

Alcoholisis del aceite de palma para la obtención de ésteres

Palm Oil Alcoholysis in Order to Obtain Esters

Julián D. Urresta A.¹

Alfonso Ramírez

Carolina Martínez

Resumen

La transesterificación de los aceites vegetales para formar ésteres ha recibido una considerable atención, principalmente por el uso de los ésteres metílicos y etílicos como sustitutos de la gasolina. Además, los ésteres metílicos derivados del aceite de palma y palmiste pueden sustituir los ácidos grasos, como materiales intermedios para la producción de una serie de derivados de los ácidos grasos. La transesterificación es un proceso químico conocido desde hace mucho tiempo, su utilidad radica en la obtención de diferentes tipos de ésteres por acción de un alcohol sobre un éster; en el caso de aceites vegetales la reacción se efectúa con un exceso de alcohol y conduce a ésteres alquílicos y glicerol. La reacción de transesterificación se realizó a presión atmosférica y a temperaturas de 110°C, 160°C y 220°C por espacio de 12 horas y siguiendo su avance cada 2 horas. La relación aceite:alcohol es de 1:6 para etanol y butanol, y de 1:3 para octanol y un porcentaje másico de catalizador del 2%. De acuerdo al trabajo realizado se logró determinar que el mejor sistema catalítico es el Sn/ZnO debido a que el estaño tiende a unirse en la función carbonilo. Los ésteres obtenidos fueron analizados por cromatografía de gases CG-FID, logrando determinar cualitativa y cuantitativamente la eficacia de la reacción.

Summary

The transesterification of vegetable oils in order to form esters has received considerable attention, specially due to the use of methylic and ethylic esters as substitutes for gasoline. Furthermore, the methylic esters derived from palm oil and kernel can substitute fatty acids as intermediate materials for the production of a series of fatty acid derivatives. Transesterification is a chemical process which has been known for a long time. Its usefulness lies in the obtainment of different types of esters due to the action of an alcohol over an ester. In the case of vegetable oils, the reaction is carried out with an excess of alcohol and leads to alkyl esters and glycerol. The transesterification reaction was carried out at atmospheric pressure and at 110°C, 160°C and 220°C temperatures, during 12 hours and following its advance every 2 hours. The oil:alcohol ratio is 1:6 for ethanol and butanol and 1:3 for octanol and a basic catalyzer percentage of 2%. According to the work carried out, it was possible to determine that the best catalytic system is the Sn/ZnO due to the fact that tin tends to unite in the carbonyl function. The esters obtained were analyzed by CG-FID gas chromatography, managing to determine the efficiency of the reaction both qualitatively and quantitatively.

Palabras Clave

Transesterificación,
Aceite de palma,
Oleoquímica,
Catalizadores soportados.

1 . Laboratorio de Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca.
Fax 8235516 E-mail: jurrest@ucauca.edu.co

Nota: Este artículo se publica "sin editar", la responsabilidad de los textos es de los autores.

Introducción

Desde hace algunos años, la transesterificación de los aceites vegetales como proceso para fabricar ésteres, ha recibido una considerable atención principalmente por el uso de los ésteres metílicos y etílicos como substitutos de la gasolina, y como materia prima en cosmética. El aceite de palma se ha destacado como el más importante de los aceites en el mercado mundial desde 1984(1), obteniendo el 21% de la producción y se espera que en el período 2008 - 2012 alcance el 28% (2). En lo que concierne a la reacción de transesterificación su utilidad radica en la obtención de diferentes tipos de ésteres. La reacción implica la transformación progresiva del triglicérido y pasa por la formación del mono y diglicérido (glicéridos parciales). Los catalizadores comúnmente utilizados en la industria son de tipo homogéneo. El objetivo principal de este trabajo radica en la aplicación del proceso de transesterificación del aceite de palma, utilizando la técnica de catálisis heterogénea, que una vez desarrollada permitirá la obtención de ésteres grasos y glicerol.

Parte experimental

Preparación de los catalizadores soportados

Los sólidos (catalizadores) son preparados por el método de impregnación. Para la preparación del catalizador Sn/ZnO se pesaron 9,8 g de ZnO, se adicionaron 16,83 ml de una solución 0,1M de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gota a gota durante una hora para su completa adición con agitación magnética constante y temperatura de 60°C, se dejó evaporar el agua por espacio de cuatro horas hasta tener un sólido que fue secado por espacio de 12 horas a 110°C en un horno, para luego ser calcinado en un tiempo de 8 horas y con flujo de aire de 10 l/h.

Reacción de alcoholisis

La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica en un balón de tres bocas. En primer lugar, se adiciona la cantidad necesaria de aceite (50g) y de catalizador (2% de la masa total). Una vez la mezcla alcance la temperatura de trabajo (110°C, 160°C y 220°C), se empieza la adición de alcohol. Esta adición se realiza lentamente para evitar que la temperatura del sistema disminuya

bruscamente, debido a que la temperatura de ebullición del alcohol es inferior a la temperatura de trabajo. Los alcoholes empleados son etanol, butanol y octanol. La relación empleada aceite: alcohol fue 1:6 para los alcoholes etílico y butílico; y de 1:3 para el octílico. El tiempo de reacción es de 12 horas luego de la adición total del alcohol. Durante la reacción se toman muestras cada dos horas para ser posteriormente analizadas por cromatografía de gases.

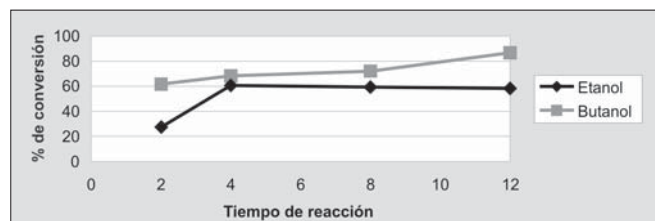
Resultados y discusión

Este trabajo centra el interés en desarrollar catalizadores a base de estaño para lograr la transformación del aceite de palma en ésteres. Un estudio previo muestra que al trabajar a la presión estándar del alcohol y con los sólidos Ni/ZnO y Sn/ZnO, no hay una muy alta conversión hacia ésteres(3). Ahora bien, lograr una alta transformación del aceite a presión atmosférica sería mucho más interesante y por tal motivo esta continuación del trabajo hace énfasis en este aspecto.

Sistema Ni(2%)/ZnO

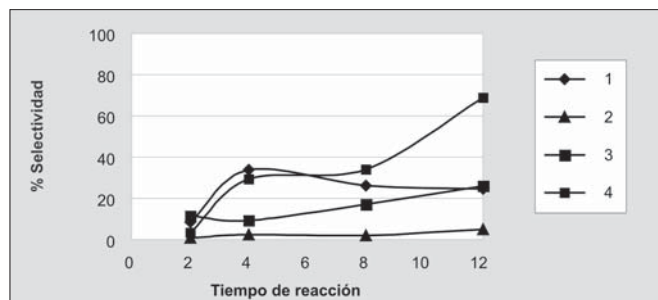
Estudio de la transformación del aceite de palma en ésteres etílicos y butílicos sobre el sólido Ni(2%)/ZnO a una temperatura de 160°C en función del tiempo

La reacción para la obtención de ésteres etílicos y butílicos utilizando el catalizador Ni(2%)/ZnO, se llevó a cabo durante 12 horas realizando muestreo cada dos horas. En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos. Primeramente en la Figura 1 se observa un incremento en la transformación parcial del aceite de palma en ésteres etílicos, alcanzando un 60% al cabo



W aceite = 50g, Relación alcohol /aceite (1:6), W catalizador = 1,4g, w etanol = 20g

Figura 1 Estudio de la evolución de la conversión en la reacción de transesterificación con respecto al tiempo en presencia el sólido Ni(2%)/ZnO



1. Diglicéridos de etanol, 2. Éster etílico, 3. Diglicéridos de butanol, 4. Éster butílico
W aceite = 50,4g Relación aceite : alcohol = (1:6) , W catalizador = 1,57g

Figura 2 Evolución de los principales productos de la reacción de alcoholisis utilizando etanol y butanol

de cuatro horas de reacción, pasado este tiempo no hay una modificación apreciable en la conversión. Por otro lado, en la Figura 2 se observa que la transformación del triglicérido con etanol se detiene en mono y diglicérido.

La reacción con butanol muestra un aumento progresivo en la transformación parcial del aceite. Efectivamente al cabo de dos horas se ha transformado el 60% del aceite y a las 12 horas cerca del 87%.

Con respecto a la selectividad (Figura 2) se puede decir que aunque hay triglicéridos sin reaccionar, los diglicéridos obtenidos se transforman rápidamente a monoglicéridos y ésteres. Por otro lado, los diglicéridos desaparecen con el tiempo hasta llegar a un 3% al cabo de 12 horas. La diferencia en los resultados que se muestran aquí con los obtenidos precedentemente puede deberse al cambio de la sal de partida, en donde el azufre que puede quedar presente en el sólido luego de la calcinación sería el causante de una desactivación del sólido.

Sistema Sn(2%)/ZnO

Evaluación de la transformación del aceite de palma en ésteres a una temperatura de 160°C

Para esta reacción se evaluó la transformación del aceite de palma en ésteres alquílicos (etanol, butanol y octanol) empleando un sólido tipo Sn(2%)/ZnO. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 3.

En la Figura 3 se relaciona la conversión de aceite en ésteres con respecto al tiempo de reacción, donde se observa una conversión del 50% para

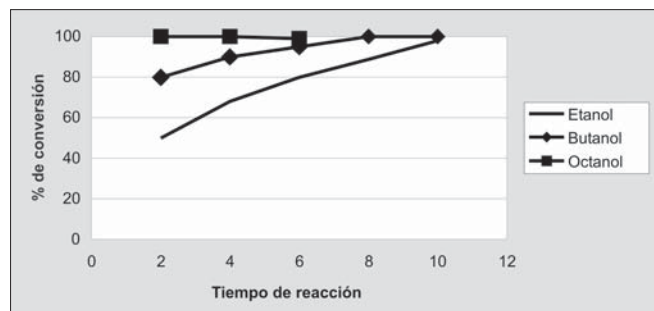
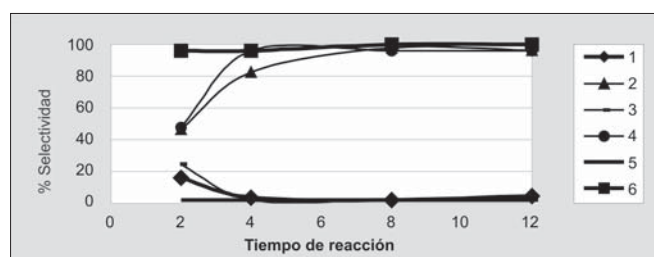


Figura 3 Transformación del aceite a 160°C utilizando catalizador Sn(2%)/ZnO



1. Diglicéridos de etanol, 2. Éster etílico, 3. Diglicéridos del butanol, 4. Éster butílico, 5. Diglicéridos de octanol, 6. Éster octílico.

Figura 4 Evolución de los principales productos de la reacción de alcoholisis utilizando etanol, butanol y octanol

el alcohol etílico a dos horas de reacción y al menos ocho horas para alcanzar un 90% de conversión luego de ocho horas.

En la Figura 4 se observa que la transformación es parcial, pues queda siempre algo de aceite sin reaccionar. Sólo luego de 10 horas se puede hablar de una transformación total, ya que se transforma cerca del 98% del aceite y el producto final es esencialmente éster etílico. Con respecto a la transesterificación con butanol y octanol se puede decir que la transformación total se logra luego de cuatro horas y de dos horas respectivamente. El producto principal en ambos casos es el éster alquílico y con base en estos resultados se observa que el sólido Sn(2%)/ZnO es más eficiente a 160°C que el Ni(2%)/ZnO.

Evaluación de la transformación del aceite de palma en ésteres a una temperatura de 220°C

Se valoró la transformación de los triglicéridos presentes en aceite de palma utilizando una temperatura más elevada que en los casos

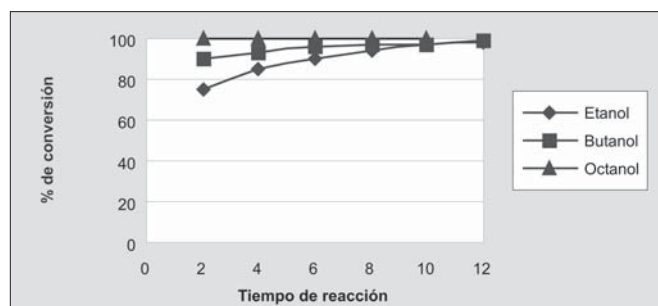


Figura 5 Transformación del aceite a 220 Sn/ZnO

anteriores. Los resultados obtenidos se reportan en la Figura 5.

Efectivamente se observa la evolución de la conversión del aceite en función del tiempo de reacción, y se puede decir que para el etanol, al cabo de dos horas de reacción, sólo se alcanza una transformación del 75% y luego de 10 horas de reacción se logra el 92%. En el caso del butanol se obtiene una transformación del 90% al cabo de dos horas y ésta se mantiene casi constante aumentando hasta llegar a un máximo de 95% al cabo de 10 horas. En lo que compete al octanol luego de dos horas de reacción ya hay una transformación cercana al 98%. También se puede decir que los productos obtenidos son principalmente ésteres alquílicos.

Sistema bimetalico Sn(2%)-Ni(2%)/ZnO

Evaluación de la transformación del aceite de palma en etílicos a una temperatura de 160°C en presencia de un sólido bimetalico Sn-Ni/ZnO

En vista a los resultados anteriormente obtenidos se trabajó con un catalizador bimetalico para tratar de modificar las propiedades del metal (Sn)

y de esta manera implementar otro sólido en la transformación del aceite hacia los ésteres.

En la Tabla 1 se observa la conversión que presentó el aceite con el transcurso del tiempo. En ella se puede ver que al cabo de dos horas se tiene una conversión del 60% y una selectividad importante en mono y diglicéridos. La conversión aumenta hasta un 80% luego de 10 horas, pero aun queda mucho mono y diglicérido sin reaccionar. Los resultados obtenidos con este sólido hace pensar que las modificaciones efectuadas por el níquel no conduce a una activación del estaño con respecto a la función carbonilo y por ende conllevan a una disminución en los porcentajes de conversión.

En estos momentos se trabaja en la caracterización de los sólidos para tratar de entender mejor el por qué de los resultados obtenidos.

Conclusiones

- El sistema Ni/ZnO no es un sistema apropiado para la transformación efectiva del triglicérido en ésteres, en donde la transesterificación a partir de etanol no se lleva a cabo de una manera eficiente, necesitando al menos una temperatura de 220°C
- Se ha logrado la transesterificación efectiva de un aceite vegetal a presión atmosférica y temperaturas cercanas a 150°C con el sistema catalítico Sn/ZnO. Esta reacción siempre se reporta a la presión autógena del alcohol y a temperaturas superiores a 180°C.
- Utilizar sales a partir de nitratos conlleva a obtener sistemas más activos para la transesterificación.

Tabla 1 Resultados obtenidos por GC para la transesterificación del aceite de palma con etanol 160°C utilizando Sn-Ni/ZnO (2%)

Tiempo Reacción	% conversión	% selectividad			
		% Éster	% Monoglicéridos	% Diglicéridos	% Triglicéridos
2h	59,7	1,4	29,5	28,6	40,2
4h	64,5	4,5	31,5	28,3	35,4
6h	67,2	35,8	25,8	5,4	32,7
8h	87,6	70,4	12,1	4,9	12,3
10h	79,9	55,1	17,5	7,1	20,0

W aceite = 50,6g, Relación aceite:alcohol (1:6), W catalizador = 1,4g

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vice-Rectoría de Investigaciones de la Universidad del Cauca por la financiación del proyecto "Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores heterogéneos a base de níquel y estaño". 🌴

Bibliografía

- (1) ONG, A.; KIFLI, H.; HASSAN, H.; CHOUU, C.S. Proceeding of the world conference on Oleochemicals into the 21st century. Applewhite Editors, Americal Oil Soc.Champaign,Illinois.
- (2) MURPHY, D.J. 1997. Chemistry Britain, April.
- (3) URRESTA, J.; RAMÍREZ, A.; MARTÍNEZ, C.; VARGAS, L. 2000. Palmas vol. 21 No. Especial, Tomo 1.