

Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de Sn y Ni

Transesterification of the palm oil using catalysts based on Sn and Ni

J. Urresta; A. Ramírez; C. Martínez; L. Vargas ¹

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos en la transesterificación del aceite de palma utilizando la catálisis heterogénea. Para tal efecto se han utilizado catalizadores a base de estaño y níquel, metales conocidos por sus propiedades transesterificantes. Contrario a los resultados esperados, los catalizadores a base de níquel presentan una mejor estabilidad frente a la reacción de transesterificación que los del estaño. Es por esta razón que estos sólidos presentan una actividad superior. Puede entenderse que la utilización de otro tipo de aceite, en este caso la composición del aceite de palma colombiano, puede afectar la estructura química de los sólidos. El estudio o prueba de los sólidos en las reacciones de transesterificación muestra la influencia del soporte sobre el metal y sobre la reacción. También se observó la influencia de la temperatura, por lo que se realizó la reacción de transesterificación a 180, 200 y 220°C, observando para cada caso la influencia sobre el catalizador y comparando los resultados entre sí, mediante su determinación por cromatografía gaseosa. Finalmente se encuentra que la presión juega un papel en esta reacción. Reacciones a presión atmosférica presentan menores rendimientos que aquellas a presión alta. El interés está centrado en encontrar un sólido adecuado para la transformación del aceite de palma en ésteres.

SUMMARY

The present work shows the results obtained in the transesterification of the palm oil using heterogeneous catalysis. Catalysts based on tin and nickel have been used. These metals are well-known for their transesterification properties. Contrary to the prospective results, the catalysts based on nickel present a better stability to transesterification reaction than those based on tin. It is for this reason that these solids present a superior activity. It can be understood that the use of another type of oil, in this case the composition of the Colombian palm oil, can affect the chemical structure of the catalytic solids. The study of the solids in transesterification reactions shows the influence of the support on metal and over reaction. The influence of temperature also was observed. Transesterification reactions were carried out to 180, 200 and 220 °C, and observing for each case the influence of the catalyst. The determination was made by gas chromatographic. Finally, it was found that the pressure plays a role in this reaction. Reactions to atmospheric pressure present smaller yields than those to high pressure. Our interest is centered in finding an appropriate solid for the transformation of the palm oil in esters.

Palabras claves: Transesterificación, Metanólisis, Actividad catalítica. Aceite de palma, Oleoquímicos, Catalizador, Reacciones químicas.

¹ Laboratorio de Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.

INTRODUCCIÓN

La producción de ésteres metílicos de ácido graso (EMAG) se realiza en forma directa por medio de la transesterificación de un aceite vegetal o de una grasa, o por el rompimiento del triglicérido, obteniendo el ácido, y posteriormente realizando la ésterificación. La producción mundial de ésteres metílico entre 1970 y 2000, se muestra en la Tabla 1. La mayoría de ellos son utilizados directamente como intermediarios para producir un gran número de oleoquímicos, tales como los alcoholes grasos, alcanolamidas, ésteres de sacarosa y otros ésteres grasos. En la Tabla 2 se muestran los principales usos de los ésteres metílicos.

Entre las industrias que trabajan con los ésteres por el método de transesterificación se puede mencionar la sociedad alemana Henkel. Ella ha desarrollado dos tipos de procesos para la transesterificación de los aceites vegetales. El primero trabaja a baja presión con reactores continuos colocados en cascada. Ahí la presión no sobrepasa los 2 bar. El catalizador utilizado es el metilato de sodio.

El segundo proceso utilizado por Henkel consiste en la metanolisis del aceite a 200°C y bajo 90 bar de presión. La reacción se efectúa en reactores tubulares y en presencia de metilato de sodio. A la salida del reactor se recupera el 91 % de EMAG. El inconveniente mayor de estos dos procesos reside en la purificación posterior de los ésteres y de la glicerina. Por esta razón, en los últimos años numerosos trabajos investigativos se basan en la elaboración de catalizadores sólidos, insolubles en el medio de reacción, que sean estables y reciclables.

Con el propósito de encontrar una salida a estos inconvenientes de los catalizadores solubles, la sociedad Engelhard reivindica el empleo de combinación de óxidos alcalinos (CaO, BaO) y de óxido de manganeso (WO 95 /16014). La reacción se realiza bajo presión autógena de alcohol y a temperaturas superiores a los 200°C. Por otro lado, las empresas Oléofina y Engelhard han desarrollado catalizadores preparados por intercambio catiónico y constituidos por silicatos de titanio (EP 0623581). Estos sólidos son utili-

zados a una temperatura de 240°C para la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos de palma de aceite y de colza.

En este trabajo se describe la investigación de la transesterificación (metanolisis) del aceite de palma con ayuda de la catálisis heterogénea.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

Los sólidos han sido preparados según el método de impregnación. En este método, los soportes (ZnO, SiO₂ y Al₂O₃ Merck) son previamente humedecidos y seguidamente impregnados con soluciones de sales metálicas (NiSO₄ Merck y SnCl₄ Cario Erba) a diferentes concentraciones, según el porcentaje deseado en metal. Seguidamente se realiza una evaporación a seco realizada lentamente a 60°C durante 4 horas en una plancha marca Corning modelo PC 420, manteniendo

Tabla 1 Producción de ésteres metílicos (EMAG) entre 1979-2000 (Miles de toneladas)

País	1970	1988	1995	2000*
Estados Unidos	—	110	175	190
Europa Occidental	—	180	215	240
Asia	—	70	180	200
Otros	—	20	25	30
Total	180	380	595	660

* Proyección

Fuente: Colín 1999.

Tabla 2 Principales aplicaciones de los ésteres metílicos.

Sustrato	Aplicación directa	Producto derivado	Aplicación final
Ésteres metílicos	Carburante Plastificante Solvente	Alcohol graso Amida Éster sulfonado Ésteres de poliol	Tensoactivo Lubricantes Alimentación Cosméticos Farmacia

Fuente: Kaufman y Ruebush 1990.

una agitación magnética. La pasta así obtenida, se seca en un horno a 110 °C durante 12 horas y luego se calcina a 350°C durante 8 horas.

Reacción de transesterificación

La reacción a alta presión se realiza en un reactor micropiloto tipo Parr de volumen de 1 litro, y la reacción efectuada a presión atmosférica se realiza en un balón de tres bocas marca Pyrex, con agitación mecánica. La reacción de metanólisis, la cual debido a la alta volatilidad del metanol hace que el sistema se presurice, necesita trabajar fundamentalmente con un reactor a alta presión. Las reacciones efectuadas a presión atmosférica se realizan en un montaje acondicionado con un reflujo continuo para evitar su presurización. Finalmente, el sistema se calienta a la temperatura deseada. Los reactivos utilizados son: el aceite de palma obtenido de la empresa Rivera Buenaventura y Cía., el alcohol metílico 99% (Merck) y el catalizador.

Análisis de los productos de reacción

Los productos de reacción se analizan en un cromatógrafo de gases, marca HP6890, de detector de ionización de llama. La columna utilizada para la detección de este tipo de productos es una HP 5 ms 30m X f 0.25 mm y 0.25mm grosor de la partícula. Este tipo de aparato permite analizar los ésteres formados, tratando de determinar la repartición en ácidos grasos. El análisis se realiza disolviendo la muestra (30 mg) en n-heptano conteniendo un patrón externo (nonadecanoato de metilo). Este compuesto de concentración perfectamente conocida, permite de cuantificar la cantidad de ésteres formados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Metanólisis del aceite de palma a presión atmosférica

La reacción del metanol sobre el aceite de palma ha sido realizada con catalizadores a base de estaño y níquel. Los soportes empleados para esta reacción son el óxido de silicio (SiO_2), el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de zinc (ZnO). Los resultados obtenidos a presión atmosférica para

los diferentes óxidos se presentan en la Tabla 3, donde se puede observar que la reacción de transesterificación es inefectiva a las temperaturas de trabajo para los catalizadores de níquel y estaño soportados sobre la sílice y la alúmina. Esto se debe probablemente a la formación de una especie inactiva entre el metal y el soporte.

En cuanto se refiere a la unión metal-zinc que presenta una conversión superior, y que podría servir de base para un trabajo más puntual, se observa la disolución del sólido en la fase líquida. Por lo tanto, se puede entender el aumento en la conversión, ya que se está trabajando en fase homogénea, la cual requiere de temperaturas inferiores a las empleadas en fase heterogénea. El problema de estos resultados radica en que el sólido no se puede recuperar fácilmente por una simple filtración, además de que se forman sales metálicas, lo que hace prácticamente inutilizable el producto obtenido en una aplicación cosmética, por las altas concentraciones del metal en el producto final.

En vista de los resultados obtenidos, se decide trabajar a presión elevada, para evaluar la influencia de la presión sobre la reacción de transesterificación y de paso corroborar trabajos precedentes encontrados en la literatura.

Metanólisis del aceite de palma a alta presión

Influencia del soporte sobre los sistemas de níquel

Esta serie de reacciones tiene por objeto determinar el soporte de la fase activa

Tabla 3. Influencia del soporte sobre la reacción de metanólisis en presencia de sólidos Ni y Sn 2%/soporte.

Catalizador	Porcentaje máxico en ésteres metílicos (%)		
	180°C	200°C	220°C
Ni / SiO_2	1	3	11
Ni / Al_2O_3	2	3	12
Ni / ZnO	10	18	45
Sn / SiO_2	1	3	7
Sn / ZnO	20	40	53

Aceite 100g, relación molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{aceite} = 6$, w de catalizador = 2,4g

constituida por el níquel. Esto se obtiene luego de probar los diferentes sólidos, como también la calidad de los productos obtenidos (ésteres metílicos). Se efectuaron ensayos con seis diferentes soportes; además se ensayó el K_2CO_3 como sistema de referencia. Finalmente, tales catalizadores se prepararon según el mismo método de impregnación soportado a 2% del metal. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, donde se observa que el sistema más activo es el carbonato de potasio (K_2CO_3), con rendimientos superiores al 95%. El carácter soluble de este sólido y la temperatura tienden a explicar este resultado, ya que se conoce que este tipo de catalizador da excelentes resultados en ésteres a partir de los 80 °C (Peterson y Scarrah 1984).

Tabla 4. Metanólisis del aceite de palma en presencia de sistemas Ni 2%/soporte.

Catalizador	Porcentaje másico en ésteres metílicos (%)		
	180°C	200°C	220°C
K_2CO_3	68	96	86
Al_2O_3	2	1	10
SiO_2	1	2	13
Carbón activado	—	2	10
MgO	29	33	58
ZnO	10	30	75

Aceite 100g, relación molar CH_3OH /aceite = 6, w de catalizador = 2,4g

Los catalizadores Ni/ZnO y Ni/MgO presentan buenos resultados, pero como para el caso del sólido K_2CO_3 presentan una solubilidad en el medio de reacción y por ende el aumento en la transformación del aceite en éster metílico. Los sólidos ácidos no presentan una buena conversión en ésteres.

Influencia de la cantidad de metal sobre la reacción de metanólisis

El estudio de la influencia del soporte sobre la reacción de metanólisis deja abierta la posibilidad de estudiar los sólidos obtenidos. La reacción de metanólisis del aceite de palma se realiza con un porcentaje en metal del 5%. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos.

Se observa que la fase activa depositada sobre los soportes ácidos tales que la sílice y la alúmina

resultan poco efectivos en metanólisis (rendimientos del 18% max.) a temperaturas de hasta 200°C. En esas condiciones parece que el estaño y el níquel sean inactivos. Esto puede ser debido a tres factores:

- 1) La adsorción preferencial y desactivante del metanol con respecto al triglicérido.
- 2) La formación en el momento de la síntesis del sólido de especies superficiales de fuerte interacción con el soporte. Estas especies pueden ser silicatos o aluminatos de estaño.
- 3) Finalmente, el estaño y el níquel soportado por estos materiales son inactivos a estas temperaturas.

El aumento a 220°C de temperatura parece activar un poco las especies superficiales y se observa un incremento en la actividad. Aunque este aumento no es muy significativo, es más importante para el sistema Ni / Alúmina.

En lo que respecta a los catalizadores soportados sobre el óxido de zinc (ZnO), ellos no presentan una estabilidad frente a la reacción y por lo tanto se solubilizan en el medio, lo que permite, por un lado, que se incremente su actividad, pero por otro lado, que no sean aplicables en catálisis heterogénea.

Estudio de la reacción de metanólisis sobre un sólido bimetálico Sn-Ni

En vista de los resultados poco satisfactorios obtenidos con los sólidos monometálicos, se decidió ensayar un catalizador bimetálico tipo Sn-Ni soportado. Esto significa que se utiliza el

Tabla 5. Influencia del soporte sobre metanólisis en presencia de sistemas Sn 5%/soporte y Ni 5%/soporte.

Catalizador	Porcentaje másico en ésteres metílicos (%)		
	180°C	200°C	220°C
Sn / SiO_2	1	5	15
Sn / Al_2O_3	2	4	15
Sn / ZnO	10	25	45
Ni / SiO_2	5	15	30
Ni / Al_2O_3	7	18	35
Ni / ZnO	20	30	55

Aceite 100g, relación molar CH_3OH /aceite = 6, w de catalizador = 2,4g

estaño debido a la tendencia de este metal a unirse a la función carbonilo y al níquel, el cual es un metal activo para reacciones como la hidrogenación, el cual puede ayudar a formar con el estaño una especie superficial activa sobre la función carbonilo. La Figura 1 muestra el comportamiento de los sólidos Sn2%-Ni 0,2%/soporte.

Contrario a lo que se pudiera pensar, el carbón activado utilizado como soporte presenta la conversión más baja frente a los óxidos ácidos, como la sílice y la alúmina. Por otro lado, el sólido Sn2%-Ni0.2%/Al₂O₃, presenta, después de 1 hora de reacción, una transformación cercana al 75%. Al comparar este resultado con los catalizadores monometálicos es un incremento significativo. Se observa también que la reacción parece realizarse en todos los casos en 1 hora y media, ya que las curvas se estabilizan después de ese tiempo.

CONCLUSIONES

Al comparar los resultados entre las reacciones de transesterificación al hacer variar la presión, se observa que la transformación se realiza más fácilmente a alta presión. De los sólidos utilizados, aquéllos que tienen como soporte al óxido de zinc y al óxido de magnesio presentan una conversión elevada, pero esto fue debido a la solubilización del sólido en el medio. Cabe anotar que esto hará parte de un estudio complementario, pues en la literatura se reivindica al óxido

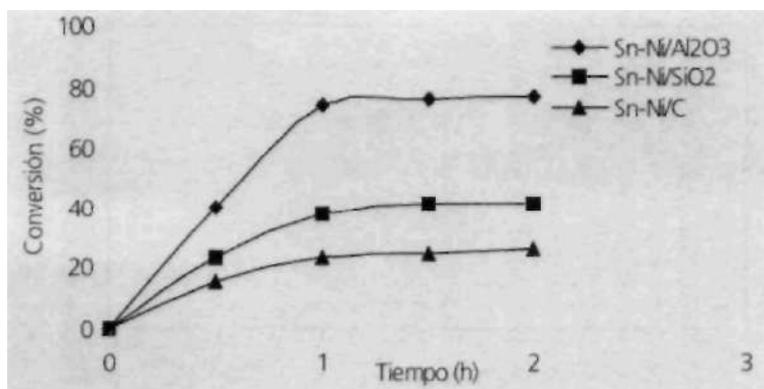


Figura 1. Transformación del aceite de palma sobre catalizadores bimetalicos tipo Sn-Ni/soporte.

de zinc para reacciones de transesterificación en catálisis heterogénea (Piccirilli 1994).

Por otro lado, se observa que los sólidos que contienen al níquel como metal, presentan un mejor comportamiento que aquéllos en los que se utiliza al estaño. Cabe aquí anotar que el aumento en el porcentaje de metal dispuesto en el catalizador de 2 a 5% aumenta ligeramente la actividad.

Aunque este trabajo es la primera fase del estudio efectuado sobre el aceite de palma, se observa claramente que la temperatura adecuada de trabajo se encuentra en el rango de 200 - 230 °C y que la reacción debe de llevarse a cabo a alta presión.

Por último, la preparación de un sólido bimetálico Sn-Ni soportado, aumenta la transformación del aceite de palma en ésteres. La especie superficial formada entre el estaño y el níquel favorece dicha transformación. Trabajos complementarios deberán realizarse para conocer las especies superficiales que participan en la reacción, como también mejorar la actividad, puesto que la conversión sigue siendo modesta.

BIBLIOGRAFÍA

- COLÍN, A. 1999. Higher Alcohols. World Markets 1988-2000. Huston Associate Inc.
- KAUFMAN, A. J, RUEBUSH, R. J. 1990. Proceedings of the World Conference on Oleochemicals into the 21st Century, Ed. In: T. H. Applewhite (Ed.). A.O.C.S., Champaign, Illinois, p.3-81.
- PICCIRILLI, A. 1994. Université de Poitiers. p.97 (Thèse de doctorat).
- EP 0623581
- PETERSON, G. R., SCARRAH, W. P. 1984. JAOCS (Estados Unidos) v.61 no 10, p1593-1597.
- URRESTA, J.; MAGAUD, L.; PICCIRILLI, A. Transesterification d'huiles vegetales et animales utilisant un catalyseur solide hétérogène, FR 9602451.
- WO 95/16014.

Este tomo se terminó de imprimir
en los talleres de Amado González Impresores
en el mes de Abril de 2001

XIII CONFERENCIA INTERNACIONAL SOBRE
PALMA DE ACEITE



*Competitividad y prospectiva
de la palma de aceite*

FEDERACIÓN NACIONAL DE CULTIVADORES DE PALMA DE ACEITE - FEDEPALMA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN PALMA DE ACEITE - CENIPALMA