

EVALUACIÓN DEL MnO COMO CATALIZADOR HETEROGÉNEO EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACION DE ACEITE CRUDO DE PALMA

Evaluation of MnO as a heterogeneous catalyst in the palma raw oil transesterification reaction

Mora Vergara, Iván Darío¹, Pacheco Valderrama, Mónica María²

Recibido: 30 de Octubre de 2016
Aceptado: 03 de Diciembre de 2016

Resumen

El óxido de manganeso (II) ha despertado el interés de la comunidad científica debido a su capacidad para catalizar los procesos de producción de biocombustibles a partir de aceites vegetales. En esta investigación se estudió el comportamiento del MnO en las reacciones transesterificación de los triglicéridos y esterificación directa de los ácidos grasos presentes en el aceite crudo de palma, utilizando diferentes cantidades de alcohol y una etapa de activación. Las reacciones se realizaron en un reactor batch con sistema de calentamiento y condensación, control de temperatura y toma de muestra. Los productos fueron caracterizados por cromatografía de gases de acuerdo con las condiciones reportadas en la norma EN 14103, utilizando un Hewlett-Packard 5880 con un detector de ionización de llama (FID), y por titulación ácido-base con NaOH. Se determinó que el MnO es activo para realizar transesterificación de triglicéridos y esterificación directa de ácidos grasos, y que existe una relación directa entre la producción de metilésteres y el contenido de alcohol.

Palabras clave: Biodiesel, catálisis heterogénea, triglicéridos, ácidos grasos, metilésteres, óxidos de metales de transición

¹ Magíster en Ingeniería Química, Ingeniero Químico, Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander-UIS

² Magíster en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Ingeniera de Alimentos, Grupo de Investigación en Innovación, Desarrollo Tecnológico y Competitividad en Sistemas de Producción Agroindustrial-GIADAI, Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ

Abstract

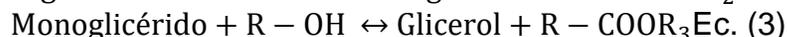
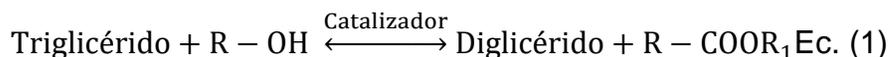
Manganese (II) oxide has aroused the interest of the scientific community because of its ability to catalyze the production processes of biofuels from vegetable oils. In this research the behavior of MnO in both the triglyceride transesterification reactions and the direct esterification of fatty acids in crude oil palm were studied using different amounts of alcohol and an activation step. The reactions were carried out in a batch reactor with heating and condensation system, temperature control and sampling. The products were characterized by gas chromatography according to the conditions reported in EN 14103, using Hewlett-Packard 5880 with a flame ionization detector (FID), and by acid-base titration with NaOH. It was determined that MnO is active for transesterification of triglycerides and direct esterification of fatty acids, and that there is a direct relationship between the production of methyl esters and the alcohol content.

Key words: Biodiesel, heterogeneous catalysis, triglycerides, fatty acids, methyl esters, transition metal oxides

Introducción

En la actualidad, el fuerte incremento de la legislación ambiental a nivel mundial debido a los problemas causados por la quema de combustibles fósiles, tales como el calentamiento global y la disminución de las reservas de petróleo, han generado un interés global por el desarrollo de combustibles alternativos que sean renovables, biodegradables y sostenibles (Barnwal y Sharma, 2005). En este sentido, entre los biocombustibles que se conocen, el biodiesel es considerado como un potencial candidato para sustituir el diésel, ya que el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera no se incrementa al quemarlo lo que minimiza el efecto invernadero, además de reducir las emisiones de material particulado, hidrocarburos y dióxido de azufre (Wang et al., 2006).

Dentro de las tecnologías estudiadas para la producción del biodiesel se encuentran la microemulsión, pirólisis y transesterificación, siendo esta última la metodología más usada industrialmente (Brennan y Owende, 2010 y Demirbas, 2011). La transesterificación o alcoholisis es la reacción catalizada entre una fuente de triglicéridos como grasas o aceites vegetales o animales y un alcohol (R-OH), que da lugar a la formación de alquilésteres (R-COOR_x) y glicerol, tal como se muestra en las ecuaciones 1-3 (Santos et al., 2009 y Bharathiraja, et al., 2014). Cuando la reacción de transesterificación se realiza de manera incompleta se pueden obtener como productos mono, di y triglicéridos, así como alcohol residual.



En Colombia, los procesos de transesterificación han sido realizados tradicionalmente con catalizadores homogéneos como NaOH y KOH debido a que se alcanzan altos rendimientos de reacción (97 %). No obstante, el uso de especies básicas solubles puede ocasionar reacciones indeseables como la saponificación de los ácidos grasos libres y/o polimerización de compuestos como carotenos, tocoferoles y tocotrienoles (presentes también en las grasas o aceites), que dificultan la separación de los metilésteres (biodiesel) y el glicerol (Demirbas et al., 2003). Frente a esto, la transesterificación heterogénea nace como una alternativa prometedora, ya que evita la formación de subproductos indeseables y posibilita el reuso del catalizador (Semwal et al., 2011). Preferentemente, se ha utilizado CaO como catalizador debido a su carácter básico y altos rendimientos de transesterificación. No obstante, este catalizador tiene una actividad limitada en presencia de ácidos grasos, los cuales a diferencia de los triglicéridos, necesitan sitios ácidos para convertirse en alquilésteres por medio de una ruta de esterificación directa, tal como se muestra en la Ec. (4).



Con el ánimo de buscar alternativas para catalizar reacciones de producción de biodiesel aún en presencia de ácidos grasos, por una ruta heterogénea, diferentes investigadores (Kim et al., 2004 y Cannilla et al., 2012) han sugerido el uso de materiales que puedan catalizar tanto la transesterificación como la esterificación directa. Los óxidos de metales de transición son los principales candidatos para cumplir este rol, debido a que presentan sitios básicos y ácidos (Shumaker et al., 2008). De acuerdo con Gombotz et al., (2012), el MnO es capaz de cumplir esta doble función debido a su distribución de cargas superficiales, su capacidad de formar óxidos con varios estados de oxidación y su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina.

Por otra parte, debido a que la reacción de transesterificación heterogénea inicia con la adsorción del metanol en la superficie del catalizador, Castellar y colaboradores (2014) sugieren que estos óxidos sean tratados con alcohol previo a las reacciones, con el fin de promover la formación de sitios metoxi, los cuales están implicados en la transformación del triglicérido.

Con el fin de incrementar el conocimiento relacionado con el desempeño de los metales de transición en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceites ricos en ácidos grasos, el interés principal de esta investigación es el análisis del comportamiento del catalizador (MnO) en las reacciones de transesterificación de triglicéridos y esterificación directa de ácidos grasos al usar un aceite no refinado, diferentes contenidos de alcohol y una etapa de activación del catalizador.

Metodología

Los reactivos utilizados en las reacciones químicas fueron: aceite crudo de palma proveído por la empresa Indupalma S.A, ubicada en San Alberto, Cesar; alcohol metílico (CH₃OH para análisis, Merck, pureza de 99.8%) y óxido de manganeso II

(MnO, Sigma-Aldrich, pureza de 99,99 %). Los solventes utilizados fueron: n-heptano (CH₃(CH₂)₅CH₃, Merck, pureza de 99.5 %) y etanol (C₂H₅OH, Merck, pureza de 99.5 %). Los agentes titulantes y valorantes utilizados fueron fenolftaleína (Merck), hidróxido de sodio (NaOH, grado analítico, Merck, pureza de 85%) y ácido clorhídrico (HCl, Merck, pureza de 75%).

Pruebas catalíticas

Sistema de reacción El sistema de reacción constó de un balón de tres bocas con esmeril hecho en vidrio resistente a alta temperatura y con capacidad de 500 mL, sistema de condensación mediante recirculación de agua a T < 20 °C, sistema para toma de muestra, acople para medición de temperatura y un equipo de agitación/calentamiento (Thermolyne, modelo SP 131325).

Reacciones de transesterificación sin activación del catalizador El balón de tres bocas se cargó con aceite crudo de palma, metanol y MnO a temperatura ambiente. Posteriormente, la temperatura y agitación se ajustaron a 60 °C y 420 rpm, respectivamente. Al alcanzar estas condiciones se dio inicio a la reacción (tiempo cero). La reacción duró 2 horas y en este periodo se mantuvo constante la agitación y temperatura. Al finalizar la reacción, el producto se secó en horno (Mettler) a 90 °C hasta no observar variación en su peso. Previamente a cada reacción, el aceite crudo de palma se filtró a 60 °C utilizando un papel filtro (Munktell, tamaño de poro de 2 micrometros), y el catalizador fue macerado, tamizado (malla Mesh 75), y secado en horno a 110 °C.

Reacciones de transesterificación con activación del catalizador El balón de tres bocas se cargó con metanol y MnO a temperatura ambiente y se ajustaron la temperatura y velocidad de agitación a 60 °C y 420 rpm, respectivamente. Al alcanzar estas condiciones se dio inicio a la etapa de activación, la cual duró 1 hora. Posterior a este periodo, se adicionó aceite de palma y se dio inicio a la etapa de reacción (tiempo cero), la cual duró 2 h. El tratamiento de los reactivos y del producto se realizó como se explica en la sección anterior.

Caracterizaciones

Contenido de Metilésteres de Ácidos Grasos (FAMES) El contenido de FAMES se determinó por cromatografía de gases utilizando un equipo Hewlett-Packard 5880 con un detector de ionización de llama (FID), bajo las condiciones descritas en la norma EN 14103. Se utilizó una columna capilar Agilent select Biodiesel (0,32 mm x 30 m, 0,25 µm), volumen de inyección de 1 µL, inyector split a presión constante y temperaturas del horno y del detector de 210 °C y 250 °C, respectivamente. Se usó helio como gas de arrastre a una presión constante de 12 psi.

Para realizar este análisis la muestra del producto de cada reacción fue disuelta en n-heptano al 5% en peso y agitada hasta homogenizar. Posteriormente la mezcla fue inyectada al cromatógrafo. El contenido de FAMES en el producto de reacción se calculó de acuerdo con la Ec. (5).

$$\text{Contenido de FAMES} = \frac{A_{\text{FAMES}}}{A_{\text{n-heptano}}} \frac{m_{\text{n-heptano}}}{m_{\text{muestra}}} \times 100 \text{Ec. (5)}$$

Donde A_{FAMES} y $A_{\text{n-heptano}}$ corresponden a las áreas de los picos de cromatografía asociados a FAMES presentes en el producto de reacción y a n-heptano, $m_{\text{n-heptano}}$ y m_{muestra} corresponden a las masas de n-heptano y de la muestra del producto de reacción utilizadas para preparar la solución de inyección al cromatógrafo.

Acidez Este parámetro se determinó en términos de ácido palmítico (g ácido/100 g de aceite) acorde a la norma NTC 218, mediante valoración ácido-base por el método etanol caliente usando indicador. Para esto, 5 g de aceite, 25 mL de etanol y 5 gotas de fenoltaleina (1 % en peso) fueron mezclados hasta homogenizar y titulados con una solución de NaOH 0,1 mol/L.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados del balance de masa de las reacciones de transesterificación de aceite de palma crudo utilizando MnO. Se observa que la masa durante la reacción disminuyó levemente (< 5 %), mientras que en el secado hubo una disminución cercana al 45 %; estas variaciones se deben principalmente a la evaporación del alcohol debido a que las temperaturas utilizadas son cercanas o superiores al punto de ebullición del metanol. Por otra parte, se observa que la relación masa del producto después del secado/masa de aceite incrementa al aumentar la relación alcohol:aceite. Este resultado indica una proporcionalidad entre el contenido de metanol y el rendimiento de la reacción.

Tabla 1. Balance de masa de las reacciones de transesterificación utilizando MnO con distintas relaciones másicas alcohol:aceite (3 a 1:1).

Reacción	Masa reactivos (g)				Masa producto (g)		Pérdida de masa (%)
	Aceite	Metanol	MnO	Total	Antes de secado	Después de secado	
MnO(1:1)	30,01	30,03	2,71	62,75	59,72	32,62	3,84
MnO(2:1)	20,05	40,05	1,81	61,91	60,35	23,23	2,5
MnO(3:1)	15,06	45,17	1,35	61,58	58,92	19,41	4,31

En la Tabla 2 se presentan los resultados del balance de masa de las reacciones de transesterificación de aceite de palma crudo utilizando MnO activado con metanol. Tal como los resultados presentados en la Tabla 2, se observan pérdidas similares de masa durante la reacción y una relación entre la masa de los productos después del secado y la masa de aceite inicial. Al comparar los resultados de las

Tablas 2 y 3, se observa que la masa de los productos después del secado de las reacciones con MnO sin activar son ligeramente superiores (entre 1 y 3 g) que las reacciones con MnO activado. Estos resultados indican que posiblemente reaccionó mayor cantidad de alcohol en las reacciones sin activación.

Tabla 2. Balance de masa de las reacciones de transesterificación utilizando catalizador activado (MnO/OH) con distintas relaciones másicas alcohol:aceite (3 a 1:1).

Reacción	Masa reactivos (g)				Masa productos (g)		Pérdida de masa (%)
	Aceite	Metanol	MnO	Total	Antes de secado	Después de secado	
MnO/OH(1:1)	30,18	30,12	2,7	63,00	60,62	31,03	2,75
MnO/OH(2:1)	20,3	40,08	1,8	62,18	59,23	21,22	4,74
MnO/OH(3:1)	15,02	45,11	1,36	61,49	59,41	17,01	3,38

En la Figura 1 se presentan los resultados del análisis por cromatografía de los productos de reacción después del secado utilizando catalizador sin activar en función de la relación másica alcohol:aceite. En general se observa la presencia de 4 picos: el primero, de mayor intensidad, con un tiempo de retención cercano a los 1,5 min, corresponde al solvente (n-heptano); los demás picos con tiempo de retención cercano a 2 min, de acuerdo con la norma EN 14103 están asociados a FAMES. Estos resultados indican que en todas las reacciones con MnO sin activar hubo transesterificación del aceite de palma. Adicionalmente, se observa que al aumentar la relación másica alcohol:aceite incrementa el área de los picos asociados a FAMES; esto también fue observado por Nasreen y colaboradores (2015). De acuerdo con lo reportado en por Rincón y Martínez (2009), el aceite de palma de la región de Santander y el corredor del magdalena medio es rico en los ácidos palmítico, oleico y linoleico, por lo tanto, los picos observados en la Figura 1 pueden corresponder a metilésteres de ácidos palmítico, oleico y linoleico.

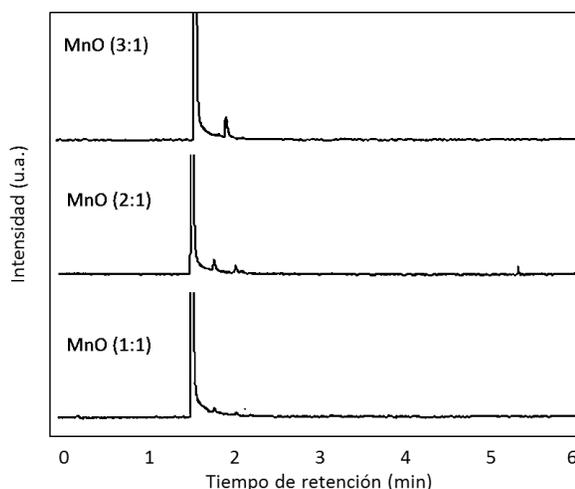


Figura 1. Resultados del análisis por cromatografía de los productos de las reacciones de transesterificación utilizando MnO con distintas relaciones másicas alcohol:aceite (3 a 1:1).

En la Figura 2 se presentan los resultados del análisis por cromatografía de los productos de reacción después del secado utilizando catalizador activado con metanol en función de la relación másica alcohol:aceite. En general se observa la presencia del pico asociado al solvente n-heptano y una pequeña señal de FAMES en el cromatograma de la reacción MnO/OH(3:1); en las demás reacciones no se observa esta señal. Al comparar los resultados de las Figuras 3 y 4 se observa que la activación del catalizador tiene una influencia negativa sobre la aparición de FAMES en los productos de reacción. Esta variación pudo ser provocada debido a que la adsorción del alcohol durante la etapa de activación promovió el taponamiento de los sitios activos de adsorción de los triglicéridos o ácidos grasos.

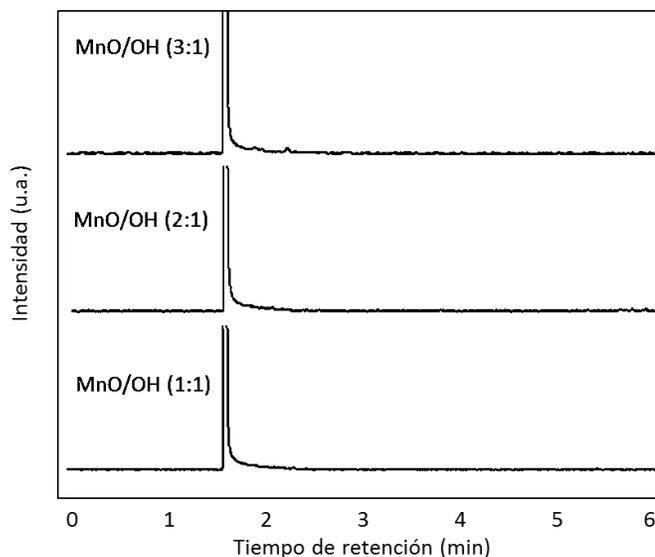


Figura 2. Resultados del análisis por cromatografía de los productos de las reacciones de transesterificación utilizando catalizador activado (MnO/OH) con distintas relaciones másicas alcohol:aceite (3 a 1:1).

En la figura 3 se presenta el rendimiento de las reacciones de transesterificación. Se observa una clara diferencia entre los rendimientos de las reacciones con catalizador activado y sin activar. Así mismo, se observa una relación directa entre la relación másica alcohol:aceite y el rendimiento de la reacción, donde la reacción con catalizador sin activar y relación 3:1 fue la que presentó mayor rendimiento y fue significativamente superior a las demás. Lo anterior es coherente con lo observado en los resultados del balance de masa. De acuerdo con esto, se puede inferir que existe una clara dependencia entre el contenido de alcohol (exceso) y el rendimiento de la reacción que puede ser debida a que se inhiben impedimentos estéricos, aumentando la difusión de las moléculas del aceite y del alcohol al interior del catalizador. Al aumentar la difusión se incrementa la adsorción y en efecto, el rendimiento de la reacción.



Figura 3. Rendimiento de las reacciones de transesterificación de aceite de palma utilizando catalizador activado (MnO/OH) y sin activar (MnO) en función de la relación másica alcohol:aceite.

En la Figura 4 se muestran los resultados del índice de acidez de las muestras de los productos de las reacciones de transesterificación. Se observa que en los catalizadores sin activar (MnO) el índice de acidez disminuye un 35 % aproximadamente frente al aceite crudo, mientras que en los catalizadores activados la variación es inferior al 10 %. Así mismo, tanto para las reacciones con catalizador activado y sin activar se observa que el incremento en la relación alcohol:aceite no provoca modificaciones considerables en el índice de acidez. Estos resultados indican que el MnO promovió la reacción de esterificación directa de ácidos grasos. Sin embargo, la activación del MnO (MnO/OH) inhibió esta capacidad.

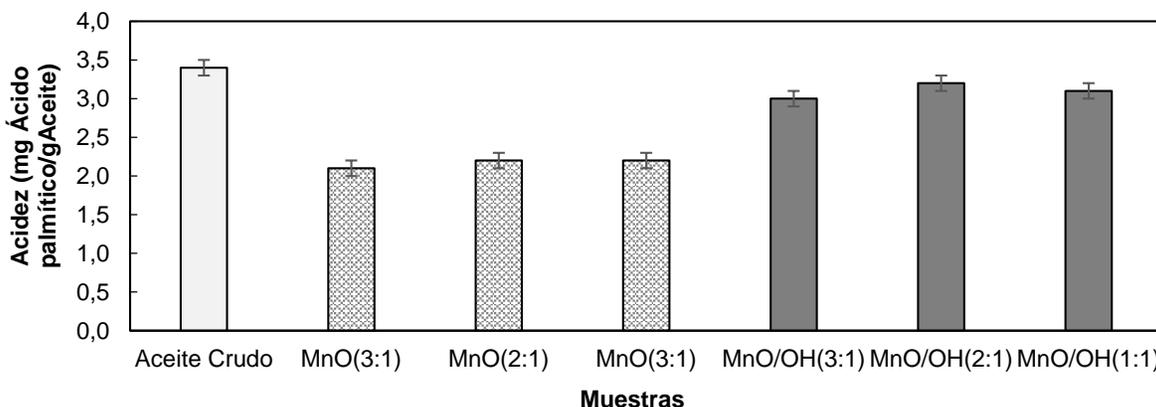


Figura 4. Índice de acidez de las muestras de aceite y productos de las reacciones de transesterificación utilizando catalizador activado (MnO/OH) y sin activar (MnO) a diferentes relaciones másicas alcohol:aceite (3:1, 2:1 y 1:1).

Conclusión

El MnO tiene actividad para la producción de metilésteres a partir de aceite crudo de palma debido a que es activo para la transesterificación de triglicéridos y la esterificación directa de ácidos grasos. No obstante, la activación metanólica del

catalizador disminuye su actividad. En este proceso, existe una relación directa entre la producción de metilésteres y la relación másica alcohol:aceite en el intervalo entre 1:1 y 3:1; el exceso del solvente juega un rol importante especialmente en la inhibición de las limitaciones difusionales externas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los estudiantes Sandra Viviana Rangel, Sharon Lorena Plata y Fermín Eladio Acevedo por sus aportes en la fase experimental del trabajo.

Bibliografía

Barnwal, B., Sharma, M. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renew Sustain Energy Rev.* 9:363-378.

Wang, Y., Al-Shemmeri, T., Eames, P., McMullan, J., Hewitt, N., Huang, Y, Rezvani, S. (2006). An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil”, *Appl Thermal Eng.* 26:1684–1691.

Brennan, L., Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14:557–577.

Demirbas, A., Demirbas, M. (2011). Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Convers. Manage.* 52(1):163–170.

Santos, F., Rodrigues, S., Fernandes, F. (2009). Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Process. Technol.* 90(2):312–316.

Bharathiraja, B., Chakravarthy, M., Ranjith R., Yuvaraj, D., Jayamuthunagai J., Praveen, R., Palani, S. (2014). Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 38:368–382.

Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management.* 44:2093–2109.

Semwal, S, Arora A, Badoni R, Tuli D. (2011). Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology.* 102(3):2151–2161.

Kim, H.-J., Kang, B.-O., Kim, M.-J., Park, Y.-M., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Lee, K.-Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*. 93–95:315–320.

Cannilla, C., Bonura, G., Arena F. (2012). How surface and textural properties affect the behaviour of Mn-based catalysts during transesterification reaction to produce biodiesel. *Catalysis Today*. 195:32–43.

Shumaker, J., Crofcheck, C., Tackett, S., Santillan-Jimenez, E., Morgan, T., Jib, Y., Crocker, M., Toops, T. (2008). Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. *Applied Catalysis B*. 82(1-2):120–130.

Gombotz, K., Parette, R., Austic, G., Kannan, D., Matson, J. (2012). MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production. *Fuel*. 92:9–15.

Castellar, G, Angulo, E, Cardozo, B. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospect*. 12:90-104.

Nasreen, S.; Liu, H., Skala, D., Waseem, A., Wan, L. (2015). Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst. *Fuel Processing Technology*. 131:290-296.

Rincón, S., Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Palmas*. 30(2):11-24.