

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y EL PORCENTAJE DEL CATALIZADOR EN LA ETANÓLISIS DEL ACEITE DE PALMA

PALM OIL ETHANOLYSIS: TEMPERATURE AND CATALYST CONTENT INFLUENCE

*Paulo César Narváez Rincón**, *Francisco Sánchez Castellanos**, *Jesús Alfonso Torres**
y *Luisa Fernanda Ponce de León***

Recibido: 13/10/04 – Aceptado: 09/12/04

RESUMEN

En este artículo se presenta la influencia de la temperatura y el porcentaje de catalizador sobre la etanólisis del aceite de palma, y los resultados se comparan con los obtenidos para la metanólisis del mismo aceite. Se realizaron ensayos a 60, 70 y 75 °C, empleando como catalizador NaOH. Los porcentajes en peso de catalizador con respecto al aceite de palma fueron 0,20; 0,50 y 1,00. Los resultados muestran que incrementos en la temperatura y en el porcentaje de catalizador aumentan el rendimiento de la reacción. En comparación con la metanólisis, en la etanólisis se observó disminución en el rendimiento y en la selectividad.

Palabras clave: Etanólisis, transesterificación, aceite de palma, metanólisis.

ABSTRACT

In this work, temperature and catalyst percentage effects on palm oil ethanolysis

were studied, and results were compared with methanolysis of the same oil. Test were made at 60, 70 and 75 °C, with NaOH as catalyst. The catalyst weight percentages were 0.20, 0.50 and 1.00% respect the palm oil weight. Results show that temperature and catalyst percentage increments improve yield and selectivity. Against methanolysis, palm oil ethanolysis show yield and selectivity reduction.

Key words: Ethanolysis, palm oil, transesterification, methanolysis.

INTRODUCCIÓN

Los ésteres metílicos de ácidos grasos son oleoquímicos básicos producto de la reacción de las grasas y aceites vegetales con metanol, en presencia de un catalizador ácido, alcalino o una enzima. Los alcóxidos de metales alcalinos, metóxido de sodio, etóxido de sodio, propóxido de sodio y butóxido de sodio, son los catalizadores más efectivos para las reacciones de transesterificación; sin embargo, por su bajo

* Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
Correo electrónico: pcnarvazer@unal.edu.co

** Departamento de Farmacia, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

costo, el hidróxido de sodio e hidróxido de potasio se utilizan industrialmente (1).

Aunque los compuestos grasos pueden transesterificarse con diferentes alcoholes, la reacción más estudiada ha sido la de metanólisis, ya que el uso de los ésteres metílicos como oleoquímicos básicos en lugar de los ácidos grasos, gana cada vez más importancia, como consecuencia de las siguientes ventajas (2, 3):

- 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.

Freedman et al. (4) estudiaron el efecto de las variables de proceso que afectan la productividad y pureza de los ésteres butílicos y metílicos de aceite de algodón, girasol, maní y soya, y recomiendan las siguientes condiciones de reacción: temperatura 60 °C, relación molar alcohol-aceite 6:1¹, 1% de NaOH o 0.5% de metóxido de sodio como catalizador, materias primas anhidras y con un contenido de ácidos grasos libres en los compuestos grasos inferior al 0.5%.

Teniendo en cuenta que el etanol puede obtenerse por la fermentación de diferentes sustratos de origen vegetal, y que el uso como combustibles de ésteres etílicos de compuestos grasos es una alternativa que en un futuro puede eliminar la de-

pendencia de los combustibles fósiles, es importante estudiar la reacción de etanólisis de compuestos grasos, y el uso de ésteres etílicos en la producción de oleoquímicos derivados, como alcoholes grasos, aminas grasas, ésteres etílicos sulfonados, etc., y las alteraciones en las propiedades cuando se utilicen como aditivos en productos terminados.

En este artículo se presenta un estudio de la influencia de la temperatura y el porcentaje de catalizador sobre la etanólisis del aceite de palma, empleando hidróxido de sodio como catalizador. Adicionalmente, se hace una comparación entre la metanólisis y la etanólisis con el mismo aceite, en lo que respecta al rendimiento y la conversión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se utilizó aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado, grado comestible, proveniente de la empresa Palmali Ltda., Bogotá D. C., con una composición tal que su peso molecular promedio fue 846,1; etanol grado HPLC (Merck); hidróxido de sodio, grado analítico (Merck); estándares cromatográficos (Sigma Chemical Company): palmitato de etilo, oleato de etilo, 2-monopalmitato de glicerilo, dipalmitato de glicerilo (mezcla de isómeros), tripalmitato de glicerilo y trioleato de glicerilo; estándar interno: tricaprina (Fluka); agente sililante: N-Bistrimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) (Sigma).

1. Para el cálculo de la relación molar aceite-alcohol se utiliza peso molecular promedio del aceite, calculado a partir de su composición expresada como porcentaje en peso de ácidos grasos o ésteres metílicos. El peso molecular promedio del aceite de palma fue 846,1.

Condiciones de reacción

Con base en las condiciones óptimas reportadas en estudios de la metanólisis, etanólisis y butanólisis para diversos aceites (4, 5, 6), los experimentos se realizaron con una relación molar etanol a aceite de palma de 6:1. Las temperaturas estudiadas fueron 60, 70 y 75 °C (el punto de ebullición normal del etanol es 77 °C). Se estudió la influencia del porcentaje de catalizador, NaOH, en tres niveles: 0,20, 0,50 y 1,00% en peso con respecto al aceite (el porcentaje de catalizador óptimo para la metanólisis es del 1% (4), y desde el punto de vista del proceso es deseable reducir la cantidad de catalizador). Para todos los ensayos la velocidad de agitación se fijó en 400 rpm.

Equipo

Se utilizó un reactor de vidrio de fondo redondo de 50 mL, equipado con un puerto para toma de muestras, condensador de reflujo y un termómetro. El reactor se puso dentro de un baño de aceite mineral con un controlador capaz de mantener la temperatura en el intervalo de ± 1 °C con respecto al punto de consigna (*set point*). Para generar área de contacto entre las dos fases reaccionantes se empleó un sistema de agitación magnética.

Procedimiento

Se pesaron 15 g de aceite de palma y 5,2 g de solución de hidróxido de sodio en etanol a la concentración adecuada para cada porcentaje de catalizador estudiado. Todas las reacciones se realizaron en atmósfera de argón. El aceite de palma se cargó al reactor, y a temperatura ambiente se

dejó fluir argón durante 2 min para evacuar el aire presente en el reactor y en el condensador. Durante la etapa de calentamiento y el desarrollo de la reacción se mantuvo una leve presión positiva del argón. Una vez que el aceite alcanzó la temperatura de reacción, se adicionó el etanol, y se empezó a contabilizar el tiempo de reacción.

Análisis de las muestras

Las muestras se sililaron a temperatura ambiente adicionando BSTFA como agente sililante y piridina como catalizador, de acuerdo con el procedimiento IUPAC (7). Después de la derivatización, las muestras se almacenaron a -17 °C.

Para los análisis se empleó en un cromatógrafo de gases Fisons 8000 equipado con un detector FID, inyector on column, precolumna de sílica fundida (0,3 m x 0,53 mm) y una columna capilar Supelco SGE HT-5 (aluminium clad, 12 m x 0,53 mm x 0,15 μ m). El programa de temperaturas fue: estabilización por 1 min a 120 °C, calentamiento hasta 360 °C a una velocidad de 10 °C/minuto, estabilización a 360 °C por 25 min. La temperatura del puerto de inyección fue 60 °C y la del detector fue 450 °C. Como estándar interno se empleó tricaprina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Etanólisis del aceite de palma

En la Figura 1 se presenta el cambio en la concentración (porcentaje en peso base libre de etanol y glicerina), de los reaccionantes y productos en función del tiempo, para los ensayos realizados a 70 °C y empleando 0,5% de catalizador.

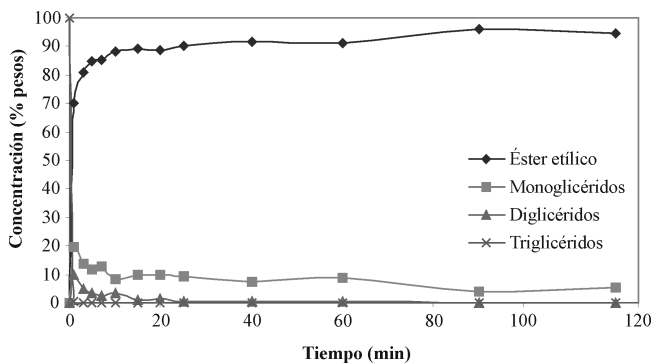


Figura 1. Productos de la reacción de etanolólisis del aceite de palma. Relación molar etanol/aceite de 6:1, catalizador 0,5% NaOH, temperatura 50 °C.

En ella puede observarse que en los primeros 3 min de reacción, la totalidad de aceite de palma se transforma en ésteres etílicos, monoglicéridos y diglicéridos. Este comportamiento es similar para los ensayos realizados a 60 y 75 °C. Después de 90 minutos de reacción se alcanza la máxima concentración de producto.

En la Figura 2 puede observarse el efecto de la temperatura sobre el rendimiento a ésteres etílicos, definido como la relación entre la masa de ésteres etílicos presentes en la mezcla reaccionante y la masa que habría si todo el aceite se transformara en el producto.

En los primeros 30 minutos de reacción, el incremento en la temperatura tiene un efecto positivo sobre el rendimiento a ésteres etílicos, aunque para este tiempo no hay diferencia entre los resultados a 70 y 75 °C. Después de 60 min el rendimiento es del 90% para las tres reacciones, mientras que a los 120 min es del 95%.

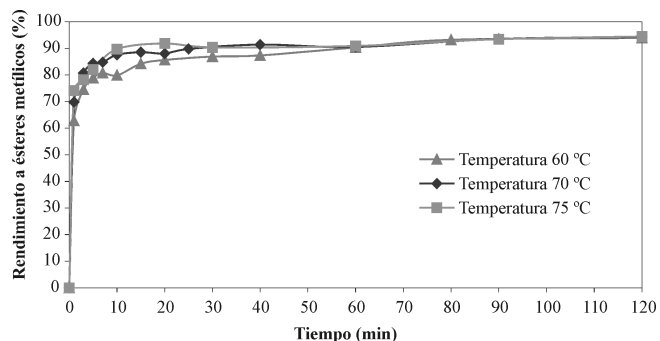


Figura 2. Efecto de la temperatura sobre la reacción de etanolólisis del aceite de palma, relación molar etanol/aceite de 6:1, porcentaje de catalizador 0,5% NaOH.

Este comportamiento es similar al encontrado por Freedman para la transesterificación del aceite de soja en el intervalo de 32 a 60 °C (4).

Con respecto a la selectividad, el incremento en la temperatura parece tener un efecto negativo. Para las reacciones a 60 y 70 °C, después de 120 minutos el porcentaje en peso de monoglicéridos

es 5, mientras que a 75 °C es de 7%. Un comportamiento similar se observó transcurridos 60 minutos, pero en este caso aún se encontraban diglicéridos en la mezcla reaccionante.

El efecto del porcentaje de catalizador sobre la reacción puede apreciarse en la Figura 3 que corresponde a los ensayos realizados con NaOH como catalizador en tres niveles: 0,20; 0,50 y 1% en peso con respecto al aceite de palma, temperatura de 70 °C y relación molar etanol/aceite de 6:1. El rendimiento máximo a ésteres etílicos aumenta al incremen-

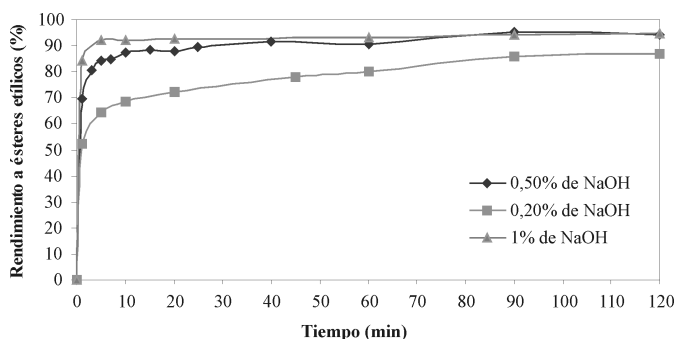


Figura 3. Efecto del porcentaje de catalizador en la reacción de etanólisis del aceite de palma, rendimiento a ésteres etílico relación molar etanol/aceite 6:1, temperatura 70 °C.

tar el porcentaje de catalizador. En los primeros 60 minutos de reacción, la diferencia para los ensayos con 0,50 y 1% de catalizador es tan sólo del 2%, y después de 120 min, las dos reacciones alcanzan un rendimiento del 95%. Para los ensayos con 0,50 y 0,20% de catalizador, la diferencia se mantiene aún después de 120 min de reacción. Así, a los 60 min, el rendimiento fue del 90 y del 79% respectivamente, y a los 120 min fue del 95 y 86% respectivamente.

En la Figura 4 se muestra el efecto del porcentaje de catalizador sobre el rendimiento a monoglicéridos. De acuerdo con el rendimiento a ésteres etílicos, era de esperarse que al disminuir el porcentaje de catalizador, se incrementara el rendimiento a mono y diglicéridos. Después 60 min de reacción, no hay

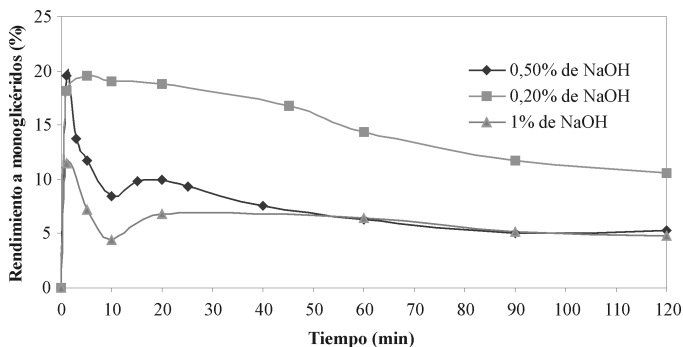


Figura 4. Efecto del porcentaje de catalizador en la reacción de etanólisis del aceite de palma, rendimiento a monoglicéridos, relación molar etanol/aceite 6:1, temperatura 70 °C.

presencia de diglicéridos en la mezcla reaccionante para los ensayos con 0,50 y 1% de NaOH, mientras que para la reacción con 0,20% de catalizador, el rendimiento es del 10%. A los 120 min, el rendimiento a monoglicéridos es 5% para las reacciones con 0,50 y 1% de catalizador, y 12% para la reacción con 0,20%.

En conclusión, el porcentaje de catalizador tiene una marcada influencia sobre el rendimiento y la selectividad de la reacción, especialmente cuando este porcentaje es inferior al 0,50% con respecto al peso de aceite de palma.

Comparación con la metanólisis

Al comparar la etanólisis y metanólisis del aceite de palma, con base en los ensayos realizados a 60 °C, 0,50% de catali-

zador y relación molar alcohol a aceite de 6:1, la Figura 5 muestra el rendimiento a ésteres metílicos y etílicos, en donde puede observarse que el efecto del incremento en la longitud de la cadena del alcohol es negativo sobre el rendimiento a éteres etílicos. Después de 60 min de reacción, el rendimiento en la metanólisis es 6% mayor que en la etanólisis, diferencia que se reduce al 2% luego de 120 min.

En la Figura 6 puede observarse que en la etanólisis del aceite de palma, la concentración de monoglicéridos y diglicéridos en la mezcla reaccionante es mayor que en la metanólisis, lo que significa una disminución en la selectividad. Esta diferencia es más importante en las primeras etapas de la reacción, y mayor para los monoglicéridos.

CONCLUSIONES

En el intervalo estudiado el efecto de la temperatura sobre el rendimiento a ésteres etílicos es importante sólo en las primeras etapas de la reacción, y después de 120 min de reacción el rendimiento para las tres temperaturas es del 95%. De los 60 a los 120 min de reacción, el incremento en el rendimiento es del 90 al 95%. El efecto del porcentaje de catalizador es más importante, en especial para porcentajes inferiores al 0,50% con respecto al peso del aceite de palma, observándose

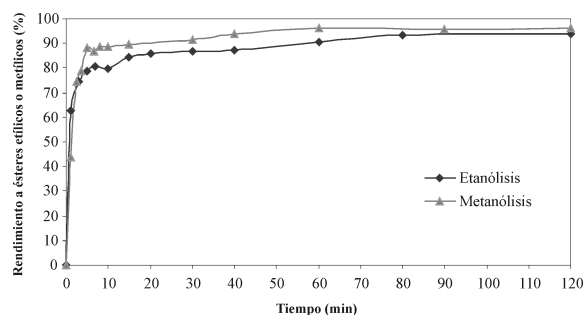


Figura 5. Comparación del rendimiento a ésteres etílicos y metílicos para la etanólisis y metanólisis del aceite de palma, temperatura 60 °C, relación molar alcohol/aceite 6:1, porcentaje de catalizador 0,5% NaOH.

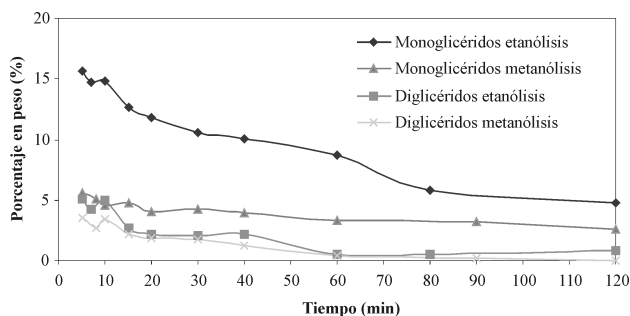


Figura 6. Comparación porcentaje en peso de mono y diglicéridos para la etanólisis y metanólisis del aceite de palma, temperatura 60 °C, relación molar alcohol/aceite 6:1, porcentaje de catalizador 0,5% NaOH.

una disminución en el rendimiento a ésteres etílicos del 95 al 86%, al disminuir el porcentaje de catalizador del 0,50 al 0,20% en peso con respecto al aceite de palma. La selectividad de la reacción se incrementa con el aumento en la temperatura y en el porcentaje de catalizador. En comparación con la metanólisis, el rendimiento y la selectividad de la etanólisis del aceite de palma son menores.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo hace parte del proyecto Obtención de ésteres metílicos sulfonados derivados del 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), y se desarrolló en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia, y en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92** (5): 405-416.
2. MPOB. (2000). Advances in Oil Palm Research, Volume II, Malaysia.
3. Bailey, A. (1996). Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volume 5, Hui, Y. H. (ed.). John Wiley & Sons: USA.
4. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, **61**, (10): 1638-1643.
5. Freedman, B.; Butterfield, R.; Pryde, E. (1986). Transesterification kinetics of soybean. *Journal of American Oil Chemists Society*, **63** (10): 1375-1380.
6. Darnoko, D.; Cheryan, M. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **77** (12): 1263-1267.
7. Standards Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates, 7th edition.