

Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos: variables asociadas al proceso de transformación*

Fatty acid methyl esters production: chemical process variables

Paulo César Narváez Rincón¹, Francisco José Sánchez², Jesús Alfonso Torres⁵,
Luisa Fernanda Ponce de León⁴

RESUMEN

Las ventajas comparativas de los ésteres metílicos como oleoquímicos básicos frente a los ácidos grasos, la crisis energética mundial de mediados de los setenta y el redescubrimiento de estos oleoquímicos como combustibles, dio un nuevo impulso a la investigación básica y aplicada sobre los procesos de transesterificación de los aceites y grasas. En este documento se presentan los aspectos básicos, usos, variables y problemas asociados con la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos, y una visión panorámica de las investigaciones recientes que, en gran medida, se enfocan a encontrar catalizadores diferentes a los tradicionales hidróxidos solubles en el alcohol (NaOH, KOH), que permitan procesar materias primas con menor calidad (mayor contenido de agua y ácidos grasos libres), mitigar los problemas de separación que se generan con el uso de catalizadores alcalinos solubles en el alcohol y reducir los costos de producción. Finalmente, se hace una descripción de las etapas comunes a diferentes procesos de producción y se presentan algunos datos de la cinética de la reacción.

PALABRAS CLAVE: oleoquímica, ésteres metílicos, biodiesel

SUMMARY

The advantages of fatty acid methyl esters as basic oleochemicals over fatty acids, the seventies world energy crisis and the use of those oleochemicals as fuels, have increased research interests on fats and oils trans-esterification. In this document, a review about basic aspects, uses, process variables and problems associated to the production process of fatty acid methyl esters is presented. A global view of recent researches, most of them focused in finding a new catalyst with same activity as the alcohol-soluble hydroxides (NaOH, KOH), and suitable to be used in transforming fats and oils with high levels of free fatty acids and water, avoiding separation problems and reducing process costs, is also discussed.

KEY WORDS: oleochemistry, methyl esters, biodiesel.

Recibido: Junio 15 de 2004
Aceptado: Agosto 10 de 2004

Introducción

El consumo y la producción de los ésteres metílicos derivados de los compuestos grasos (FAME), se ha incrementado en los últimos años como consecuencia de las ventajas comparativas de estos oleoquímicos básicos sobre los ácidos grasos y de los planes de los países desarrollados para reemplazar el uso de diesel de origen mineral por un combustible de origen vegetal.

La crisis energética mundial de mediados de los setenta y el redescubrimiento de los ésteres metílicos como combustibles dio un nuevo impulso a la investigación para la producción del grado combustible, lo que tuvo como consecuencias la adaptación de los procesos de producción existentes para cumplir con las especificaciones de biodiesel, y el desarrollo de nuevos procesos (Gunstone, 2001).

* Programa de Oleoquímica, Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia.

1 Paulo César Narváez Rincón, ingeniero químico M. Sc., profesor asistente Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. e-mail: pcnarvaezr@unal.edu.co

2 Francisco José Sánchez Castellanos, ingeniero químico M. Sc, Dr. Sc., profesor asociado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. e-mail: fjsanchezc@unal.edu.co

3 Jesús Alfonso Torres, Estudiante de doctorado en ingeniería química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. e-mail: jatorres@unal.edu.co

4 Luisa Fernanda Ponce de León, química Farmaceuta D. Sc., profesora asociada Departamento de Farmacia, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

La Tabla 1 muestra el comportamiento de la producción mundial de oleoquímicos básicos desde 1998. Allí puede observarse que los ácidos grasos son los de mayor producción, aunque durante los últimos diez años, como resultado de los factores antes mencionados, el incremento en la producción de FAME es mayor que para los demás oleoquímicos básicos. Adicionalmente, mientras que para los ácidos grasos se usa el 70% de la capacidad instalada en el mundo, para los FAME se emplea el 85% (Renaud, 2002).

Tabla 1. Producción de Oleoquímicos Básicos en el Mundo (Renaud, 2002)

Oleoquímico	Producción (millones de toneladas por año)			
	1980	1990	2000	Incremento 1990-2000 (%)
Ácidos grasos	0.7	2.1	3.8	80.9
Ésteres metílicos	0.2	0.5	1.1	120.0
Alcoholes grasos	0.4	1.0	1.7	70.0
Glicerina	0.2	0.9	0.8	33.3
Total	1.5	7.4	10.8	45.9

Por otra parte, Colombia cuenta con los suelos y las condiciones climáticas necesarias para la siembra de oleaginosas, recursos naturales renovables de donde se obtienen las semillas o pulpas que contienen los aceites vegetales. De hecho, el país es el quinto productor mundial de aceite de palma y el primero de Latinoamérica, con una producción cercana a las 550.000 toneladas en el año 2003, de las cuales se exportaron 132.000 toneladas, entre aceite crudo, refinado, fracciones, margarinas, aceites hidrogenados y jabones. La producción nacional representa el 2% del mercado mundial (Mesa, 2004).

En este documento se presentan los usos, aspectos básicos, variables y problemas asociados con la producción de ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos, y una visión panorámica de las investigaciones recientes, que en gran medida se enfocan a encontrar catalizadores diferentes a los tradicionales hidróxidos solubles en el alcohol (NaOH, KOH), que permitan procesar materias primas con menor calidad (mayor contenido de agua y ácidos grasos libres), mitigar los problemas de separación que se generan con el uso de catalizador alcalinos solubles en el alcohol y reducir los costos de producción. Finalmente, se presentan los resultados de algunas investigaciones sobre la cinética de la reacción, se identifican las etapas comunes a diferentes procesos de producción y se realiza una lista de las tecnologías disponibles para la transformación.

Usos

Los FAME son materia prima para la producción de alcoholes grasos, ésteres metílicos sulfonados, jabones metálicos, aminas y amidas grasas, procesos industriales en donde gradualmente han desplazado el uso de ácidos

grasos (MPOB, 2000; Bailey's, 1996), como consecuencia de:

- Menor consumo energético en el proceso
- Reducción de la inversión en los equipos de proceso
- Menor consumo energético en el proceso de purificación de glicerina
- Mayor facilidad para el transporte

Adicionalmente, los FAME se utilizan como solventes, aditivos en las formulaciones de adhesivos y combustibles renovables en reemplazo de diesel (biodiesel).

De los usos anteriormente mencionados, las aplicaciones en la industria de los agentes de actividad superficial, tensoactivos o surfactantes, son quizás, junto con el uso como combustibles, las de mayor proyección. Los alcoholes grasos, que pueden obtenerse por hidrogenación de los FAME, son materia prima para la producción de alcoholes primarios sulfatados, alcoholes etoxilados y alcoholes etoxilados sulfatados, surfactantes aniónicos que pueden sustituir, parcial o totalmente, el uso de alquilbencenos sulfonados (LABS), en las formulaciones de detergentes líquidos y en polvo, y que se encuentran en las formulaciones de productos cosméticos y de cuidado personal (Groot, 1991).

Por otra parte, los FAME producidos a partir de aceites de coco, palmiste, palma y soya, y del sebo, se sulfonan y blanquean, para obtener compuestos que después de neutralizados y secados, muestran buenas características como agentes de actividad superficial, alta detergencia, poder dispersante y emulsificante, y niveles moderados de formación de espuma, además de provenir de una fuente renovable y generar menor impacto ambiental que los surfactantes derivados del petróleo. La estabilidad de los FAME en condiciones de pH y temperatura que favorecen su hidrólisis es buena, pueden secarse fácilmente por aspersion, con el fin de incorporarlos en detergentes domésticos y jabones en barra (Groot, 1991; Hovda, 1993; Tamura, 2002).

Fundamentos

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), pueden producirse por dos vías: transesterificación de compuestos grasos con metanol, o esterificación de ácidos grasos con este mismo alcohol.

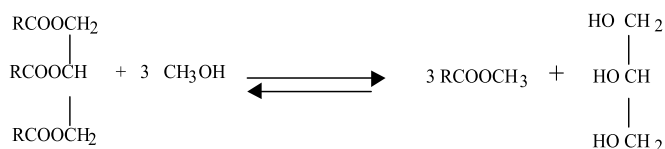


Figura 1. Metanólisis de un compuesto graso

La reacción de esterificación directa tiene poca importancia industrial, ya que el precio de los ácidos grasos es superior al de los aceites y grasas, y por lo tanto el costo de producción es mayor. Sin embargo, algunas industrias disponen de plantas de esterificación adyacentes a las de producción de ácidos grasos, con el fin de aprovechar las fluctuaciones en los precios y en la demanda, y tener la opción de elegir el oleoquímico básico a producir (MPOB, 2000).

- La metanolisis de un compuesto graso (Figura 2), es el resultado de tres reacciones reversibles consecutivas (Freedman, 1986): transesterificación parcial del triglicérido (TG) para formar el diglicérido (DG), transesterificación parcial del DG para formar el monoglicérido (MG), y transesterificación parcial del MG para formar el FAME y glicerol (G).

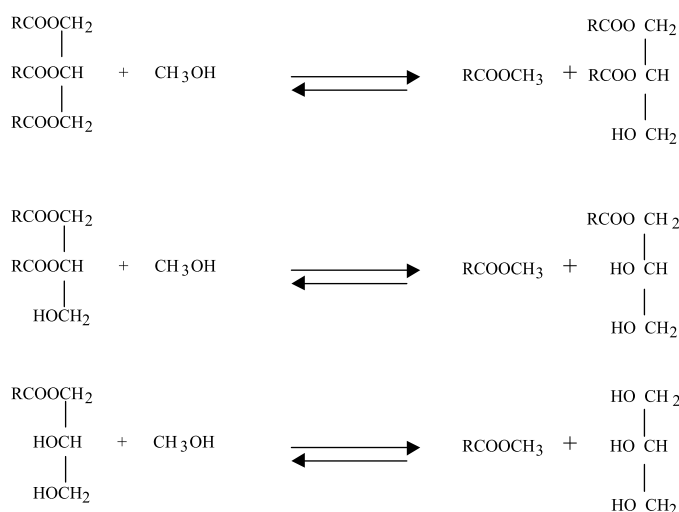


Figura 2. Etapas de la metanolisis de un compuesto graso

La acción catalítica de las bases es una consecuencia de la presencia de iones alcóxido, que pueden introducirse como alcoholato en el medio reaccionante. El mecanismo de la reacción catalizada por bases tiene tres etapas (Ma, 1999b): la primera es un ataque sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo de la molécula del triglicérido por el anión del alcohol (ión metóxido), para formar un intermedio tetraédrico. En el segundo paso, el intermedio tetraédrico reacciona con el alcohol para regenerar el anión del alcohol (ion metóxido). En el último paso se genera el diglicérido y el éster metílico, como consecuencia del reordenamiento del intermedio tetraédrico (Ma, 1999b). En la Figura 3 se resume el mecanismo de la reacción.

Variables de proceso

Las siguientes son las variables que más influyen sobre la reacción de transesterificación de compuestos grasos con metanol:

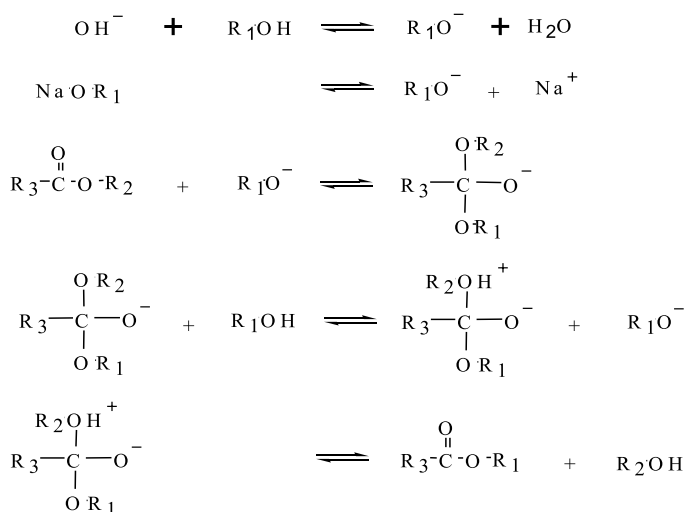


Figura 3. Mecanismo de la alcoholisis de un éster (Ma, 1999b).

- La presencia de agua y ácidos grasos libres (FFA) tiene un efecto negativo sobre la producción de ésteres metílicos. De acuerdo con sus resultados, los compuestos grasos deben tener un valor ácido menor a 1 mg KOH/g, y todos los materiales deben estar libres de agua (Freedman, 1984). Si se usa NaOH como catalizador, la adición de más hidróxido compensa la acidez, pero trae como efectos negativos el incremento en la viscosidad del producto y la formación de geles que interfieren en la separación del glicerol. Cvengros y Povazanec (Cvengros, 1996), establecen que el efecto negativo es una consecuencia de la formación de jabones catalíticamente inactivos, producto de la neutralización de los FFA con el catalizador, o por la hidrólisis de los triglicéridos seguida de la neutralización. Por otra parte, los jabones emulsifican la fase glicerínica en la fase orgánica, lo que impide la formación de más producto (debido al carácter reversible de la formación), y dificulta las operaciones de separación y purificación. El agua entra al medio reaccionante con las materias primas en forma de humedad y se genera en la reacciones de formación del metóxido (cuando se emplea como catalizador NaOH o KOH), y de neutralización de FFA. Un porcentaje tan bajo como 0.3% de agua en la mezcla reaccionante, reduce la producción de glicerol.

- Una de las variables que más influye en la producción de FAME es la relación alcohol: aceite, que estequiométricamente es 3:1. A medida que aumenta esta relación, disminuye la cantidad de mono, di y triglicéridos, y se incrementa la producción de FAME. Los resultados sugieren que para una relación 6:1 se obtiene la máxima producción de FAME, y que relaciones superiores no incrementan el contenido de FAME, pero dificultan el proceso de separación y purificación (Freedman, 1984).

- El aumento en la temperatura influye sobre la producción de FAME, incrementando la velocidad de reacción. Después de 0.1 horas de reacción en ensayos realizados a 32°C, 45°C y 60°C, relación metanol aceite 6:1, y NaOH como catalizador, el contenido de FAME fue de 64%, 87% y 94% respectivamente. Sin embargo, después de una hora de reacción el contenido fue el mismo para los ensayos a 60°C y 45°C, y solo ligeramente inferior para los ensayos a 32°C (Freedman, 1984).
- Entender los efectos de la mezcla en la cinética de la reacción de transesterificación es una herramienta valiosa para el escalado del proceso. Inicialmente los reactantes forman un sistema de dos líquidos inmiscibles, y la velocidad de la reacción es controlada por la difusión. Una vez inicia la reacción, debido al carácter emulsificante de los DG y MG, la mezcla reaccionante se transforma en un sistema cuasihomogéneo. A mayores tiempos de reacción, en donde la concentración de estos intermedios es baja, la mezcla se separa en dos fases: una fase rica en éster y otra rica en glicerol (Jordan, 2001; Srivastava, 2000). Ma, Clements y Hanna (Ma, 1999a), después de estudiar los efectos del mezclado, recomiendan un proceso continuo para la metanólisis del sebo con NaOH como catalizador. Una de las variables críticas de la operación es la velocidad de agitación, que de acuerdo con los estudios de Nouredini y Zhu (Nouredini, 1997), debe realizarse a números de Reynolds superiores a 10.000.

Catálisis de la reacción

De acuerdo con el tipo de catalizador, las reacciones para la producción de ésteres metálicos de ácidos grasos se clasifican como (Fukuda, 2001):

- Transesterificación con catálisis ácida
- Transesterificación con catálisis alcalina
- Transesterificación enzimática
- Transesterificación en condiciones supercríticas

Los catalizadores ácidos incluyen ácido sulfúrico, fosfórico, clorhídrico y orgánicos sulfonados. Aunque la catálisis ácida es mucho más lenta que la catálisis alcalina homogénea (Ma, 1999a; Freedman, 1984), es adecuada cuando se usan triglicéridos con altos contenidos de agua y ácidos grasos libres (FFA) (Fukuda, 2001).

La comparación entre los catalizadores metóxido de sodio y NaOH, mostró que para una relación alcoholaceite de 6:1, el metóxido al 0.5 % es tan efectivo como el NaOH al 1%. Sin embargo, cuando la relación es 3:1 el metóxido es notablemente superior, debido al efecto negativo del agua en el proceso, y cuyo origen es la disolución del hidróxido en metanol. Industrialmente no se utiliza metóxido de sodio, ya que el NaOH es más barato. Compa-

rado con el KOH, el NaOH es mejor catalizador, ya que por tener menor peso molecular se requiere menor cantidad para lograr el mismo efecto, la solubilidad de las sales sodio en FAME es menor que la de las sales de potasio, y su precio es menor (Cvengros, 1996).

Teniendo en la cuenta que los alcóxidos de metales tienen actividad catalítica si son solubles en metanol o se constituyen centros activos sobre la superficie de un catalizador heterogéneo, y con el objetivo de facilitar el proceso de separación y simplificar tecnológicamente el proceso, algunos investigadores estudiaron el uso de catalizadores heterogéneos: CaO, K₂CO₃, Na₂CO₃, Fe₂O₃, NaOMe, NaAlO₂, Cu, Sn, Pb, ZnO (Peterson, 1984); guanidinas soportadas en polímeros (Schuchardt, 1996); CaO, Mg, MgO, Ca, Ba(OH)₂ y Ca(CH₃O)₂ (Gryglewicz, 1999); NiSO₄ y SnCl₄ sobre ZnO, SiO₂ y Al₂O₃ (Urresta, 2000); CaCO₃ (Suppes, 2001); Zeolitas NaCsXa, Hidrotalcitas, MgO y Ba(OH)₂ (Leclercq, 2001).

Schuchardt y colaboradores (Schuchardt, 1996), estudiaron el uso de guanidinas sobre diferentes polímeros para la metanólisis del aceite de soya. Las guanidinas soportadas sobre polidivinilbencenoestireno tipo gel, presentaron actividad catalítica ligeramente inferior que los catalizadores homogéneos alcalinos, pero después de algún tiempo alcanzaron las mismas conversiones. Por ejemplo, la 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno (TBD), aun en un porcentaje tan bajo como 1% molar, produce más del 90% de FAME en una hora. Usando otras bases, bajo las mismas condiciones de reacción, el rendimiento a FAME fue inferior al 66% (Schuchardt, 1998).

Gryglewicz (Gryglewicz, 1999) estableció que: el Ba(OH)₂ es ligeramente menos activo que el NaOH, mientras que, en su orden, el Ca(CH₃O)₂ y el CaO muestran actividad catalítica media. El hidróxido de calcio y el óxido de magnesio no presentan actividad catalítica. Desafortunadamente la alta toxicidad del Ba(OH)₂ limita su uso como catalizador en la metanólisis de compuestos grasos. El principal inconveniente para usar metóxido de calcio puro como catalizador es su elevado precio, mientras que para el CaO, cuya actividad catalítica reside en el metóxido formado en la superficie, el aumento en los tiempos de reacción lo hace poco viable industrialmente.

Urresta y colaboradores (Urresta, 2000) concluyen que los sólidos que contienen níquel como catalizador presentan un mejor comportamiento que aquellos en los que se utiliza estaño, y la preparación de un sólido bimetalico favorece la transformación de aceite de palma en ésteres. Leclercq y colaboradores (Leclercq, 2001) concluyen que los resultados con zeolitas e hidrotalcitas están lejos de los que se obtienen con catalizadores homogéneos, y que el Ba(OH)₂ muestra buena actividad, disminuyendo los problemas operativos.

Abreu (Abreu, 2004) reporta el uso de complejos metal dipirona para la metanólisis de diferentes aceites brasileros, entre ellos el aceite de palma. Encontró que la actividad catalítica disminuye al aumentar la longitud de la cadena del alcohol y aumenta cuando los aceites son insaturados. Después de una hora de reacción, la productividad, definida como el porcentaje de FAME recuperado por unidad de masa de aceite cargada inicialmente, es del 16.2% para el aceite de palma.

Numerosas investigaciones (Fukuda, 2001) reportan el uso de enzimas, específicamente del tipo lipasas, para la producción de ésteres de metanol, etanol y butanol. Al igual que para los catalizadores alcalinos heterogéneos, el uso de enzimas supone la solución de los problemas que se presentan con los catalizadores alcalinos homogéneos: la dificultad para recuperar el glicerol, alta alcalinidad del producto y la interferencia del los FFA y el agua en la reacción. Las lipasas más utilizadas para la metanólisis de compuestos grasos son: *C. rugosa* (Linko, 1998), *M. miehei* (Nelson, 1996), *R. miehei* (Shieh, 2003), *P. fluorescens* (Iso, 2001), *C. antartica* (Shimada, 2002), *R. oryzae* (Lara, 2002), *Porcine pancreatic* (Hazarika, 2002), lipasa PS30 (Abigor, 2000), entre otras. Los tiempos de reacción para obtener rendimientos del 98% son mayores que los requeridos cuando se usan catalizadores alcalinos homogéneos, y por lo general superiores a 48 horas. En la Tabla 2 se presenta una comparación los procesos catalizados por bases y enzimas.

Tabla 2. Comparación entre los procesos de producción de FAME que usan catalizadores alcalinos y enzimas (Fukuda, 2001)

Característica	Catálisis alcalina	Catálisis enzimática
Temperatura de reacción (°C)	60-70	30-40
FFA se transforman en	Jabones	FAME
El agua en las materias primas	Interfiere en la reacción	No influye
Rendimiento de FAME	Normal	Alta
Recuperación de glicerol	Difícil	Fácil
Purificación de FAME	Lavados sucesivos	Ninguna
Costo del catalizador	Bajo	Alto

Saka y Kusdiana (Saka, 2001) estudiaron la transesterificación de aceite de cáñola utilizando metanol supercrítico. Demostraron que con un tiempo de contacto de 240 s, relación metanol:aceite de 42:1, temperatura de 350°C y presión de 35 MPa, es posible transformar el aceite en ésteres metílicos, con un rendimiento superior al que se obtiene cuando se utilizan catalizadores alcalinos homogéneos. La separación y purificación de los productos es simple, al igual que la recuperación de metanol, ya que no se utiliza catalizador. El consumo energético se reduce de 4.3 MJ/L en la transesterificación catalizada por bases, a 3.3 MJ/L⁵, ahorro que, unido a etapas de purificación y separación mucho más simples, puede significar reducción hasta del 20% en los costos de producción (Kusdiana, 2001).

Demirbas (Demirbas, 2002) investigó la transesterificación de seis aceites vegetales en condiciones supercríticas, y con temperaturas y presiones hasta 850 K y 100 MPa. respectivamente. Encontró que el aumento en la temperatura, en especial en condiciones supercríticas, conlleva a un incremento en la conversión, pero para obtener rendimientos similares a los encontrados con catalizadores homogéneos, es necesaria una relación de metanol a aceite de 41:1.

Cinética

Para diseñar un reactor es indispensable conocer la expresión matemática de la velocidad de la reacción. Freedman, Butterfield y Pryde (Freedman, 1986), estudiaron la cinética de la transesterificación del aceite de soya con metanol y butanol. Las reacciones de producción de ésteres metílicos tienen cinéticas de pseudo primer orden para los casos en los que se usa gran exceso de alcohol. Para relaciones de metanol a aceite de 6:1, la cinética que mejor describe la reacción es una combinación de segundo orden para las tres reacciones consecutivas, con una cinética de cuarto orden para una reacción paralela que produce FAME sin pasar por los productos intermedios (*shunt reaction scheme*). Para esta reacción se supone que algunas moléculas de triglicérido son atacadas por tres moléculas de metanol, lo que explica resultados experimentales en donde aparece una gran cantidad de FAME, sin el correspondiente incremento y disminución de la concentración de mono y diglicéridos. Los valores de la energía de activación de las reacciones están en el intervalo de 8 a 20 kcal/mol.

Boocock y colaboradores (Boocock, 1996) consideran que el modelo propuesto por Freedman no es adecuado y que no hay razones de peso que expliquen el ataque simultáneo de tres iones metóxido. Proponen una explicación alternativa basada en dos hechos: las dificultades asociadas a la transferencia de masa como consecuencia de la inmiscibilidad de las materias primas. La solubilidad del aceite en el metanol a 40°C y con agitación vigorosa es de tan solo 7.5 g/L, y, adicionalmente, se requiere tiempo para alcanzar la concentración de saturación. En las etapas iniciales de la metanólisis la concentración del aceite en el metanol puede ser inferior a la de saturación y el catalizador sólo se encuentra en el metanol, de tal forma que la velocidad de la reacción está limitada por la concentración del aceite en esa fase.

La ausencia del máximo que predice una cinética de segundo orden (incremento en la concentración de mono-

⁵ El consumo total de energía en el proceso que emplea catalizadores alcalinos homogéneos es de 17.9 MJ/L.

y diglicéridos, seguida por la disminución) no requiere la suposición del esquema propuesto por Freedman y colaboradores, y puede explicarse por la afinidad de los mono- y diglicéridos por el metanol, debido a la presencia de grupos hidróxilo libres, que hacen posible que permanezcan en la fase alcohólica y que reaccionen sin retornar a la fase rica en aceite.

Noureddini y Zhu (Noureddini, 1997) estudiaron la metanólisis del aceite de soya con soda como catalizador, evaluando el efecto de la intensidad de la agitación y la temperatura, manteniendo la relación metanol aceite y el porcentaje de catalizador constante. Observaron que las curvas de concentración de FAME y de glicerina en función del tiempo son sigmoides, y con base en los resultados experimentales demostraron que existe una etapa inicial controlada por la transferencia de masa, seguida por otra en donde los factores cinéticos controlan la reacción. Los resultados del estudio de la energía de activación sugieren que la reversibilidad de la reacción es un factor dominante.

El modelo propuesto por Noureddini y Zhu corresponde a un mecanismo de reacción de segundo orden, excluyendo la primera etapa de la reacción, debido a que es demasiado corto y se minimiza en las condiciones de agitación y temperatura utilizadas. Los resultados mostraron buen ajuste con los datos experimentales y permitieron concluir que es innecesario incorporar el esquema de reacciones paralelas propuestas por Freedman y colaboradores para describir la cinética de la reacción.

Chea y colaboradores (Chea, 1998) establecieron que la cinética de la transesterificación del aceite de palma con metanol se representa adecuadamente mediante una expresión de segundo orden con la siguiente forma general):

$$kt = \frac{1}{C_{BO} - 3C_{AO}} \ln \frac{C_B}{C_A} - \ln \frac{C_{BO}}{C_{AO}} \quad (1)$$

En donde C_A es la concentración de aceite, C_B es la concentración de metanol, C_{AO} es la concentración inicial de aceite, C_{BO} es la concentración inicial de metanol, k la constante cinética, que es función de la concentración del catalizador, y t es el tiempo. Los valores de la constante de equilibrio para la reacción a 64°C, usando NaOH como catalizador y relación metanol aceite de 15:1 son 1.9×10^{-2} , 4.5×10^{-2} y 9.9×10^{-2} L/(molxmin), para concentraciones de catalizador de 0.25, 0.50 y 0.50% en peso, respectivamente.

Darnoko y Cheryan (Darnoko, 2000a) concluyen que la velocidad de reacción de transesterificación de aceite de palma utilizando KOH como catalizador, se incrementa hasta alcanzar una temperatura de 60°C. A temperaturas superiores no se observa disminución en el tiempo requerido para alcanzar la máxima conversión. El modelo

que presenta un mejor ajuste con los datos experimentales es de pseudo segundo orden para los primeros minutos de la reacción, seguido por expresiones de primer orden y orden cero para tiempos mayores. Para probar la hipótesis desarrollaron un modelo basado en la cinética de la hidrólisis de triglicéridos. En las ecuaciones 2, 3 y 4 se muestran los resultados de la integración de los modelos de segundo orden para triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG).

$$k_{TG}t = \frac{1}{C_{TG}} - \frac{1}{C_{TGO}} \quad (2)$$

$$k_{DG}t = \frac{1}{C_{DG}} - \frac{1}{C_{DGO}} \quad (3)$$

$$k_{MG}t = \frac{1}{C_{MG}} - \frac{1}{C_{MGO}} \quad (4)$$

En donde k es la constante de velocidad, t es el tiempo de reacción, C_{TG} la concentración de triglicéridos, C_{TGO} la concentración inicial de triglicéridos, C_{DG} la concentración de diglicéridos, C_{DGO} la concentración inicial de diglicéridos, C_{MG} la concentración de monoglicéridos y C_{MGO} la concentración inicial de monoglicéridos. Los valores de k_{TG} , k_{DG} y k_{MG} a 60°C fueron 0.036, 0.070 y 0.141 (%pesoxmin)⁻¹, respectivamente. Los valores de la energía de activación para la transformación de TG a DG, DG a MG, y MG a FAME y glicerol, fueron 14.7, 14.2 y 6.4 kcal/mol, respectivamente.

Proceso de producción

A continuación se hace una descripción general de los procesos haciendo énfasis en los catalizados por bases (NaOH, KOH):

a) Adecuación de las materias primas

La adecuación de las materias primas se refiere básicamente a la disolución del catalizador en el alcohol y a la eliminación de la humedad y de la acidez libre en el aceite. La disolución del catalizador en el alcohol se realiza en tanques agitados provistos de medios de calefacción. En algunos procesos esta operación se realiza en mezcladores estáticos, lo que permite ahorrar espacio y energía. Debido a la influencia de la humedad y de los ácidos grasos libres sobre la reacción, estas dos variables requieren especial atención en las materias primas. Como se mencionó anteriormente, el agua puede incorporarse junto con las materias primas, o formarse durante la disolución del catalizador en el metanol o en la neutralización de los FFA. El tratamiento tradicional para eliminar los FFA en los aceites y grasas es la neutralización de los ácidos grasos libres con NaOH, seguida de la separación de los jabones y fosfolípidos por centrifugación. Posteriormente el aceite se lava con agua para retirar los jabo-

nes residuales, y finalmente se elimina la humedad por adsorción y/o secado al vacío.

Chea y colaboradores (Chea, 1998) proponen una primera etapa de esterificación de los FFA con metanol, utilizando un catalizador sólido de carácter ácido, en lugar del tradicional ácido sulfúrico. Jordan y Gutsche (Jordan, 2000) establecen que para la producción de FAME se requiere únicamente de la esterificación de los FFA utilizando como catalizador resinas de intercambio catiónico y de una etapa de recuperación del alcohol.

b) Transesterificación

La forma en que se realice la reacción divide los procesos de producción de FAME en procesos por lotes y continuos. En los procesos por lotes, generalmente, la reacción se realiza a presión atmosférica en tanques agitados provistos de los medios de calentamiento adecuados para alcanzar la temperatura de reacción. La reacción también puede realizarse a presiones superiores a la atmosférica, con el objetivo de aumentar la temperatura y facilitar el contacto entre el metanol y el compuesto graso, e incrementar la velocidad de reacción. Sin embargo, los procesos a bajas presiones y temperaturas inferiores a 100°C, tienen ventajas económicas sobre los procesos a altas presiones y temperaturas, ya que el consumo de energía y los costos fijos son menores, aunque se requiere de materias primas de alta calidad. Los procesos por lotes tienen las siguientes desventajas (Jordan, 1999):

- Si las conversiones requeridas son superiores al 99.5%, es necesario utilizar un gran exceso de metanol.
- Si se usa como catalizador una solución alcohólica de hidróxido de sodio, el consumo de catalizador es alto,
- Debido a la alta dosificación de catalizador, el contenido de sales en el glicerol es alta.

A medida que aumenta la escala de producción, los procesos continuos se convierten en una alternativa económica más adecuada (Jordan, 2001). Chea y colaboradores (Chea, 1998) proponen el uso de dos reactores agitados en serie, con una capacidad de 1 m³ cada uno. Con este esquema de reacción, encontraron que las condiciones óptimas para la transesterificación del aceite de palma eran: temperatura de 60°C, relación metanol-aceite de 6:1 y 0.35% de NaOH, con lo cual lograron conversiones del 85% y del 97% en el primero y segundo reactores, respectivamente. Al sistema de reacción se alimentan 500 kg/h de aceite de palma crudo, 113.3 kg/h de metanol, y se producen 475 kg/h de FAME y 65 kg/h de glicerol.

Darnoko y Cheryan (Darnoko, 2000b) proponen un sistema de transesterificación continuo compuesto por un reactor agitado y bombas para el suministro continuo de aceite y catalizador al reactor. Las condiciones de operación fueron: temperatura de 60°C, relación metanol-aceite de 6:1 y 1% de KOH, con lo cual el rendimiento a FAME se incrementó de 58.8% con un tiempo de residencia teóri-

co de 40 minutos, al 97.3% con un tiempo de residencia de 60 minutos.

La empresa alemana Henkel patentó un proceso continuo para la producción de ésteres grasos de alcoholes de bajo peso molecular, con temperaturas de hasta 100°C y presiones inferiores a los 10 bar, triglicéridos con contenido de FFA inferior al 1%, empleando un catalizador alcalino homogéneo. La reacción ocurre en dos reactores tubulares en donde el número de Reynolds es mayor a 2.300, aunque, para la mayoría de las aplicaciones se prefiere operar a números de Reynolds superiores a 10.000 (Assmann, 1996).

Los reactores tubulares tienen dos grandes ventajas: requieren baja inversión, y permiten la reducción de la cantidad de catalizador. Sin embargo, es necesario garantizar un número de Reynolds mínimo ya que en régimen laminar el metanol y el triglicérido fluyen en dos capas separadas y la resistencia a la transferencia de masa es tan alta que la velocidad de reacción disminuye y no se alcanzan las conversiones esperadas.

Para aumentar la conversión desplazando el equilibrio hacia los productos, antes del segundo reactor se ubica un separador bifásico que permite retirar la glicerina producida en el primero. Aunque la solución ideal para aumentar la conversión y reducir el exceso de metanol, es un sistema de reacción que permita retirar el glicerol formado tan pronto como se produce. El conocimiento actual en membranas, destilación o extracción, no ofrece ninguna tecnología capaz de separar selectivamente el glicerol de la mezcla reaccionante (Jordan, 2000).

Jordan y Gutsche (Jordan, 2000) proponen la producción continua de FAME en dos etapas de reacción, con una etapa de separación intermedia en un evaporador de película descendente, lo que permitiría el uso de un sistema de recuperación de energía multietapa, en donde los productos calientes se usan para precalentar las primeras etapas de la evaporación. Los vapores de metanol se alimentan en una columna de separación de metanol, en donde se separan del agua.

En la Tabla 3 se hace un resumen de las condiciones de operación en algunas de las tecnologías disponibles para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos.

c) Separación de los productos

La mezcla que sale del reactor contiene los ésteres metílicos, la glicerina, el metanol en exceso y el catalizador. La separación de los ésteres metílicos de la glicerina puede realizarse en presencia de metanol o sin ella, pero teniendo en cuenta las características reversibles de la reacción se recomienda la primera opción. Los ésteres metílicos y la glicerina son insolubles y se separan por diferencia de densidades con o sin la presencia de metanol (la densidad de los FAME es del orden de 875 kg/m³ y la de la glicerina de 1.200 kg/m³).

Tabla 3. Tecnologías disponibles para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos

Empresa o proceso	Tipo de reacción y condiciones de proceso				
	Reacción	P (atm)	T (°C)	Catalizador	Operación
Comprimos/ Vogel & Nott ¹	Metanólisis	1	Amb.	KOH	Lotes
Universidad de Idaho ¹	Metanólisis	1	Amb.	KOH	Lotes
Novamont/Techimont ¹	Metanólisis	1	>Amb.	Orgánico	Lotes
Canneman/Feld & Halm ¹	Metanólisis	1	60-70	NaOH	Continuo
Lurgi ¹	Metanólisis	1	60-70	Alcalino	Continuo
IFP/sofiproteal ¹	Metanólisis	1	50-130	Alcalino/ácido	Lotes
Gratech ¹	Metanólisis	3.5	95	No disponible	Continuo
Desmet ¹	Metanólisis	50	200	No alcalino	Continuo
PORIM ²	Metanólisis	1	<100	Ácido/alcalino	Continuo
Cammit/ Arbokem ¹	Hidrogenación	40-100		Co/Mo	Continuo
BIOX ³	Metanólisis	1	Amb.	Acido/alcalino	Continuo
MERO ⁴	Metanólisis	Atm.	70	NaOH	Lotes
Universidad de Kansas ¹	Metanólisis	50	200	Na ₂ CO ₃	Continuo
Henkel ⁵	Metanólisis	10	100	NaOH	Continuo
Stratco ⁶	Metanólisis	No disponible	No disponible	No disponible	Continuo
Sumitomo ⁷	Metanólisis	80	240	Sin catalizador	Continuo

1. MPOB, 2000; 2. Chea, 1998; 3. Boocock, 2001; 4. Cvengros, 1996; 5. Assmann, 1996; 6. www.stratco.com; 7. Moore, 2002.

d) Purificación de los ésteres metílicos

Cuando la separación de los ésteres y la glicerina se realiza en presencia del metanol, la fase liviana se somete a una etapa de destilación instantánea, en donde se recupera el metanol y se obtienen los ésteres con el catalizador y glicerina. Para eliminar los residuos de catalizador y reducir el contenido de cenizas en el producto final, pueden adicionarse pequeñas cantidades de ácido fosfórico al 80%, con lo cual los jabones de sodio se transforman en ácidos grasos y sales de fósforo. Una vez realizada esta neutralización, puede agregarse hidróxido de amonio al 25%, con el fin de neutralizar los FFA y el ácido fosfórico que no reaccionó (Cvengros, 1996).

Después de separar el metanol la fase éster aún contiene glicerina dispersa en pequeñas gotas. Debido al tamaño de estas gotas, muchos procesos industriales lavan con agua, etapa que genera una corriente residual con baja concentración de glicerina. Para obtener una corriente más rica en glicerina Aßmann propuso el uso de filtros para promover la coalescencia del glicerol (Jordan, 2001).

e) Neutralización de la glicerina

Al igual que la fase liviana, la fase pesada rica en glicerina se destila para recuperar el metanol. Para comercializar la glicerina es necesario neutralizar el catalizador con ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico.

Conclusiones

Las investigaciones sobre los procesos de producción de ésteres metílicos a partir de compuestos grasos tienden hacia la búsqueda de catalizadores insolubles en el alcohol que tengan la misma actividad de los tradicionales hidróxidos solubles, pero que reduzcan los problemas asociados a la formación de emulsiones estables que dificultan los procesos de separación, especialmente cuando se emplean aceites y grasas con altos contenidos de agua y FFA, variables que, además, tienen influencia negativa sobre la conversión. El uso de este tipo de aceites es deseable, ya que el alto costo de producción, como consecuencia del precio de las materias primas y el consumo energético en el proceso, es una de las principales desventajas del uso como combustible de los FAME. Los estudios sobre cinética de la metanólisis de diferentes aceites indican que tanto para las reacciones consecutivas, como para la reacción global, la cinética es de pseudo segundo orden para los primeros minutos, con energías de activación entre 8 y 20 kcal/mol.

Agradecimientos

Este trabajo hace parte del proyecto "Obtención de ésteres metílicos sulfonados a partir de aceite de palma", que cuenta con la financiación de Colciencias (Contrato RC 389) y la Universidad Nacional de Colombia (Programa Semilleros de Investigación Facultad de Ingeniería, División de Investigación, sede Bogotá).

Bibliografía

1. Abreu, F.; Lima, D.; Hamú, E.; Wolf, C.; Suarez, P., "Utilization of metal complexes as catalyst in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols", *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, Vol. 209, 2004, 29-33.
2. Abigor, R. D.; Uadis, P. O.; Foglia, T. A.; Haas, M. J.; Jones, K. C.; Oekpefa, E.; Obibuzor, J. U.; Bafor, M. E., "Lipase – catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils", *Biochemical Society Transactions*, Vol. 28, part 6, 979-981.
3. Assmann, G., *et al.*, "Continuous process for the production of lower alkyl esters", U. S. Patent 5,514,820, May, 1996.
4. Bailey, A., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol. 5, Edited by Hui, Y. H., John Wiley & Sons, USA, 1996.
5. Boocock, D.; Gavin, B., "Single Phase for Production of Fatty Acid Methyl Esters from Mixtures of Triglycerides and Fatty Acids", Patent WO0112581, February, 2001.
6. Boocock, D.; Konar, S.; Mao, V.; Sidi, H., "Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters", *Biomass and Bioenergy*, Vol. 11, N° 1, 1996, 43-50.
7. Cvangros, J.; Povazanec, F., "Production and treatment of rapeseed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines", *Bioresource Technology*, 55, 1996, 145-152.
8. Chea, K. Y.; Choo, Y. M.; Ma A. N.; Basiron, Y., "Production Technology of Palm Diesel, Proceedings of the 1998 PORIM International Biofuel and Lubricant Conference", PORIM, 207-226.
9. Darnoko, D.; Chryan, M., "Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor", *Journal Of American Oil Chemists Society*, Vol. 77, No.12, 2000a, 1263-1267.
10. Darnoko, D.; Chryan, M., "Continuous production of Palm Methyl Esters", *Journal Of American Oil Chemists Society*, Vol. 77, No. 12, 2000b, 1269-1272.
11. De Groot, W. H., *Sulphonation technology in the detergent industry*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991.
12. Demirbas, A., Biodiesel fuels from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management*, 43, 2002, 2349-2356.
13. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils", *Journal of American Oil Chemist Society*, Vol. 61, No. 10, 1984, 1638-1643.
14. Freedman, B.; Butterfield, R.; Pryde, E., "Transesterification Kinetics of Soybean", *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 63, No. 10, 1986, 1375-1380.
15. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., "Biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92, No. 5, 2001, 405-416.
16. Gryglewicz, S., "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalyst", *Bioresource Technology*, 70, 1999, 249-253.
17. Gunstone, F.; Hamilton, R., *Oleochemical Manufacture and Applications*, Sheffield Academic Press, Sheffield, 2001
18. Hazarika, S.; Goswami, P.; Dutta, N.; Hazarika, A., "Ethyl oleate synthesis by Porcine pancreatic lipase in organic solvents", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 85, 2002, 61-68.
19. Hovda, K., "Methyl Ester Sulfonation: Process Optimization", The Chemithon Corporation, 1993, en www.chemithon.com.
20. Iso, M.; Chen, B.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha, S., "Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 16, 2001, 53-58
21. Jordan, V.; Gutshe, B, *Reduction of waste production and energy consumption of fatty acid methyl esters, Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 115-121.
22. Jordan, V.; Gutshe, B, "Development of an environmental benign process for the production of fatty acid methyl esters", *Chemosphere*, Vol. 43, 2001, 99-105.
23. Lara, A.; Park, E., "Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleached earth", *Process Biochemistry*, Vol. 00, 2002, 1-6
24. Linko, Y.; Lämsä, M.; Wu, X.; Uosukainen, W.; Sappälä, J. y Linko, P., "Biodegradable products by lipase biocatalysis", *Journal of Biotechnology*, Vol. 66, 1998, 41-50.
25. Leclercq, E.; Finiels, A.M Moreau, C., "Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites an related solid catalyst", *Journal of American Oil Chemist Society*, Vol. 78, No. 11, 2001, 1161-1165.
26. Ma, F.; Hanna, M. A., "The effect of mixing on transesterification of beef tallow", *Bioresource Technology*, Vol. 69, 1999a, 289-293.
27. Ma, F.; Hanna, M. A., "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, Vol. 70, 1999b, 1-15.
28. Mesa, J., "El aceite de palma: la alternativa de los aceites y grasas" en *América Palmas*, Vol. 25, N° Especial, Tomol, 2004, 15-28.
29. MPOB, *Advances in Oil Palm Research*, Volume II, Malaysia, 2000.
30. Moore, S., "Sumitomo develops supercritical route to fatty acid methyl esters", *Chemical Week*, July 2002, New York.
31. Nelson, L.; Foglia, T.; Marmer, W., "Lipase catalyzed production of biodiesel", *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 73, 1996, 1191-1195.
32. Nouredini, H.; Zhu, D., "Kinetics of transesterification of soybean oil", *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 74, No. 11, 1997, 1457-1462.
33. Peterson, C.; Sacarra, W., "Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalyst", *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 61, No 11, 1984, 1593-1597-1462.
34. Renaud, P., "World Overview of Trends in Oleochemicals, World Oil conference", Baecelona, April, 2002.

35. Saka, S.; Kusdiana, D., "Biodiesel fuel from rapeseed oil prepared in supercritical methanol", *Fuel*, Vol. 80, 2001, 225-231.
36. Schuchardt, U.; Vargas, M.; Gelbard, G., "Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.109, 1996, 37-44.
37. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M., "Transesterification of Vegetable oils: a review", *Journal of Brazilian Chemist society*, Vol. 9, No. 1, 1998, 199-210.
38. Shie, C.; Liao, H.; Lee, C., "Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology", *Bioresource Technology*, Vol. 88, 2003, 103-106.
39. Shimada, Y.; Watanabe, Y.; Samukawa, T.; Sugihara, A.; Noda, H.; Fukuda, H.; Tominaga, Y., "Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase", *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 76, 1999, 789-793.
40. Srivastava, A.; Prasad, R., "Triglycerides-based diesel fuels", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Vol. 4, 2000, 111-133.
41. Suppes, G. J.; Bockinkel, K.; Botts, J. B.; Mason, M. H.; Heppert, J. A., "Biodiesel production using calcium carbonate and other heterogeneous catalyst", 5Th International Biomass Conference of the Americas, September 2001, Orlando, Fl.
42. Tamura, T.; Ohbu, K., "Future of methyl ester sulfonates, World Oleochemical Conference", Barcelona, April 14-17, 2002.
43. Urresta, J.; Ramírez, A.; Martínez, C.; Vargas, L., "Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de Sn y Ni", *Palmas*, Vol. 21, No. Especial, tomo 1, 2000, 381-385.

www.stratco.com