

Ignacio Vieitez Osorio

**Transesterificación en alcoholes supercríticos como
alternativa para la producción de biodiesel**

Monografía presentada a Eco_Lógicas: Concurso
Mercosur de Monografías sobre Energías Renovables y
Eficiencia Energética, promovido por el Instituto IDEAL.
Orientación: profesores: Dr. Iván Jachmanián y Dra. Maria A. Grompone.

Universidad de la República, Facultad de Química, Departamento de Ciencia y
Tecnología de los Alimentos, Laboratorio de Grasas y Aceites.
Montevideo, Uruguay.

2010

e-mail: ivieitez@fq.edu.uy
Dirección: Av. Gral Flores 2124, Casilla de Correos 1157, CP 11800
Tel: (00598)-29290707 - Fax: (00598)-29241906.

RESUMEN

Disponer de un método de transesterificación de aceites eficiente en presencia de agua resultaría del mayor interés con vistas a la utilización de alcohol rectificado en lugar del metanol utilizado tradicionalmente para dicho fin. En este trabajo, se estudió el efecto sobre la eficiencia de la transesterificación en continuo en etanol supercrítico de los diferentes parámetros operativos, entre ellos el contenido de agua del alcohol.

Los resultados indican que el proceso de conversión en biodiesel de los aceites de soja, girasol, girasol alto oleico y ricino puede realizarse con relativa alta eficiencia si se eligen convenientemente los parámetros operativos. Sin embargo, se encontró que el material lipídico sometido a las condiciones extremas de temperatura y presión requeridas sufrió un grado de deterioro significativo, produciendo la reducción del porcentaje de los ácidos grasos insaturados, fenómeno que aparece como la principal limitante del contenido de éster del producto.

En este trabajo se muestran los resultados más representativos de la Tesis de Doctorado de Ignacio Vieitez (2010, Facultad de Química, UDELAR).

Palabras clave: *biodiesel, etanol supercrítico, transesterificación sin catalizador, ésteres etílicos, descomposición.*

ABSTRACT

The design of an efficient transesterification process for the production of biodiesel is of major interest in order to viable the utilization of rectified alcohol instead of methanol, conventionally used for this process. This work studied the effect of the different operative parameters on the efficiency of the continuous catalyst-free transesterification of vegetable oils under supercritical ethanol, including the effect of the addition of water to the alcohol. Results showed that using this methodology, the conversion of soybean oil, sunflower, high oleic sunflower oil and castor oil to biodiesel could be efficiently performed with a proper selection of the reaction conditions.

However, the lipid material suffered different decomposition phenomena due to the high temperature and pressure needed to maximize the conversion levels using this method, producing a reduction in the percentage of unsaturated fatty acids, which limited the maximum ester content achievable.

This work summarizes the main results obtained within the framework of the PhD thesis of Ignacio Vieitez (2010, Facultad de Química, UDELAR).

Keywords: *biodiesel, supercritical ethanol, transesterification without catalyst, ethyl esters, decomposition.*

CONTENIDO

Resumen/Abstract	1
Introducción	3
Procedimiento experimental	5
Resultados y discusión	6
1.- Etanólisis en condiciones supercríticas:	6
2.- Efecto de la composición del material graso:	10
3.- Efecto de la exposición de los ésteres etílicos de soja a las condiciones de operación en etanol supercrítico:	12
4.- Análisis cinético preliminar:	14
Conclusiones	18
Referencias Bibliográficas	19

INTRODUCCIÓN

Desde el siglo pasado, los combustibles derivados del petróleo han sido la principal fuente de energía mundial. Sin embargo, debido a la escasez que puede presentar este recurso en años futuros y por los problemas de contaminación ambiental que ocasionan, la búsqueda de fuentes alternativas de energía renovables se volvió de vital importancia (1). Actualmente las principales fuentes de energía que se utilizan son el petróleo, el carbón, el gas natural, la hídrica, la eólica y la nuclear. Las tres primeras mencionadas se denominan combustibles fósiles, en referencia a su origen. Las estimaciones sobre las reservas fósiles son, aún hoy, difíciles de asegurar, pero es más difícil predecir la evolución de precios y el ritmo de consumo, el que a su vez dependerá de los precios. Por lo tanto, el desarrollo de fuentes de energías renovables para la sustitución de los combustibles de origen fósil aparece como una interesante alternativa, por lo que la investigación relacionada con el aprovechamiento de este tipo de recurso energético ha cobrado mayor importancia a nivel mundial.

Debido a las características similares del biodiesel y del diesel tradicional, los motores de compresión-ignición convencionales requieren de muy poca, o ninguna, modificación para funcionar con este tipo de combustible. El biodiesel se puede usar puro o mezclado con el diesel de petróleo y no produce depósitos indeseables en los motores (2, 3). Presenta también ventajas con respecto al diesel tradicional en la calidad de las emisiones gaseosas que produce (libres de SO₂, Pb o halógenos, y con una reducción sustancial de CO y de hidrocarburos sin quemar) y en que es biodegradable (4).

Para el enfoque del problema en un escenario local, es relevante el hecho de que Uruguay es un país netamente importador de petróleo, lo que da como resultado un costo muy elevado de sus derivados (entre ellos el diesel) y una situación de dependencia energética muy inconveniente. Esto claramente favorece las condiciones para la introducción del biodiesel como una alternativa al diesel convencional. El biodiesel representa actualmente una de las posibles fuentes de energía alternativa con la que cuenta Uruguay para diversificar su matriz energética. Además aparece como una alternativa atractiva para un país como el Uruguay, que dispone de áreas de prioridad agrícola potencialmente utilizables, capaces de producir las materias primas necesarias para la producción de este biocombustible. Por este motivo el gobierno uruguayo tomó diferentes medidas para impulsar el tema a nivel legislativo. En el artículo primero de la Ley N° 17.567 del 20 de octubre de 2002 se declaró de interés nacional la producción en todo el territorio del país de combustibles alternativos, renovables y sustitutivos de los derivados del petróleo, elaborados con materia prima nacional de origen animal o vegetal. A este primer antecedente de carácter declarativo le siguió la Ley sobre Agrocombustibles N° 18.195 aprobada por el Parlamento en el 2008 y reglamentada a través de un Decreto a fines del mismo año. En dicha Ley se encomienda a ANCAP (Administración Nacional de

Combustibles, Alcohol y Pórtland) a incorporar hasta un 2% sobre el volumen total de la mezcla entre biodiesel y el gasoil de uso automotivo que se comercialice internamente hasta el 31 de diciembre de 2008. Dicha proporción constituye un mínimo obligatorio desde el 2009 hasta el 31 de diciembre de 2011, en el cual se elevará a 5% a partir del 1 de enero de 2012. También la Ley de Agrocombustibles hace obligatorio el cumplimiento de la Norma UNIT 1100 (aprobada en diciembre de 2005 y modificada en el 2009).

La fabricación industrial de biodiesel se realiza mediante la transesterificación de grasas y aceites con metanol. Sin embargo, el etanol es una alternativa interesante dado que puede ser un producto 100% renovable (bioetanol) y que garantiza una mayor seguridad en su manipulación: no es tóxico, a diferencia del metanol. En los últimos años el gobierno del Uruguay reactivó la industria azucarera estatal a partir, fundamentalmente, de caña de azúcar y de sorgo dulce. Junto con ella, implementará la producción de alcohol rectificado y absoluto. Las propiedades del biodiesel obtenido con etanol son tan buenas o superiores a las del derivado del metanol, por lo que desde el punto de vista de la calidad del combustible no habría ningún impedimento para la sustitución de un alcohol por el otro (5). Sin embargo, el alcohol absoluto tiene la enorme desventaja de que absorbe humedad del ambiente, hasta alcanzar su concentración azeotrópica (es decir, dejando de ser anhidro). El empleo de etanol rectificado (al 96%) tiene la gran ventaja, respecto al alcohol anhidro o absoluto, de su bajo precio y de la facilidad de su manipulación. Sin embargo, hasta ahora, toda la bibliografía encontrada utiliza etanol anhidro o absoluto debido a que el empleo de alcohol rectificado tiene como inconveniente que su contenido de agua (4% aproximadamente) es suficiente para que la reacción de obtención del biodiesel sea incompleta.

Como ya se mencionó, el biodiesel se obtiene tradicionalmente mediante la transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol, generalmente metanol, en presencia de un catalizador químico básico. Este método, si bien resulta conveniente por su alta eficiencia y bajo costo, presenta varios inconvenientes, como la necesidad de pretratamiento de los materiales grasos muy ácidos, la imposibilidad de utilizar etanol rectificado (por el contenido de agua presente), la baja calidad de la glicerina producida y la producción de elevados volúmenes de efluentes.

En referencias bibliográficas más recientes se estudia la conducción del proceso a elevadas presiones y temperaturas, más precisamente en medio alcohólico supercrítico, donde el proceso puede transcurrir sin necesidad del uso de ningún tipo de catalizador (6, 7, 8, 9, 10). Una primera ventaja de esta tecnología la representa la alta pureza de los productos obtenidos debido a la no utilización de catalizador (11, 12). La metodología supercrítica para la elaboración de biodiesel presenta varias ventajas, entre las que se destacan (13): no se utiliza ningún tipo de catalizador, la homogeneidad de fase alcohol/aceite disminuye las dificultades del transporte de masa y, en

consecuencia, incrementa las velocidades de reacción y se puede utilizar materias primas de baja calidad, incluso con elevados contenidos de ácidos grasos libres y de agua ya que no presentan efectos negativos en la reacción. Esta es una diferencia importante respecto a la misma situación cuando se emplean catalizadores básicos que son muy sensibles a la presencia de agua (la que debe ser inferior al 0.06% m/m) y al contenido de ácidos grasos libres (el que debe ser inferior al 0.5% m/m).

Los antecedentes bibliográficos demuestran la viabilidad de la alcoholísis supercrítica frente a diferentes materias primas, tanto con metanol como con etanol anhidros; además demuestran que la metanólisis supercrítica es altamente eficiente en presencia de un elevado contenido de agua. Dadas la elevada similitud entre las propiedades del metanol y el etanol resulta de gran interés explorar el efecto de la adición de agua al proceso de etanólisis supercrítico. Evaluar el efecto del agua sobre la conversión del aceite a biodiesel es, obviamente, de gran importancia para determinar la viabilidad técnica del uso de alcohol hidratado y de especial interés para un eventual escalado del proceso, dado que, además de ser de menor costo que el etanol anhidro, resulta especialmente importante para el contexto regional. Esto último vuelve particularmente atractivo el estudio de la eficiencia de este tipo de proceso al utilizar etanol rectificado en condiciones supercríticas, aspecto sobre el cual no se encontró antecedentes. En conclusión, el objetivo del presente trabajo es el estudio de la transesterificación en alcoholes supercríticos de aceites y grasas de origen nacional como método alternativo para la obtención de biodiesel, dirigido a la búsqueda de un método eficiente para reemplazar el metanol, utilizado tradicionalmente, por etanol rectificado. Se investigó el efecto de la concentración de agua y de la temperatura de reacción sobre el rendimiento de la transesterificación continua de diferentes aceites (se escogió los dos más comúnmente utilizados en Uruguay, como el de soja (SBO) y el de girasol convencional (SFO), y otros aceites menos comunes pero que presentan características atractivas, como el de girasol de alto oleico (HO-SFO) y el de ricino (CO)), en etanol en condiciones supercríticas. Se estudió el efecto de los parámetros operativos más importantes (temperatura, flujo) sobre el rendimiento del proceso y se midió el grado de deterioro sufrido por el material graso expuesto a las condiciones de reacción, evaluando el efecto sobre estos parámetros de la adición de agua en distintos niveles al medio de reacción.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales Empleados: se utilizó los siguientes aceites refinados: aceite de soja (COAMO, Brasil), aceite de girasol y de girasol de alto oleico (COUSA S.A., Montevideo, Uruguay), los que fueron adquiridos en comercios de venta al público. También se utilizó aceite de ricino (Delaware S.A., Brasil). Para las reacciones de transesterificación se utilizó etanol absoluto y metanol, ambos con

99.9% de pureza (provistos por Merck). El resto de los solventes y estándares fueron adquiridos a Sigma-Aldrich.

Equipamiento utilizado para la transesterificación en alcoholes supercríticos: el sistema utilizado para llevar a cabo las reacciones de transesterificación en medio supercrítico constó de un reactor tubular continuo (de 42 mL) al cual se bombeó la mezcla homogénea de aceite y alcohol a la presión de trabajo, sin la adición de catalizador. El reactor se ubicó en un horno termostatzado a la temperatura de operación deseada. Dicho equipo es propiedad del Laboratorio de Termodinámica Aplicada de la Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Ciências Agrárias, URI-Campus de Erechim, Brasil (14).

El procedimiento para la transesterificación en alcoholes supercríticos, acondicionamiento de los productos para su posterior análisis, contenido de éster y composición en ácidos grasos, grado de descomposición, análisis por GC de los ésteres alquílicos, identificación de todos los isómeros *cis/trans* y análisis por GC de mono-, di- y triglicéridos se describen detalladamente en (14, 15, 16).

Preparación de los ésteres etílicos del aceite de soja: los ésteres etílicos del aceite de soja se obtuvieron por catálisis química: se pesó 100 gramos de material graso en un Erlenmeyer de 250 mL y se adicionó la cantidad de alcohol necesaria para alcanzar una relación molar alcohol/aceite igual a 6:1. Se adicionó 1,0 g de catalizador (hidróxido de potasio). Se colocó una barra magnética y se mantuvo la mezcla bajo agitación durante 60 minutos en un baño de agua termostatzado a 60°C. El contenido de éster del producto fue del 97,3%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- Etanólisis en condiciones supercríticas:

En la Figura 1 se muestra el contenido de éster de los productos de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción: 0 ó 5%. Se observa con claridad que, cuando no se adicionó agua al sistema, el máximo contenido de éster correspondió a la mayor temperatura de trabajo (350°C), y con un flujo de 1,5 mL/min; en cambio, cuando se adicionó un 5% de agua dicho máximo se obtuvo a temperaturas inferiores: 300 y 325°C (con máximos contenidos de éster de, aproximadamente 70%) pero con diferentes flujos. El efecto favorable sobre el contenido de éster de la adición de agua al medio de reacción se reportó en trabajos realizados sobre la síntesis de ésteres metílicos a partir de

aceite de colza (8). Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis respecto a que la presencia de agua en el medio de reacción implica la existencia de un mecanismo de reacción paralelo al de la transesterificación directa, más rápido que esta última, que involucra la hidrólisis de los triglicéridos seguida por la rápida esterificación de los ácidos grasos libres con el alcohol (8).

En general se observa que, para el rango de temperaturas de 250 a 325°C, el contenido de éster aumenta con la reducción del flujo, lo que está de acuerdo con un aumento en el porcentaje de conversión con el aumento del tiempo de residencia. A diferencia de lo observado a temperaturas más bajas, a 350°C el máximo contenido de éster no se obtuvo al menor flujo de operación sino que, en todos los casos, los máximos correspondieron a valores de flujo intermedios dentro del rango de trabajo. La no coincidencia del máximo contenido de éster con el mínimo flujo de operación está relacionada con la ocurrencia de fenómenos de descomposición de los ácidos grasos, favorecidos por las drásticas condiciones del proceso (14, 16). El flujo, por lo tanto, ejerce dos efectos contrapuestos sobre el contenido de éster: por un lado, flujos bajos implican altos tiempos de residencia, lo que favorece el aumento de la conversión (y por tanto del contenido de éster) pero, a la vez, aumenta el tiempo de exposición de los ácidos grasos a las condiciones drásticas de reacción, favoreciendo la ocurrencia de fenómenos de degradación. El valor máximo de contenido de éster fue de 77,5%, para una temperatura de reacción de 350°C, con el reactor alimentado a 1,5 mL/min de mezcla alcohol/aceite y sin la adición de agua al sistema.

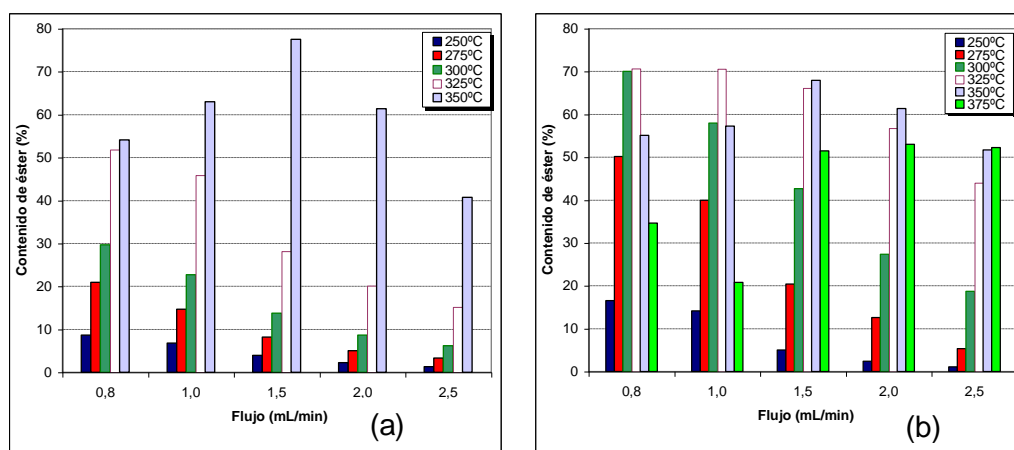


Figura 1: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción (a) 0% H₂O y (b) 5% H₂O.

Cuando se analizó la composición de los ésteres éflicos de los ácidos grasos de los productos obtenidos y se la comparó con los correspondientes del aceite de soja original, se constató varias diferencias importantes. Las diferencias más notorias se vinculan con la desaparición en el producto

del pico correspondiente al ácido graso 18:3 y a la aparición de picos correspondientes a isómeros *trans* de los ácidos grasos 18:1 y 18:2. Incluso se verifica que, si se determina el contenido de 18:2 total (suma de todos sus isómeros) en el producto final, es inferior al correspondiente en el aceite de partida, con lo cual también se verifica su parcial desaparición (14). La aparición de los isómeros *trans*, aunque su contenido puede no afectar al rendimiento del combustible obtenido, se ha reportado que podría afectar negativamente a las propiedades de flujo en frío del biodiesel (17).

Resultó evidente que las diferencias de composición entre el producto y el aceite son más importantes al incrementarse la temperatura de reacción y que estas diferencias implican un producto enriquecido en isómeros *trans* y empobrecidos en ácidos grasos insaturados. Existe un mayor efecto de las condiciones de reacción cuanto mayor es el grado de insaturación del ácido graso, lo que es esperable dado la vulnerabilidad asociada al número de insaturaciones de la cadena hidrocarbonada.

Algunos investigadores han atribuido el descenso en el grado de insaturación de los productos en relación al del aceite a cierto grado de “selectividad” del proceso (18, 19), la cual implicaría la conversión de los ácidos grasos saturados a mayor velocidad que los insaturados. Las conclusiones de dichos trabajos no incluyen estudios específicos de velocidad, sino que se basan, simplemente, en el análisis de la composición de los ésteres producidos, por lo que, en este trabajo, no se considera válida esta hipótesis. En cambio, se considera que el proceso, que está catalizado químicamente pero sin la adición de un catalizador exógeno, no presenta selectividad alguna con respecto al tipo de ácido graso: el empobrecimiento de los productos en los ácidos grasos más insaturados se debe, exclusivamente, a su descomposición preferencial, debido a la mayor vulnerabilidad asociada al mayor número de insaturaciones de la cadena hidrocarbonada. Este planteo es coherente con la aparición de isómeros *trans* en los productos, la cual no puede justificarse por ningún tipo de selectividad ya que el aceite de partida no contenía ácidos grasos *trans*, pero sí confirma que las condiciones de procesamiento que involucran un estado energético elevado de las moléculas de los ácidos grasos, es favorable para la ocurrencia de otro tipo de procesos.

La Figura 2 muestra el contenido de éster, mono-, di-, y triglicéridos (MAG, DAG y TAG, respectivamente) y porcentaje de descomposición en los productos obtenidos a diferentes condiciones de reacción.

Se observa que en las condiciones en que la transesterificación se favoreció (desaparición de glicéridos) se favorecieron también los procesos de descomposición. En los casos en que no se adicionó agua al medio de reacción, se observa una mayor proporción de glicéridos parciales, la cual se redujo a medida que se disminuyó el flujo y aumentó la temperatura. En el caso del proceso a 300°C, esta disminución produjo un incremento importante en el contenido de éster, mientras que a

350°C se observa que el contenido de éster disminuyó por efecto del aumento de la descomposición; sin embargo, al flujo de 1,5 mL/min se obtuvo la mayor conversión a ésteres etílicos (77,5%). En cambio, en los casos en que se utilizó etanol con un 10% de agua, los glicéridos se convirtieron en forma más eficiente, pero al incrementar la temperatura aumentó el porcentaje de descomposición y en todos los casos, el máximo contenido de éster se obtuvo a 1,0 mL/min. Los mejores resultados de la etanólisis en cuanto a maximizar el contenido de éster y minimizar el contenido de TAG, DAG, MAG y productos de descomposición fueron: 350°C, ausencia de agua y flujo de 1,5 mL/min. En esas condiciones la suma del porcentaje de éster, MAG, DAG, TAG y de descomposición alcanzó el 100%. En presencia de agua: 300°C y flujos de 0,8 ó 1,0 mL/min, y al incrementar la temperatura los efectos de la descomposición comienzan a ser más notorios y son la causa por la cual disminuye el contenido de éster; mientras que a 300°C la presencia de MAG fundamentalmente, junto con DAG y TAG, determina que el avance de la reacción de transesterificación no sea completa.

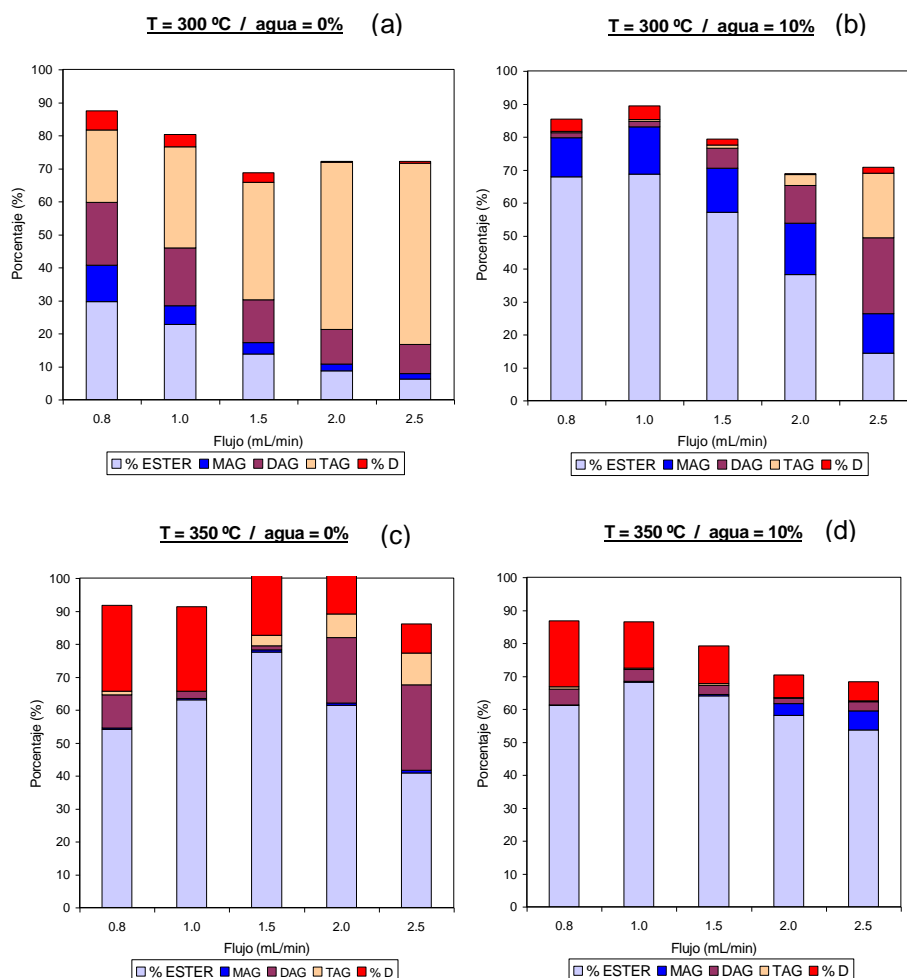


Figura 2: Contenido de éster, MAG, DAG, TAG y porcentaje de descomposición en los productos obtenidos por transesterificación de aceite de soja refinado en etanol supercrítico: (a) 300°C, (b) 300°C con 0 y 10% de agua en cada caso y (c) 350°C, (d) 350°C con 0 y 10% de agua en cada caso.

La adición de agua al reactor continuo afectó favorablemente al contenido de éster del producto. Este efecto favorable se puede atribuir a la combinación dos efectos: el aumento de la velocidad de reacción, que transcurre mediante un mecanismo más rápido (hidrólisis + esterificación) y la disminución en el porcentaje de descomposición de los ácidos grasos. Esto constituye una diferencia sustancial con la catálisis química convencional, donde la presencia de agua afecta en forma negativa el desarrollo del proceso, mientras que con este método su presencia incluso la favorece (20).

2.- Efecto de la composición del material graso:

En la Tabla 1 se muestran los máximos contenidos de éster obtenidos mediante la transesterificación en SC-EtOH a 300 y 350°C de aceites de diferente origen. Resulta evidente el efecto favorable de la temperatura sobre la conversión de los aceites, ya que a 350°C se obtuvo contenidos de éster de 7 a 11% superiores a los obtenidos a 300°C (excepto para el aceite de ricino). El aceite de ricino aparece como un caso particular, en el que el incremento de la temperatura de 300 a 350°C repercutió negativamente, reduciendo en un 20% el contenido de éster. A 300°C, en donde los procesos de descomposición ocurren a menor velocidad en todos los casos, la disminución del flujo incrementó el contenido de éster del producto, correspondiendo los máximos siempre a 0,8 mL/min (el menor flujo estudiado). Por otro lado, a esta temperatura de trabajo se observó un importante efecto de la presencia de agua en el sistema: los valores más altos de conversión se obtuvieron con un contenido de agua de 5%. Esto produjo un aumento en el contenido de éster al doble para SBO y HO-SFO respecto a la reacción sin la adición de agua. Para el flujo de 0,8 mL/min en el cual se logró la máxima conversión, el contenido de éster para SBO superó en aproximadamente un 4% al obtenido con SFO y con HO-SFO, a diferencia de lo que ocurrió a 350°C, en donde no se observó diferencias importantes. En el caso del HO-SFO, el mayor contenido de éster se obtuvo a 350°C y con un 10% de agua, a diferencia de los otros aceites cuyo máximo se obtuvo en ausencia de agua.

Tabla 1: Máximos contenidos de éster obtenidos con cada tipo de aceite a 300°C y a 350°C y las otras condiciones de reacción correspondientes.

Aceite	Máximo contenido de éster (%)	T (°C)	Flujo (mL/min)	Contenido de agua (%)
SBO	70,0	300	0,8	5
SFO	66,1		0,8	5
HO-SFO	66,3		0,8	5
CO	74,2		1,5	5

SBO	77,5	350	1,5	0
SFO	78,6		1,0	0
HO-SFO	77,0		1,0	10
CO	54,0		2,0	10

En la Tabla 2 se muestran las corridas en las que se obtuvo el máximo porcentaje de descomposición con cada tipo de aceite, a 300 y 350°C, y se indican las condiciones de reacción correspondientes. Los productos obtenidos a 350°C presentaron porcentajes de descomposición importantes, correspondiendo el máximo valor para el CO (75,1%) y, con menores valores, el SBO (28%) seguido por el SFO (15%) y finalmente por el HO-SFO (5,8%). Los mayores porcentajes de descomposición correspondieron, en primer lugar, al aceite de ricino y, posteriormente, a los aceites con mayor grado de insaturación (SBO: rico en 18:2 y con un contenido significativo de 18:3; SFO: rico en 18:2; HO-SFO: rico en 18:1). Estos resultados están de acuerdo con la estabilidad oxidativa relativa de estos aceites, determinada por el método OSI (a 110°C), en donde el HO-SFO es el más estable de los tres. A 300°C se observó que el porcentaje de descomposición no fue muy elevado (salvo para el aceite de ricino que alcanzó un valor de descomposición del 23%); para todos los demás aceites y condiciones de operación, el porcentaje no pasó del 6%.

Tabla 2: Máximos porcentajes de descomposición producidos en los diferentes aceites y condiciones de reacción correspondientes.

Aceite	Máxima descomposición (%)	T(°C)	Flujo (mL/min)	Contenido de agua (%)
SBO	5,8	300	0,8	0
SFO	4,4			5
HO-SFO	2,1			0
CO	23,0			0
SBO	28,1	350	0,8	5
SFO	15,2			0
HO-SFO	5,7			0
CO	75,1			0

En la Figura 3 se muestra el contenido de éster y el porcentaje de descomposición en los productos obtenidos a partir de cada uno de los aceites estudiados, a 350°C y con un 5% de agregado de agua.

Los resultados obtenidos indican una dependencia entre la composición del aceite y el contenido de éster. Se puede observar que el contenido de éster, independientemente del flujo considerado, disminuyó en el siguiente orden: HO-SFO > SFO > SBO > CO. Este orden, excepto por el CO, es inverso al que sigue el grado de **instauración** de cada aceite, lo que confirma la dependencia de la eficiencia del proceso con la estabilidad del aceite utilizado. A su vez, los niveles de descomposición confirman la dependencia entre ambos parámetros ya que a mayor contenido de éster, correspondió un menor porcentaje de descomposición. El aceite de girasol de alto oleico fue el que sufrió el menor grado de deterioro; lo siguen, en orden de grado de descomposición ascendente, el aceite de girasol y el de soja. Finalmente, con un muy elevado porcentaje de descomposición, se encuentra el aceite de ricino. Por lo tanto, el porcentaje de descomposición aumentó en el siguiente orden: HO-SFO < SFO < SBO << CO. En el caso del aceite de ricino se observó un comportamiento diferente ya que los resultados obtenidos sugieren que, tanto el proceso de transesterificación como el de descomposición tienen lugar a mayor rapidez que con el resto de los aceites estudiados. Como consecuencia, con este aceite se obtuvo los más altos contenidos de ésteres a temperaturas relativamente bajas (300°C) mientras que, a temperaturas superiores (350°C), el contenido de éster disminuyó significativamente como resultado de un drástico incremento del porcentaje de descomposición.

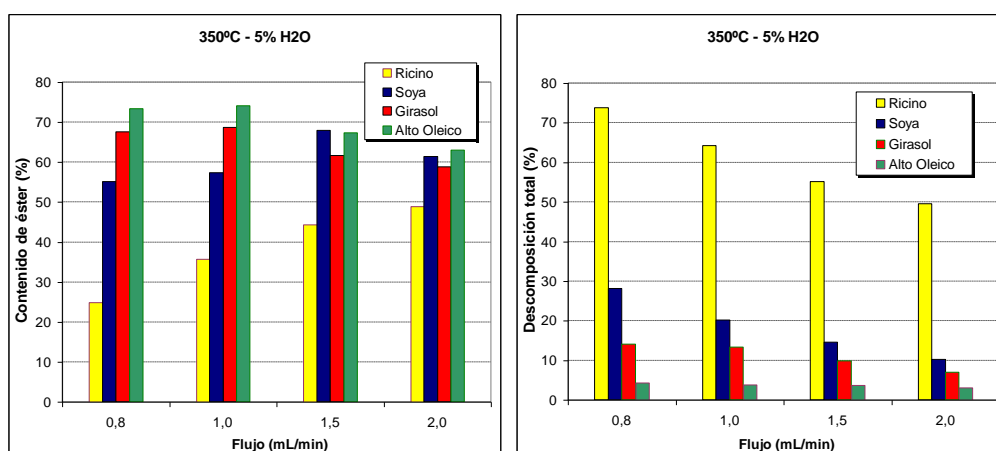


Figura 3: Contenido de éster y porcentaje de descomposición obtenido a 350°C con 5% de agua para cada aceite.

3.- Efecto de la exposición de los ésteres etílicos de soja a las condiciones de operación en etanol supercrítico:

Con el fin de simplificar el sistema y para investigar las modificaciones químicas que sólo el producto de la reacción (ésteres alquílicos) puede sufrir durante su exposición a las condiciones de la transesterificación supercrítica, se trabajó únicamente con mezclas ésteres etílicos/etanol, las que fueron procesadas con el mismo equipo y las mismas condiciones operativas que las reacciones de

transesterificación (diferentes temperaturas, flujos y contenidos de agua). Las muestras del producto obtenido a la salida del reactor se analizaron a los efectos de determinar qué alteraciones sufrieron los ácidos grasos durante este tratamiento.

Como se indicó anteriormente, los ésteres etílicos obtenidos a partir del aceite de soja por catálisis química, contenían un 97,3% de ésteres etílicos. Este producto, mezclado en una proporción 3 a 40 con etanol, se sometió a las mismas condiciones del proceso de transesterificación supercrítica en continuo. En la Figura 4 se muestra el contenido de éster del producto en función del flujo, para las experiencias efectuadas a las diferentes temperaturas de interés (250 a 375°C) y el efecto de la temperatura sobre la formación de los isómeros *trans* en los distintos ácidos grasos insaturados en el rango de temperaturas estudiado con 0% de agua y 0,8 mL/min. Se observó que, a medida que aumentó la temperatura de 250 a 375°C, se produjo un gradual descenso en el contenido de éster, efecto más notorio a medida que se redujo el flujo de operación. El mínimo contenido de éster a la salida del reactor se situó en el entorno del 60% cuando el mismo se operó a 375°C y a un flujo de 0,8 mL/min, independientemente del contenido de agua del sistema. Operando al mismo flujo, pero a una temperatura inferior (350°C), el contenido de éster se incrementó a valores en el rango de 78 - 80%, mientras que a temperaturas aún inferiores (300 ó 250°C), se obtuvo valores superiores al 90%. La aproximación de los valores de contenidos de éster del producto a medida que disminuyó la temperatura demuestra claramente el efecto negativo de operar el reactor a temperaturas muy elevadas sobre los propios ésteres etílicos, los cuales sufrirían algún tipo de descomposición. Dado que el reactor fue alimentado exclusivamente con ésteres etílicos (97,3%) y etanol, estos resultados confirman que efectivamente ocurren procesos de degradación cuando el material lipídico se somete a estas condiciones. Dado que en este caso se alimentó el reactor con un sustrato que contenía ésteres prácticamente puros, y que se obtuvo valores del contenido de éster hasta un 30% inferiores a la salida del reactor, estos resultados también confirman la presunción realizada en capítulos previos en relación a que los fenómenos de descomposición de los propios ésteres ejercen un efecto limitante sobre el rendimiento final de las reacciones de transesterificación en condiciones supercríticas.

Al aumentar la temperatura hasta 350°C aumenta el contenido de isómeros *trans* de los ésteres del 18:2 de este ácido graso, pero a 375°C su valor disminuye debido a la descomposición de los mismos. En cambio, con los isómeros *cis* su valor siempre disminuye, lo cual se hace más evidente a las temperaturas más extremas, en donde sólo se tienen porcentajes de 13,6 y 8,0% a 350 y 375°C respectivamente, cuando los ésteres de partida tenían un porcentaje de 54,4%. Un comportamiento similar se puede observar para los ésteres del 18:3, tanto para los isómeros *cis* como los *trans*. En cambio, el contenido de los isómeros *cis* y de los *trans* del 18:1 se incrementa al aumentar la

temperatura como consecuencia de la mayor desaparición de los ácidos grasos más insaturados (18:2 y 18:3).

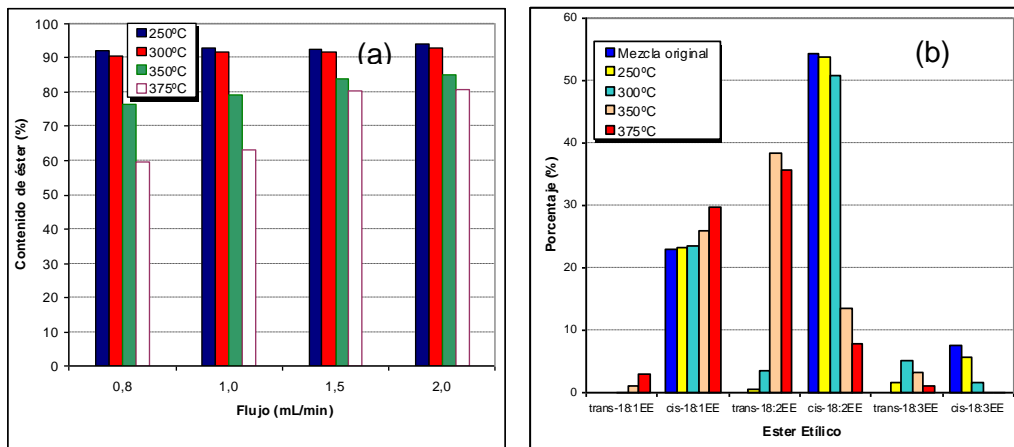


Figura 4: (a) Efecto del flujo sobre el contenido de éster de una mezcla de ésteres etílicos, expuestos a etanol supercrítico en un reactor continuo a diferentes temperaturas y con 5% de agua y (b) Porcentaje de ésteres etílicos insaturados discriminando isómeros *cis* y *trans* en la mezcla antes y después de su exposición a SC-EtOH, a un flujo de 0,8 mL/min y sin adición de agua al medio de reacción, en función de la temperatura.

4.- Análisis cinético preliminar:

En la Figura 5 se presenta nuevamente un esquema general, en donde se incluyen algunos de los procesos que pueden ocurrir durante la exposición de una mezcla triglicérido/alcohol a las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo. Este esquema puede, eventualmente, ser más complejo aún si se incluye, por ejemplo, la hidrólisis de los glicéridos parciales o reacciones secundarias en las que participa el glicerol, como se mencionó previamente (21, 22).

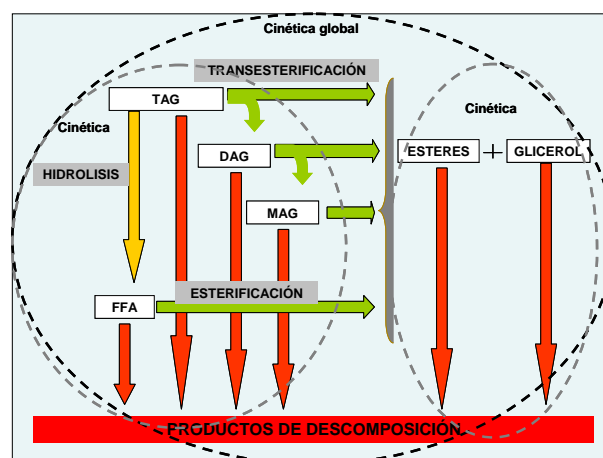


Figura 5: Esquema general de varios de los procesos que pueden ocurrir al exponer un aceite a un alcohol supercrítico.

Constantes de velocidad de la reacción de etanólisis:

La situación es complicada en extremo al calcular los parámetros cinéticos del proceso, debido a que ello implica la necesidad de determinar las propiedades de los compuestos de interés en las condiciones de reacción, la cual es muy escasa para los valores extremos de temperatura y presión de interés. Si bien en parte este inconveniente se puede salvar recurriendo a métodos de aproximación sugeridos en la bibliografía, esto aún resulta insuficiente ya que estrictamente interesan las propiedades de la mezcla y no la de los componentes puros individualmente. Finalmente, se debe considerar que a la complejidad propia de una mezcla de multicomponentes, la composición del sistema en régimen varía a lo largo del reactor tubular, ya que la reacción avanza a medida que fluye por éste. Por este motivo, para efectuar el enfoque cinético del proceso se realizó varias aproximaciones a efectos de simplificar la situación planteada. Dichas aproximaciones, inevitablemente condicionaron los resultados obtenidos, por lo que sólo se pretendió realizar una primera “aproximación” a la cinética del proceso, a efectos de poder sacar algunas conclusiones fundamentales acerca del comportamiento del sistema de interés. Para la estimación de los parámetros cinéticos se debe emplear un modelo de mecanismo de reacción de interés, para el que se considerará una cinética de primer orden, de acuerdo a lo propuesto por Kusdiana y Saka, (12) y He *et al.*, (13).

La Tabla 3 muestra los valores de las constantes aparentes de velocidad para la etanólisis supercrítica. Como era de esperar, los menores valores de la constante aparente de velocidad correspondieron a las experiencias realizadas a 250°C, la menor temperatura de trabajo. Para cada concentración de agua, el aumento de la temperatura hasta 300°C produjo un gradual incremento de la constante de velocidad. No se observaron diferencias significativas en los valores obtenidos para 5 y 10% de agua en el medio de reacción, para cualquiera de los tres niveles de temperatura. En todos los casos la presencia de agua en el sistema aceleró el proceso de etanólisis. Por ejemplo, para la reacción transcurriendo a 250°C la constante de velocidad en ausencia de agua resultó del orden del 42% de las obtenidas con adición de 5% ó 10% de agua al sistema. El proceso transcurriendo a 275 ó 300°C, sin la adición de agua, la constante de velocidad fue de aproximadamente un 30% de las correspondientes a esas mismas temperaturas en presencia de agua (tanto 5% como 10% de agua). El incremento de la temperatura a 325 y 350°C, sin embargo, indica un cambio en el comportamiento del sistema con respecto a lo observado a las tres temperaturas más bajas. Si bien las constantes de velocidad correspondientes en ausencia de agua continúan incrementándose con la temperatura, a 5 y 10% de agua el aumento de la temperatura por encima de 300°C parece revertir o detener (respectivamente), dicha tendencia creciente. Hasta 300°C los valores de la constante de velocidad

son superiores con presencia de agua en el sistema, en cambio a 350°C es superior en ausencia de agua y a 325°C son muy similares. A las temperaturas más elevadas son más notorios los fenómenos de descomposición de los ácidos grasos, proceso que no está considerado en este planteo cinético, lo que obviamente condiciona los resultados obtenidos.

Tabla 3: Constantes aparentes de velocidad para la etanólisis supercrítica ⁽¹⁾ (k, en min⁻¹).

Temperatura (°C)	Porcentaje de agua en el medio de reacción		
	0%	5%	10%
250	0,0029	0,0068	0,0069
275	0,0081	0,026	0,027
300	0,013	0,044	0,043
325	0,030	0,030	0,036
350	0,083	0,022	0,035

Nota: (1) Condiciones de reacción: 20 MPa, relación molar etanol/aceite de soja = 40:1

El cálculo de parámetros a diferentes temperaturas permite introducir el tratamiento de los datos en base al modelo elemental de Arrhenius, a los efectos de estimar la energía de activación (Tabla 4). Este procedimiento es el mismo sugerido por Kusdiana y Saka (12), para la metanólisis supercrítica de aceite de colza.

En el caso de los resultados obtenidos con agua adicionada al etanol, se observó un incremento en las energías de activación a valores de 157,8 y 142,1 KJ/mol con 5% y 10% de agua en el medio de reacción, respectivamente. Esto confirma que con la presencia de agua en el medio de reacción el proceso transcurre por un mecanismo de reacción diferente, como ya se mencionó, al cual corresponde una energía de activación superior, por lo que el mismo se ve más influido por variaciones de la temperatura de reacción que el proceso transcurriendo sin adicionar agua al medio.

Tabla 4: Energía de activación de la etanólisis supercrítica de aceite de soja a 20 MPa y con una relación molar aceite/etanol = 1:40.

	0% H ₂ O	5% H ₂ O	10% H ₂ O
E _a (kJ/mol)	86,9	157,8	142,1

Parámetros cinéticos de la descomposición de los ésteres etílicos:

La presencia de fenómenos de descomposición ha sido discutida y aparece afectando los resultados del enfoque cinético propuesto. Dado que se dispone de resultados relativos al progreso de la

descomposición de los ésteres etílicos puros expuestos a SC-EtOH, resulta interesante comparar los parámetros cinéticos de este proceso con los obtenidos para la transesterificación.

La Tabla 5 muestra los valores de constante obtenidos; en todos los casos, a medida que se aumentó la temperatura aumentaron los valores de la constante cinética de la descomposición de los ésteres, independientemente del contenido de agua en el alcohol. Estos resultados coinciden con lo observado anteriormente, donde se verificó que el porcentaje de descomposición que acompaña a la transesterificación siempre se incrementó con el aumento de la temperatura. Si bien en el estudio del porcentaje de descomposición se comprobó cierto efecto “atenuador” de la presencia de agua en el medio de reacción, los resultados de k_d no permiten concluir nada al respecto, ya que, para cada temperatura, se obtuvo valores de la constante del mismo orden en los tres niveles de agua. De todas maneras se debe considerar que estos resultados no corresponden a una transesterificación, por lo que no se trata de resultados totalmente extrapolables a dicha situación.

Tabla 5: Constantes cinéticas del proceso de descomposición de los ésteres etílicos puros del aceite de soja (k_d) durante su exposición a SC-EtOH, en función de la temperatura y del contenido de agua del alcohol.

Temperatura (°C)	<i>Porcentaje de agua en el SC-EtOH</i>		
	0%	5%	10%
300	0,0009	0,0012	0,0009
350	0,0035	0,0059	0,0045
375	0,017	0,014	0,014

Dado que se dispone de valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, también en este caso se supone que se puede aplicar un modelo tipo Arrhenius.

En la Tabla 6 se muestra los valores de la energía de activación. Si bien existe alguna diferencia entre estos valores, todos son del mismo orden y, dado el error del método, no es posible afirmar que exista una diferencia real entre las constantes obtenidas a cada porcentaje de agua.

Realizada esta consideración, se puede tomar un rango de 100 a 115 kJ/mol para el valor de la energía de activación correspondiente a la descomposición de los ésteres etílicos de soja, independientemente del contenido de agua en el alcohol. Si este rango se compara con los valores de la energía de activación obtenidos para la transesterificación (Tabla 4), se observa que en el caso del etanol anhidro ($E_a=86,9$ kJ/mol) se encuentra por debajo de dicho rango. Por el contrario, los valores correspondientes a 5 y 10% de agua en el etanol ($E_a=157,8$ y $142,1$ kJ/mol, respectivamente, Tabla 4) se encuentran por encima del mismo.

Tabla 6: Energías de activación correspondientes al proceso de descomposición de los ésteres etílicos puros del aceite de soja (E_{aD}) expuestos a SC-EtOH, a 20 MPa y con una relación molar ésteres/etanol = 3:40.

	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
E_{aD} (kJ/mol)	114,5	100,5	109,0

En términos prácticos, esto indica que el efecto del incremento de temperatura sobre la cinética de la descomposición de los ésteres etílicos repercute en igual grado haya o no agua adicionada al mismo, mientras que la situación es diferente en el caso de la velocidad de la reacción de la transesterificación. La velocidad de esta reacción se verá afectada en una proporción menor que la velocidad de la descomposición en caso de no adicionarse agua al sistema (a 0% de agua: $E_a < E_{aD}$), lo que indica que para maximizar el contenido de éster (minimizar la descomposición, en realidad) el proceso debería ser conducido a la mínima temperatura posible y por tiempos prolongados. En cambio, en los casos en que la reacción transcurre con agua adicionada al alcohol, resultará preferible conducir el mismo a la mayor temperatura posible por tiempos cortos, ya que el incremento de temperatura afectará en mayor proporción a la velocidad de transesterificación que a la de descomposición.

CONCLUSIONES

La elaboración de biodiesel en alcoholes supercríticos puede ser realizada en forma eficiente si se elige convenientemente los parámetros operativos del proceso. En este trabajo, se obtuvo contenidos máximos de éster en el entorno del 80%, operando un reactor continuo de 42 mL a una temperatura de 350°C, una presión de 20 MPa y una relación molar alcohol/aceite de 40:1, para flujos y contenidos de agua variables según el aceite utilizado.

El análisis de los productos de reacción demostró que la exposición del material lipídico a condiciones extremas de temperatura y presión produjo la aparición de isómeros *trans* de todos los ácidos grasos insaturados y la reducción relativa del porcentaje de los más insaturados.

A las temperaturas más altas (325-350°C) y al menor flujo de trabajo (0,8 mL/min), condición más comprometida en lo relativo al tiempo de exposición del material a las condiciones del proceso, se observó importantes porcentajes de descomposición del material graso. En estas condiciones, el aceite de soja presentó un valor máximo de descomposición del 26% y, dado que los productos se obtuvieron libres de glicéridos (mono-, di- o triglicéridos), se dedujo que la conversión del aceite fue

completa, por lo que los productos de descomposición remanentes fueron la principal causa que limitó el contenido de éster determinado en el producto final.

En general, la adición de agua al alcohol destinado al proceso afectó favorablemente al rendimiento de la transesterificación en alcoholes supercríticos, lo que constituyó una diferencia muy significativa en relación al proceso conducido mediante la catálisis química convencional, el cual requiere el empleo de reactivos anhidros. Este efecto favorable se atribuyó a la combinación de dos fenómenos vinculados con la presencia de agua en el medio de reacción: el aumento de la velocidad de reacción y la disminución de la degradación de los ácidos grasos.

El proceso de conversión de los diferentes aceites refinados de soja (SBO), girasol (SFO) y girasol de alto oleico (HO-SFO) fue relativamente eficiente y los resultados obtenidos en las condiciones más drásticas de reacción indicaron una alta dependencia entre la composición en ácidos grasos del aceite y el contenido de éster del producto. Esto confirma que en este tipo de proceso la ocurrencia de fenómenos de descomposición es más importante a mayor grado de insaturación del aceite destinado al proceso. En relación a la conversión a biodiesel del aceite de ricino en etanol supercrítico, se observó algunas características del proceso que lo diferencian en gran medida del conducido con aceites “convencionales”: los rendimientos máximos se obtuvieron a temperaturas más moderadas, la adición de agua al medio de reacción presentó un efecto muy favorable sobre el contenido de éster y a las temperaturas máximas de trabajo la degradación del material lipídico fue extremadamente alta.

El método supercrítico sin catalizador se puede considerar una alternativa válida a la catálisis química convencional para la síntesis de biodiesel, debiendo considerar las características de la materia prima a utilizar para la selección de los parámetros operativos óptimos.

Dado que la mayoría de las normativas sobre biodiesel exigen que esté constituido por no menos de un 96,5% de ésteres alquílicos, los trabajos en esta área continuarán enfocados a maximizar el contenido de éster, lo que únicamente se podrá lograr a costa de disminuir el grado de descomposición. Así mismo se considera relevante estudiar un mecanismo cinético más elaborado que represente en forma más adecuada la complejidad del sistema involucrado en el proceso de interés.

REFERENCIAS

1. Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceño, Y., Castaño, V., Perez, C. and Ramirez, A. I., Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology* 83, 111–114 (2002).
2. Dunn, R. O., Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(1), 109-115 (1999).
3. Goodrum, J. W., Geller, D. P. and Adams, T. T., Rheological characterization of yellow grease and poultry fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (10), 961-964 (2002).

4. Meher, L.C., Vidya Sagar, D., and Naik, S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 248–268 (2006).
5. Gil, M., Jachmanián, I, and Grompone, M.A., Propiedades fisicoquímicas de los ésteres obtenidos a partir de sebo vacuno con diferentes alcoholes para su posible utilización como biodiesel. *Ingeniería Química* 24, 23-32 (2003).
6. Kusdiana, D., and Saka, S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 225-231 (2001a).
7. Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy: Conversion & Management* 43, 2349-2356 (2002).
8. Kusdiana, D., and Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289–295, (2004).
9. Madras, G., Kolluru, C., and Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83, 2029–2033 (2004).
10. Warabi Y., Kusdiana D., and Saka S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283–287, (2004).
11. Savage, P., Gopalan, S., Mizan, T., Martino, C., and Brock, E. Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *Reactors, Kinetics and Catalysis* 41, 1723-1756 (1995).
12. Kusdiana, D., and Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693-698 (2001b).
13. He, H., Wang, T., and Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86, 442-447 (2007).
14. Vieitez, I., Borges, G., Corazza, F., Vladimir Oliveira, J., Grompone, M.A., and Jachmanián, I., Métodos alternativos para la fabricación de Biodiesel (II): Tecnología supercrítica. *Ingeniería química* 35, 39-43 (2009).
15. Vieitez, I., Da Silva, C., Borges, G., Corazza, F., Vladimir Oliveira, J., Grompone, M.A., and Jachmanián, I., Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. *Energy & fuel* 22 (4), 2805-2809 (2008).
16. Vieitez, I., Da Silva, C., Alckmin, I., Borges, G., Corazza, F., Vladimir Oliveira, J., Grompone, M.A. and Jachmanián, I., Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol. *Energy & fuel* 23 (1), 558-563 (2009).
17. Imahara H, Minami E, Hari S, and Saka S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* 87, 1-6 (2008).
18. Rathore, V., Madras, G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86, 2650-2659 (2007).
19. Varma, M., and Madras, G., Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1-6 (2007).
20. Vieitez, I., Da Silva, C., Alckmin, I., Borges, G., Corazza, F., Vladimir Oliveira, J., Grompone, M.A. and Jachmanián, I., Continuous Methanolysis and Ethanolysis of Soybean Oil. *Renewable energy* 35, 1976-1981 (2010).
21. Aimaretti, N., Manuale, D.L., Mazzieri, V.M., Vera, C.R., and Yori, C., Batch Study of Glycerol Decomposition in One-Stage Supercritical Production of Biodiesel. *Energy & Fuel* 23, 1076-1080 (2009).
22. Anitescu, G., Deshpande, A., and Tavlarides, L., Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy & Fuel* 22, 1391-1399 (2008).