

Estudio comparativo de la producción de biodiesel a partir de aceite de jatropha y karanja en metanol supercrítico

(Recibido: 05/05/2016; Aceptado: 01/10/2016)

Ortiz-Martínez, V.M.¹; Salar-García, M.J.¹; Olivares-Carrillo, P.²; Quesada-Medina, J.²; Hernández-Fernández, F.J.¹; de los Ríos, A.P.²

¹Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Campus Muralla del Mar, C/Doctor Fleming S/N, E-30202, Cartagena (España).

² Universidad de Murcia, Departamento de Ingeniería Química, Campus de Espinardo, E-30071, Murcia (España).

Teléfono: 968 325551

Email: victor.ortiz@upct.es

Resumen. El biodiesel es un combustible renovable que sirve de alternativa a los combustibles fósiles. Este trabajo ofrece un estudio comparativo de producción de biodiesel a partir de dos tipos de aceite no comestibles, jatropha y karanja, en un proceso en una sola etapa en metanol supercrítico y sin catalizador. Los resultados muestran que mientras es posible obtener un rendimiento a FAMES superior al 99 % a 325 °C a partir de aceite de jatropha, el rendimiento máximo a partir de karanja es inferior al 82 %, siendo estas diferencias atribuibles a la composición de ambos tipos de aceite.

Palabras clave. Biodiesel; Aceites no comestibles; Metanol Supercrítico; Rendimiento a FAMES; Transesterificación.

Abstract. Biodiesel is a renewable fuel that represents a real alternative to fossil fuels. The present work offers a comparative study of biodiesel production from two types of non-edible oil, jatropha and karanja, in a one-step batch process in supercritical methanol and in the absence of catalyst. The results show that a maximum FAME yield of over 99 % is achieved at 325 °C when jatropha is used as oil source, while karanja oil poses some limitations with a maximum FAME yield of below 82 %. These differences can be explained by the composition of the oils used.

Keywords. Biodiesel; FAME yield; Non-edible oils; Supercritical methanol; Transesterification.

1. Introducción

La demanda de combustibles fósiles se ha incrementado notablemente en las últimas décadas debido al aumento de la población mundial y a la industrialización de países emergentes. La merma de reservas de petróleo junto a los crecientes problemas medioambientales hace necesaria la búsqueda de combustibles alternativos. El biodiesel es un combustible renovable que se obtiene a partir de aceites vegetales y/o grasas animales, siendo considerado uno de los mejores candidatos para reemplazar al gasóleo. Desde el punto de vista químico, el biodiesel es una mezcla de mono-alquil ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) principalmente obtenidos por la transesterificación de triglicéridos (TG) y un alcohol de bajo peso molecular, como metanol o etanol, requiriéndose un exceso de dicho alcohol para que la reacción tenga lugar (Atabania *et al.*, 2012; Leung *et al.*, 2009). Esta reacción puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores ácidos, básicos o enzimáticos. La presencia de catalizadores puede conllevar ciertas desventajas tales como largos tiempos de reacción (catálisis ácida), la limitación de usar aceites con bajo contenido en ácidos grasos libres (catálisis básica) o bajos rendimientos (catálisis enzimática). Alternativamente, la reacción de transesterificación puede llevarse a cabo en condiciones supercríticas,

obteniéndose altos rendimientos sin la necesidad de emplear catalizadores (Saifuddin *et al.*, 2015).

Más del 95 % de los tipos de aceite empleados en la actualidad para la producción de biodiesel son comestibles, lo que genera desequilibrios en el mercado de materias primas, aumentando el coste de éstos y del biodiesel, además de generar problemas medioambientales derivados del cultivo intensivo. El uso de aceites no comestibles permite aliviar estos inconvenientes, siendo los aceites de jatropha y karanja dos de los tipos de aceites no comestibles más utilizados para la producción de biodiesel (Banković-Ilić *et al.* 2012; Sahoo *et al.*, 2009). En este trabajo se compara la producción de biodiesel a partir de estos dos tipos de aceite en un proceso en una sola etapa con metanol supercrítico (> 240 °C y >8.09 MPa) en ausencia de catalizador. La evaluación de estos aceites se realiza principalmente en términos de rendimiento a FAMES, resaltando las ventajas y limitaciones de su aplicación en el proceso antes mencionado.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Los aceites de jatropha y karanja empleados fueron obtenidos mediante prensado en frío de semillas de *Jatropha curcas* y de *Pongamia Pinnata*, respectivamente. La composición en ácidos grasos de ambos aceites fue determinada por cromatografía de gases y se muestra en la Tabla 1. Como alcohol se empleó metanol anhidro (Panreac Química). El resto de reactivos utilizados fueron adquiridos con la máxima pureza disponible en Sigma-Aldrich.

Tabla 1. Composición en ácidos grasos de los aceites investigados.

ÁCIDOS GRASOS	Jatropha	Karanja
	% en peso	% en peso
Palmítico (C16:0)	16.77	11.79
Estearico (C18:0)	4.63	6.53
Oleico (C18:1)	41.49	52.57
Linoleico (C18:2)	37.04	19.53
Linolénico (C18:3)	< 0.07	3.88
Otros	< 0.07	5.7
Total	100	100

2.2. Operación

Para llevar a cabo la transesterificación del aceite en metanol supercrítico se utilizó un reactor de 83 mL de capacidad en el que se vertieron 50 g de mezcla total con una relación molar aceite:metanol de 43:1, valor dentro del rango que se ha reportado como óptimo para dicha relación, 40:1-45:1, con independencia del tipo de aceite empleado (Gui *et al.*, 2009). La reacción se agitó continuamente y se investigó la temperatura (250, 275, 300, 325 y 350 °C) y el tiempo de reacción (15-90 min). El reactor es introducido en un baño de sales que permite alcanzar la temperatura deseada en pocos minutos. El tiempo de reacción empieza a contar cuando el reactor es sumergido en el baño de sales. Para interrumpir la reacción, el reactor es sumergido en un baño de agua fría. Una vez finalizado el proceso, el metanol en exceso es eliminado en un rotavapor. El reactor cuenta con sensores de presión y temperatura. Las presiones alcanzadas fueron 12 MPa a 250 °C, 18 MPa a 275 °C, 26 MPa a 300 °C, 35 MPa a 325 °C y 43 MPa a 350 °C.

2.3. Métodos analíticos.

Se usó un cromatógrafo de gases Varian A 3900 equipado con un auto-sampler y un detector de ionización de llama (FID) para determinar la conversión de triglicéridos (TG) y el rendimiento a FAMES en las muestras de biodiesel obtenidas;

ambos parámetros fueron determinados de acuerdo a las normas UNE-EN 14105:2003 y 14103:2003, respectivamente. La conversión de TG se expresó como moles de TG que reaccionan por moles de TG iniciales, mientras que el rendimiento a FAMES se calculó como un tercio de los FAMES generados por moles iniciales de TG. El análisis de los TG se basa en la transformación de los mismos en sus correspondientes derivados sililados usando N-Metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) y piridina, mientras que los FAMES se disolvieron directamente en heptano antes de ser analizados.

3. Resultados

Durante el proceso de transesterificación, por regla general, cada molécula de TG contenida en el aceite que se transforma genera tres moléculas de FAMES. Las Figuras 1 y 2 muestran la evolución de la conversión de TG a lo largo del tiempo para los aceites de jatropha y karanja, respectivamente, a distintas temperaturas de operación. En ambos casos se puede observar que, para cualquier temperatura, a medida que aumenta el tiempo de reacción también aumenta la conversión de triglicéridos. Así mismo, al aumentar la temperatura, el tiempo que se tarda en alcanzar un valor relativamente estable de conversión es menor. De esta forma, para el caso del aceite de jatropha, el valor de conversión fue casi del 100 % tras 30 min de reacción a una temperatura de 350 °C, mientras que la conversión fue de sólo un 80 % a 275 °C tras el mismo tiempo de reacción. En el caso del aceite de karanja, la conversión tras 45 y 30 min fue prácticamente completa a 325 y 350 °C, mientras que a bajas temperaturas la conversión permaneció por debajo del 70 % tras 30 min de reacción. Temperaturas de reacción bajas favorecen la formación de productos intermedios (monoglicéridos y diglicéridos) en lugar de propiciar la transformación de los TG en FAMES (Olivares-Carrillo y Quesada-Medina, 2011). Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos en términos de conversión, se puede concluir que para temperaturas iguales o menores a 300 °C y para tiempos bajos de reacción, los valores de conversión de TG son más altos para el aceite de jatropha que para el de karanja. Además, los tiempos necesarios para alcanzar una meseta de estabilización en la conversión de TG son más bajos en el caso del aceite de jatropha para altas temperaturas (≥ 325 °C).

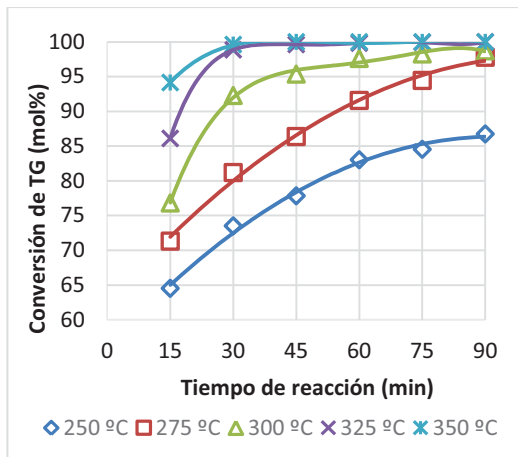


Fig. 1. Conversión de triglicéridos (aceite de jatropha).

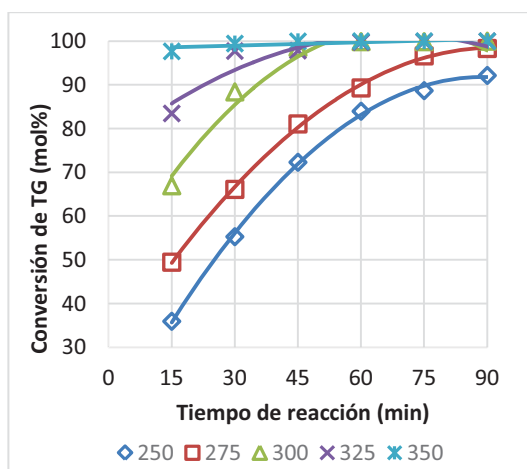


Fig. 2. Conversión de triglicéridos (aceite de karanja).

Las Figuras 3 y 4 muestran los perfiles de rendimiento a FAMES para los aceites de jatropha y karanja, respectivamente. En general, puede observarse que el rendimiento aumenta con la temperatura y con el tiempo. Sin embargo, para las temperaturas y tiempos de reacción más altos, puede apreciarse una caída en el valor del rendimiento. En el caso de la jatropha, cuando la reacción transcurre a 350 °C, el rendimiento cae a partir de 45 min, mientras que en el caso de la karanja, este hecho ya es observable a 325 °C a partir de 75 min, y a 350 °C a partir de los 30 min. La caída del rendimiento a elevadas temperaturas está asociada con la descomposición térmica de los ésteres metílicos de ácido graso que se han formado, principalmente de los insaturados. Comparando los datos de conversión y de rendimiento a FAMES, para cualquier temperatura y tiempo de reacción, puede verse que el rendimiento es inferior a la conversión de triglicéridos, debido por un lado, a la formación de productos intermedios a temperaturas moderadas y, por otro, a la posible descomposición térmica a temperaturas altas. Así, para el caso de la jatropha, mientras que a una temperatura intermedia de 300 °C la conversión de TG fue del 95 % tras 45 min de reacción, el rendimiento a FAMES fue sólo de

alrededor del 70 %. En el caso de la karanja, para la temperatura más elevada, 350 °C, y tras 90 min de reacción, la conversión fue prácticamente completa, mientras que el rendimiento a FAMES fue aproximadamente del 60 %.

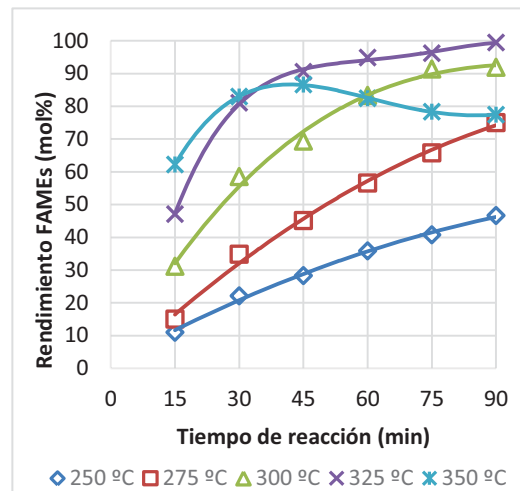


Fig. 3. Rendimiento de biodiesel (aceite de Jatropha).

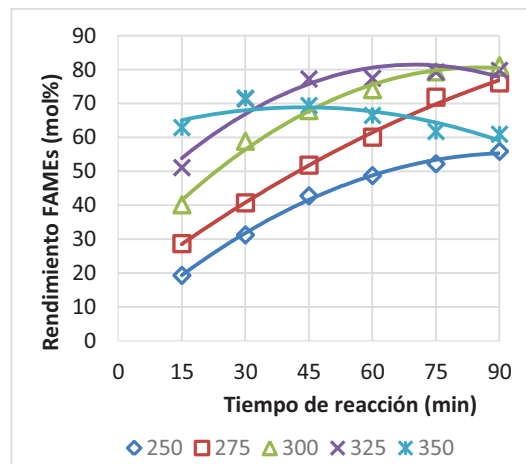


Fig. 4. Rendimiento de biodiesel (aceite de Karanja).

Atendiendo a los rendimientos máximos obtenidos en cada caso, el rendimiento a FAMES con el aceite de jatropha fue de más del 99.5 % tras 90 min de reacción a 325 °C, mientras que en el caso de la karanja el rendimiento máximo, que se alcanzó a 300 °C tras 90 min, no llegó al 82 %. Estos resultados indican que el perfil de ácidos grasos del aceite condiciona el rendimiento máximo a FAMES que se puede lograr en condiciones de reacción supercríticas.

El bajo rendimiento obtenido en el caso del aceite de karanja puede explicarse por el mayor grado de descomposición térmica de los productos de reacción obtenidos ya que, como se ha visto antes, la caída de rendimiento es observable a partir de 325 °C. De acuerdo a la composición de ácidos grasos de los aceites estudiados (ver Tabla 1), el aceite de jatropha posee un mayor contenido de ácido palmítico (ácido saturado) comparado con el aceite de karanja y prácticamente no contiene ácido linolénico (ácido triinsaturado), que sí está presente en el aceite de

karanja. Los ésteres metílicos derivados de ácidos poliinsaturados como el ácido linolénico (linolenato de metilo) tienden a descomponer a temperaturas mayores o iguales a 325 °C, mientras que los ésteres derivados de los ácidos saturados como el ácido palmítico (palmitato de metilo) no sufren procesos de descomposición térmica importantes en el rango de temperaturas estudiado (Hee-Yong *et al.*, 2011). Esto explicaría los mayores rendimientos a FAMES alcanzados con el aceite de jatropha a altas temperaturas, lo que indica que sería preferible llevar a cabo la producción de biodiesel a partir de aceite de jatropha según un proceso en una etapa con metanol supercrítico.

4. Conclusiones

El presente trabajo, en línea con la tendencia actual de utilización de aceites no comestibles para la producción de biodiesel, ofrece un estudio comparativo de la síntesis supercrítica de biodiesel a partir de dos tipos de aceite no comestible, jatropha y karanja. Se ha analizado la conversión de triglicéridos y el rendimiento de biodiesel durante la reacción de transesterificación con metanol supercrítico en un rango de temperatura de 250-350 °C y de tiempo de reacción de 15-90 min. Los resultados muestran que la conversión fue casi completa para ambos aceites tras 90 min de reacción. Sin embargo, a cualquier tiempo y temperatura de reacción, el rendimiento a FAMES fue siempre menor que la conversión de triglicéridos debido tanto a la formación de productos intermedios (en condiciones de reacción moderadas), como a la aparición de reacciones de descomposición térmica de los FAMES (biodiesel) generados (en condiciones de reacción severas). El rendimiento máximo a FAMES para el aceite de jatropha fue mayor del 99 %, mientras que para el aceite de karanja fue menor del 82%, lo que puede ser explicado por el menor contenido de ácido palmítico y el mayor porcentaje de ácido linolénico del aceite de karanja.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) (ref. ENE2014-54506-C2-2-R y PRI-PIBIN-2011-0934) y por la Fundación Séneca (18975/JLI/2013). VM. Ortiz-Martínez y M.J. Salar-García agradecen las ayudas FPU AP2012-5444 y FPI BES-2012-055350, respectivamente.

Referencias

- [1] Atabania, A.E., Silitonga, A.S., Badruddin, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S. (2012). "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 2070-2093, vol. 16.
- [2] Banković-Ilić, I.B, Stamenković, O.S., Veljković V.B. (2012) "Biodiesel production from non-edible plant oils". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 3621-3647, vol. 16.
- [3] Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S. (2009) "Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: process optimization studies". *Journal of Supercritical Fluids*, 286-292, vol. 49.
- [4] Hee-Yong, S., Seon-Muk L., Seong-Youl B., Sea C.O. (2011) "Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol". *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 332-338, vol. 92.
- [5] Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. (2009). "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification". *Applied Energy*, pp. 1083-1095, vol. 87.
- [6] Olivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J. (2011) "Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor", *Journal of Supercritical Fluids*, pp. 378-384, vol. 58.
- [7] Sahoo, P.K., Das L.M. (2009). "Combustion analysis of Jatropha, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a diesel engine". *Fuel*, pp. 994-999, vol. 88.
- [8] Saifuddin, N., Samiuddin, A., Kumaran, P. (2015) "A Review on Processing Technology for Biodiesel Production". *Trends in Applied Sciences Research*, pp. 1-37, vol. 10.