de un trialcohol (glicerina o 1,2,3-propanotriol) con tres ácidos grasos (ver figuras 1.2 y 1.3).

De acuerdo con las reacciones mostradas en las figuras 1.1 y 1.3, una vía para obtener alquilésteres es el desdoblamiento de triglicéridos para obtener ácidos grasos libres, los cuales posteriormente deben ser esterificados.

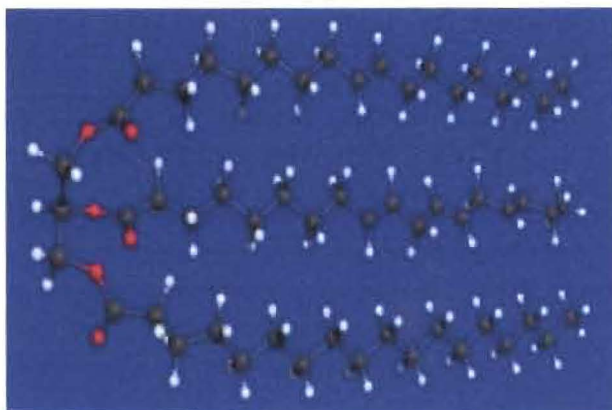


Figura 1.2. Estructura de un Triglicérido

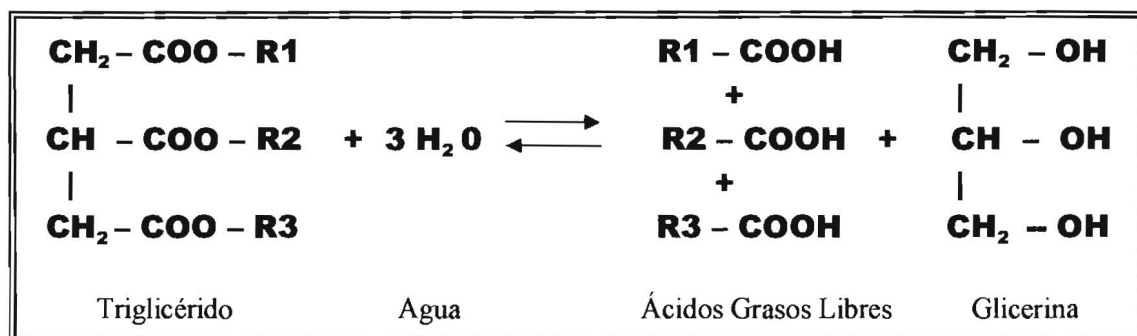


Figura 1.3. Hidrólisis de un Triglicérido

Transesterificación

En general, una reacción de transesterificación consiste en la transformación de un tipo de éster en otro. Cuando el éster original reacciona con un alcohol, la reacción de transesterificación se denomina alcoholólisis [4].

En el caso de la alcoholólisis de un monoéster (ver figura 1.4) ocurre la sustitución del grupo alquilo del éster (R2) por otro grupo alquilo aportado por el alcohol (R4). La reacción se describe en términos del alcohol reaccionante: metanolólisis, etanolólisis, etc.

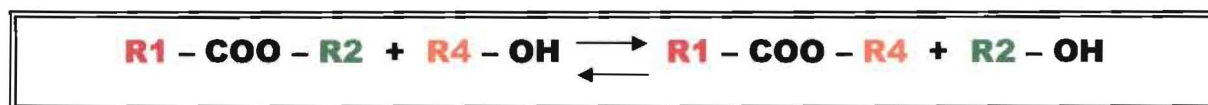


Figura 1.4. Reacción de Transesterificación de un Monoéster