ESTUDIO DE LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS POR CATÁLISIS HETEROGÉNEA: MODELADO ESTADÍSTICO

Deborath M. Reinoso[1], María B. Fernández[2], Daniel D. Damiani[1], Gabriela M. Tonetto[1]
[1] Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina.
[2] Grupo TECSE – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. – Argentina.
Email: mbfernan@fio.unicen.edu.ar
Aplicaciones de la Matemática
Palabras Claves: Diseño experimental, análisis de superficie de respuesta, esterificación, catalizador heterogéneo

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de las condiciones de reacción en la esterificación de ácido oleico con metanol utilizando un catalizador heterogéneo. Se sintetizó (precipitación química) la sal hidroxinitrato de cinc, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$, que presenta una estructura laminar, del tipo de la brucita.

Se empleó un modelado estadístico para la selección de las condiciones de reacción que maximicen el rendimiento a ésteres metílicos, dentro del rango de condiciones de operación factibles para el catalizador. Las condiciones experimentales óptimas indicadas por las superficies de respuesta halladas fueron temperatura de reacción de 140 ºC y concentración de catalizador de 3% p/p cuando la relación molar metanol:ácido oleico fue 10 o 30. En estas condiciones, fue obtenida una conversión de ácido oleico de 73%.

Introducción

Los ésteres metílicos del ácido grasos (FAME) derivados de aceite vegetales o grasas animales, usualmente conocidos como biodiesel, han recibido considerable atención debido a sus ventajas ambientales y producción sustentable en comparación con los combustibles fósiles [1]. En general, el biodiesel es producido por transesterificación de aceites vegetales con metanol en presencia de un catalizador homogéneo básico (NaOH, KOH y metóxido de sodio) [2]. Este tipo de proceso tiene la desventaja que necesita materias primas refinadas con un contenido de agua menor al 0.5 % p/p y de ácidos grasos menor al 1 % p/p. En los aceites con altos contenidos en humedad, el agua se elimina mediante evaporación, y una forma de eliminar los ácidos grasos libres es mediante una reacción de esterificación con un catalizador ácido.

Estas desventajas están especialmente presentes usando aceites vegetales usados y grasas animales de alta acidez. La acidez de este tipo de materia prima de bajo costo, está dada por ácidos grasos libres, que en presencia de una base y agua se transforman en jabones. Estas materias primas son previamente tratadas para eliminar los ácidos grasos libres, mediante una esterificación catalizada por ácidos (en general ácido sulfúrico o fosfórico). Este proceso consume altas cantidades de catalizador y temperaturas de reacción más altas.

Por estos motivos, se considera importante y de gran utilidad investigar el empleo de catalizadores heterogéneos que conduzcan a procesos más eficientes, más aún si éste es capaz de catalizar ambas reacciones: la esterificación de los ácidos grasos y la transesterificación de triglicéridos.

Entre las ventajas de utilizar un catalizador heterogéneo frente al homogéneo, se pueden mencionar: reutilización del catalizador, facilidad de procesos continuos, uso de materias primas de diversa fuentes, no se forman jabones, purificación más sencilla, no se necesita neutralizar. Entre los posibles inconvenientes, podría presentarse la transferencia de masa, mayor temperatura de reacción, y posible lixiviación de las especies activas. Un análisis técnico económico realizado sobre cuatro diferentes alternativas para la producción de biodiesel: catálisis homogénea ácida, básica, catálisis heterogénea y proceso supercrítico mostró que el proceso heterogéneo revelaba los mejores indicadores económicos, y esto se atribuye a las menores cantidades de efluentes y a que el subproducto glicerol tiene mayor pureza, lo que permite ser vendido a precios más competitivos [3,4].

Recientes estudios reportan el uso de catalizadores heterogéneos con base Zn en reacciones de transesterificación de aceites vegetales. Catalizadores basados en ZnO modificado con metales alcalinos y alcalinos térreos mostraron actividad en la transesterificación de aceite de soja con metanol [5,6]. ZnO dopado con Sr resultó ser el más activo en la transesterificación, presentando una conversión del aceite de de 94.7% a 65°C con una relación molar metanol:aceite de soja de 12:1, y una concentración de catalizador de 5 % p/p. Sin embargo, la actividad caía en un segundo uso del catalizador con un 15.4% de conversión.

Antunes y col. [7] comparan el desempeño de los óxidos mixtos de Mg/Al y de Zn/Mg/Al con el de MgO, ZnO y Al_2O_3, en la transesterificación de aceite 130°C con 5 % p/p de catalizador. MgO y sus mezclas resultaron eficientes para catalizar la reacción, con un rendimiento de metil esteres de 60%, lo que fue relacionado con la densidad de sitios básicos de las muestras.

El hidroxi nitrato de zinc ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$) tiene muy buena actividad y estabilidad en reacciones de esterificación y transesterificación [8]. Su estructura está dada por la fórmula general $M^{2+}(OH)_{2-X}\ (A^{n-})_{X/n}yH_2O$, donde el metal bivalente M^{2+} y el anión A^{n-} tiene posibles variaciones. Esta hidroxisal de zinc presenta una estructura

laminar que consiste en infinitas capas tipo brucita, donde un cuarto de los sitios de átomos de Zn coordinados octaédricamente están vacantes, y en el otro lado de los octaedros vacíos hay átomos de Zn tetraédricamente coordinados por grupos OH (formando la base del tetraedro) con una molécula de agua en la cúspide. Los grupos nitratos están ubicados entre las capas y no están relacionados en la coordinación del Zn [9].

Teniendo en cuenta la potencialidad del uso de catalizadores con base Zn en la producción de biodiesel, en este trabajo se estudia las condiciones de operación del hidroxi nitrato de zinc en la reacción de esterificación de ácido oleico (AO) con metanol (MOH). Se realizó un diseño experimental para evaluar el efecto de los parámetros de reacción, temperatura de reacción, concentración del catalizador y relación molar MOH/AO, y establecer, a partir del modelado estadístico, las condiciones experimentales que maximizan la formación de metil oleato.

Desarrollo

Preparación del catalizador: La síntesis del hidroxinitrato de cinc, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ (abreviado ZnOHN), fue realizada según el procedimiento de Newman y col. [10]. La sal se obtuvo agregando gota a gota 50 ml de una solución de hidróxido de sodio 0,75 M a 20 ml de una solución acuosa de nitrato de zinc 3,5 M a temperatura ambienta y bajo agitación constante. El precipitado obtenido fue filtrado, lavado con agua deionizada y secado 12 h a 50°C.

Caracterización: La muestra catalítica fue caracterizada por isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196°C (Nova 1200e Quantachrome), difracción de rayos X (DRX, PHILIPS PW1710, radiación Cu Kα, barrido en el rango 2θ de 5-70º con intervalo de 0.0358°).) y mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia difusa (DRIFTS, Nicolet 6700FT-IR spectrometer). Una descripción detallada de los equipos y las condiciones experimentales se reportan en [11].

Ensayos catalíticos: Los ensayos de esterificación se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 cm^3 (diámetro interno: 64 mm) operado en forma batch, con una velocidad de agitación de 500 rpm y equipado con un agitador de 4 paletas inclinadas. Los reactivos utilizados fueron ácido oléico (AO, Sigma Aldrich) y metanol (MOH, Anedras calidad HPLC). Los reactivos y el catalizador fueron alimentados al reactor, y se llevó el sistema a la temperatura de reacción. Entonces, se tomó la muestra considerada a tiempo cero. El tiempo de reacción total fue 2 h. También se analizó la composición de la mezcla inicial de reactivos, a fin de cuantificar la conversión que se alcanza durante la etapa de calentamiento.

Una determinada cantidad de muestra se disolvió en etanol y éter sulfúrico (50:50 %v/v) a fin de determinar por titulación la cantidad remanente de ácido oleico (según norma UNE-EN 14104). Para la titulación se utilizó una solución etanólica 0,02 N KOH y fenoftaleína como indicador. La acidez fue calculada como:

$$a = \frac{V.M_{KOH}.C}{W} \qquad (1)$$

Donde, a: índice de acidez (mg KOH/g muestra), C: concentración solución KOH (mol/L), W: peso de la muestra (g), M_{KOH}: peso molecular del KOH (g/molg), V: volumen de solución utilizada en la titulación (mL).

Teniendo en cuenta que el ZnOHN se descompone por arriba de los 140°C, para el diseño de las experiencias que posibiliten el análisis del efecto de las condiciones de reacción se recurrió a un diseño compuesto central centrado en las caras (no rotable) de tres factores: temperatura de reacción, concentración del catalizador y relación molar MOH/AO.

En un principio, se realizó un diseño 2^3 con dos repeticiones en el punto central para ensayar las condiciones experimentales en los niveles propuestos (Tabla 1 y 2), se planificaron 10 experiencias diferentes que fueron llevadas a cabo al azar a los efectos de mantener la independencia de los factores desconocidos y no controlables que pudieran afectar a los resultados. Para la selección de los niveles se tuvo en cuenta que la reacción de esterificación es reversible, por lo que conviene utilizar un exceso de MOH, a fin de desplazar el equilibrio hacia productos, que el catalizador se descompone a temperaturas mayores a 140°C, y que se prefiere trabajar con cargas bajas de catalizador.

Las variables naturales fueron escaladas (codificadas) según la Ec. 2

$$X_{escalada} = \frac{2X - X_{\max} - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \qquad (2)$$

Donde X, X_{max} y X_{min} es el valor puntual, máximo y mínimo, respectivamente, de las variables naturales (temperatura, carga de catalizador y relación molar MOH:AO) en sus unidades originales (°C, % p/p, mol/mol). $X_{escalada}$ es el valor codificado de la variable (siendo A, B y C, en orden, temperatura, carga de catalizador y relación molar).

Posteriormente, el diseño 2^3 fue extendido a un diseño central compuesto (DCC), con $\alpha = 1$, quedando un DCC centrado en las caras (Tabla 3). Si bien este diseño no es rotable, se decidió seleccionar un $\alpha = 1$ y no mayor debido a las restricciones físicas que se generan al ampliar las condiciones de las variables de estudio. Como se indicó antes, no se puede operar a temperaturas mayores a 140°C porque se descompone el catalizador. Por otro lado, no es posible aumentar la concentración de catalizador sin aumentar la relación MOH:AO, debido a que se dificulta la toma de muestra, porque el catalizador sufre una modificación en su estructura laminar, intercambiándose los aniones nitratos interlaminares por oleato, y originando un aumento en el volumen del sólido [12].

Tabla 1. Valores de las variables del proceso utilizados en el estudio.

Parámetro	Nivel		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	100	120	140
Carga catalizador (% p/p respecto a AO)	1	2	3
Rel. Molar MOH:AO (mol:mol)	10	20	30

Tabla 2. Diseño factorial 2^3 con 2 repeticiones del punto central.

Temperatura	Carga de cat.	Rel. molar MOH:AO
A	B	C
-1	1	1
-1	-1	1
-1	1	-1
-1	-1	-1
0	0	0
0	0	0
1	1	1
1	-1	-1
1	-1	1
1	1	-1

Tabla 3. Diseño central compuesto centrado en las caras con 2 repeticiones del punto central.

Temperatura	Carga de cat.	Rel. molar MOH:AO
A	B	C
-1	1	1
-1	-1	1
-1	1	-1
-1	-1	-1
0	0	0
0	0	0
1	1	1
1	-1	-1
1	1	-1
1	-1	1
-1	0	0
1	0	0
0	-1	0
0	1	0
0	0	-1
0	0	1

Como variable de respuesta para este estudio fue seleccionada la conversión de AO para un tiempo de reacción de 2 h. Las gráficas de superficie de respuesta y el análisis estadístico para cada respuesta se realizaron con el software Statgraphic Centurion®.

Resultados

Preparación y caracterización del catalizador

El área superficial específica y la distribución de tamaño de poro del sólido se obtuvieron a partir de mediciones de isotermas de adsorción de nitrógeno. Se encontró que el área superficial específica del ZnOHN es 23 m^2/g, la porosidad es 0,13 cm^3/g, con un diámetro de poro promedio de 11,1 nm. Con el resultado de DRX, presentado en la Fig. 1, se pudo constatar que se sintetizó hidroxinitrato de cinc correctamente [10].

La Fig. 2 muestra el espectro DRFIFT del catalizador. La banda ubicada en at 1371 cm^{-1} se asigna a vibraciones de estiramiento del ion nitrato libre. Las otras bandas de absorción de nitrato, son débiles y se encuentran en 785 cm^{-1} (deformación simétrica) y cerca de 835 cm^{-1} (deformación asimétrica). La banda débil en 1053 cm^{-1} se atribuye a el estiramiento N–O del grupo nitrato libre. La banda de absorción en 1635 cm^{-1} es característica de vibración bend de las moléculas de agua interlaminares. En la región de vibración de estiramiento del grupo OH (2900–3700 cm^{-1}), las bandas que se encuentra 3573 y 3472 cm^{-1} corresponden a grupos oxidrilos OH, mientras que la banda ancha a frecuencias más bajas se asignan a grupos OH involucrados en enlaces por puente de hidrógeno [13].

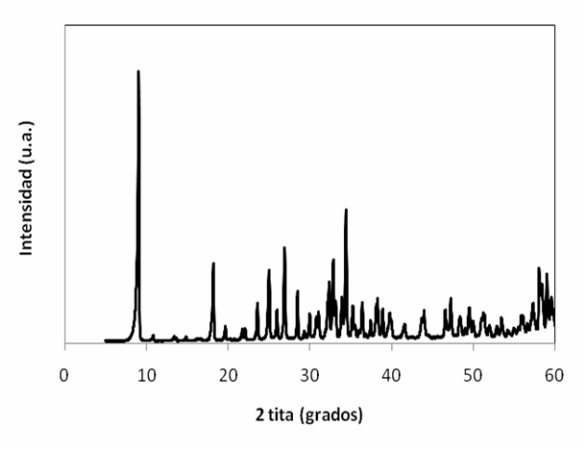


Fig. 1. DRX del sólido sintetizado.

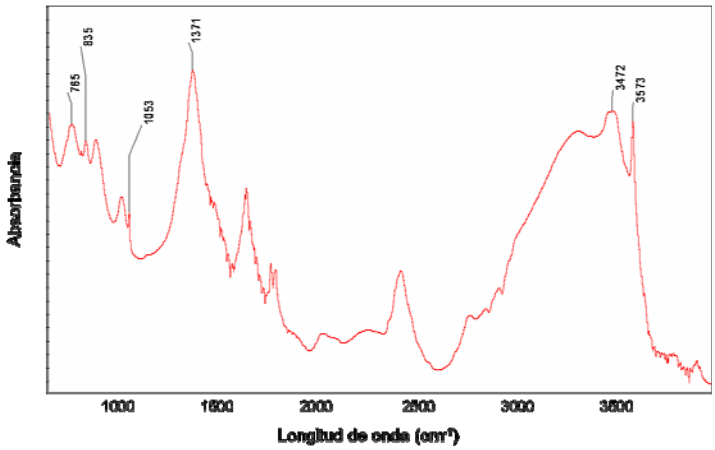


Fig. 2. DRFTS del sólido sintetizado.

Análisis del Diseño Experimental

Se utilizó un modelo de primer orden para aproximar la respuesta obtenida a partir del diseño 2^3 (con dos puntos del centro adicionales para la estimación del error). El modelo lineal generó un R^2 igual a 0,93. Sin embargo la falta de ajuste fue significativa (p = 0,0014). Por lo tanto el modelo de primer orden no fue una aproximación adecuada para la respuesta estudiada y fue necesario extender el diseño para que sea posible la aplicación de un modelo de orden superior. Se añadieron 6 experiencias con el fin de obtener un diseño compuesto central centrado en las caras (Tabla 3). El modelo cuadrático obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales se presenta en la Ec. 3. En la Tabla 4 se muestra el resultado arrojado según el análisis de la varianza para este modelo.

$$\text{Conversión AO (\%)} = 21{,}65 + 20{,}18.A + 9{,}35.B + 0{,}32.C + 5{,}65.A^2 + 9{,}20.A.B - 0{,}10.A.C - 0{,}21.B^2 - 0{,}02.B.C + 5{,}56.C^2 \qquad (3)$$

Tabla 4. Análisis de Varianza para la Conversión de AO

Fuente	*Suma de Cuadrados*	*Gl*	*Cuadrado Medio*	*Razón-F*	*Valor-p*
A	4071,92	1	4071,92	13385,67	0,006
B	873,85	1	873,85	2872,62	0,012
C	1,00	1	1,00	3,30	0,320
AA	84,03	1	84,03	276,24	0,038
AB	677,67	1	677,67	2227,72	0,014
AC	0,08	1	0,08	0,27	0,695
BB	0,12	1	0,12	0,38	0,648
BC	0,003	1	0,003	0,01	0,939
CC	81,37	1	81,37	267,50	0,039
Falta de ajuste	78,50	5	15,70	51,61	0,104
Error puro	0,30	1	0,30		
Total (corr.)	6040,35	15			

La fracción de la variación explicada por el modelo es del 98,7% (R^2 = 0,987). Además la falta de ajuste no fue significativa (p > 0,05). Por lo que el modelo cuadrático es adecuado para representar los datos de conversión de AO.

Se presenta el diagrama de Pareto (Fig. 3) para visualizar el efecto de los factores e interacciones, se puede observar que los factores Temperatura, Carga de catalizador y su interacción fueron los más significativos. Siguiéndoles en importancia los efectos cuadráticos del factor temperatura y del factor relación molar. El resto de los términos no resultaron significativos.

Las superficies de respuesta tridimensionales fueron obtenidas variando dos factores dentro del rango experimental y manteniendo el tercer factor constante en el punto central (Figs. 4 a 6). Puede observarse que los efectos más marcados son el de la temperatura (A), el de la carga de catalizador (B) y su interacción, como también fue visualizado mediante el diagrama de Pareto. Esta última puede advertirse en la Fig. 4, donde se puede observar que a valores bajos del factor temperatura (A = -1) la respuesta no varía notoriamente con la variación del factor carga de catalizador (B). Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, la influencia de la carga de catalizador se pone de manifiesto. Asimismo la influencia de la temperatura en la respuesta es más evidente cuando la carga de catalizador es alta (B = 1). Por otra parte, el efecto cuadrático del factor relación molar (C) puede observarse mediante la curvatura de la superficie de respuesta en las Figs. 5 y 6.

En la Ec. 2 se presenta el modelo simplificado (sin tener en cuenta los términos que resultaron no significativos):

$$\text{Conversión AO (\%)} = 21{,}60 + 20{,}18.A + 9{,}35.B + 5{,}58.A^2 + 9{,}20.A.B + 5{,}49.C^2 \qquad (2)$$

Figura 3. Diagrama de Pareto Estandarizado para la respuesta conversión de AO.

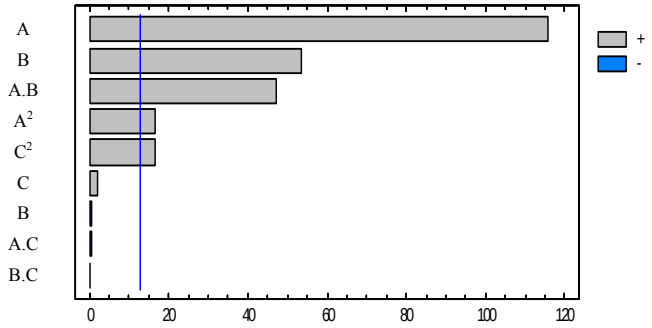


Figura 4. Superficie de respuesta estimada para analizar el efecto de la condiciones de reacción (A: temperatura, B: carga de catalizador) sobre la conversión de AO (%), con C (rel. molar MOH:AO) = 0

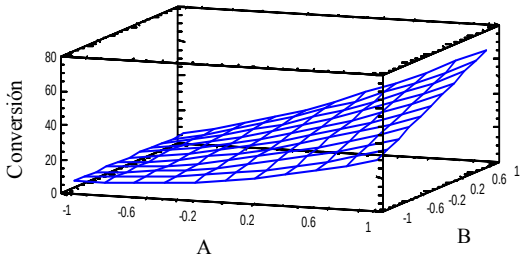


Figura 5. Superficie de respuesta estimada para analizar el efecto de la condiciones de reacción (A: temperatura, C: rel. molar MOH:AO) sobre la conversión de AO (%), con B (carga de catalizador) = 0

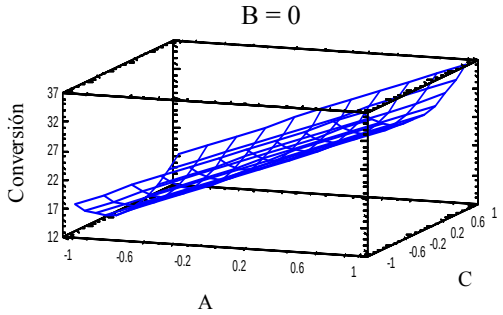
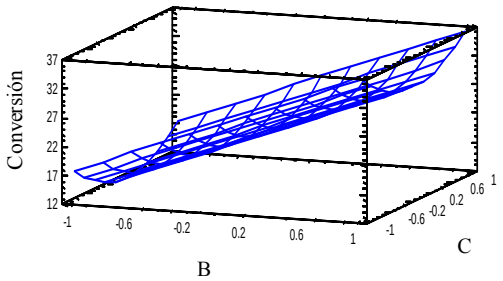


Figura 6. Superficie de respuesta estimada para analizar el efecto de la condiciones de reacción (B: carga de catalizador, C: rel. molar MOH:AO) sobre la conversión de AO (%), con A (temperatura) = 0



Dentro del rango de condiciones de operación que abarca el modelo, la mayor conversión (valor óptimo) se encontró a 140 °C, 3 % de carga de catalizador y, en el caso de la relación molar MOH/AO, los niveles óptimos fueron tanto el valor de 10 como el de 30 (A = 1, B = 1 y C = ±1) generando una conversión predicha por el modelo de 71,4 %, cercano al valor experimental de 73,4% para A = 1, B = 1 y C = 1 y de 72,4 % para A = 1, B = 1 y C = -1.

Es interesante destacar que la utilización de un exceso de metanol no siempre es adecuada y tiene limitaciones, dado que el costo de la recuperación del alcohol es elevado, así como el equipamiento, porque es necesario operar con un reactor que soporte la presión generada.

El aumento de temperatura incrementa la constante cinética de la reacción, tal como predice la ecuación de Arrhenius, por lo que la temperatura de reacción debería ser lo más alta posible. Por otro lado, la utilización de elevadas temperaturas implica un alto costo de energía, que debería tenerse en cuenta en el balance total para seleccionar las condiciones operativas.

Conclusiones

El hidroxi nitrato de zinc mostró ser activo para la esterificación de ácido oleico con metanol en las diversas condiciones de reacción estudiadas. A través de la utilización de un modelo estadístico pueden predecirse condiciones de reacción que permitan maximizar la conversión de ácido oleico.

Del estudio del efecto de las condiciones experimentales, se observó un aumento en la conversión con el aumento de la temperatura y la carga de catalizador. Se observó un mínimo en la conversión, para una relación molar MOH:AO. Las condiciones experimentales halladas fueron temperatura de reacción de 140 ºC y concentración de catalizador de 3% p/p cuando la relación molar metanol:ácido oleico fue 10 o 30. En estas condiciones, fue obtenida una conversión de ácido oleico de 73%.

Referencias Bibliográficas

1. Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, Fuel 87 (2008) 2355
2. L. Meher, D. Sagar, S. Naik,Energy Reviews 10 (2006) 248.
3. J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Fuel Process. Technol. 89 (2008) 740.
4. J.M. Marchetti , A.F. Errazu, Energ. Convers. Manage. 49 (2008) 2160.
5. W. Xie and X. Huang, Catal. Letters 107 (2006) 53.
6. Z. Yang, W. Xie, Fuel Process. Technol. 88 (2007) 631.
7. W. Antunes, C. Veloso, C. Henriques, Catal. Today. 133-135 (2008) 548.
8. A. Zieba, A. Pacula, A. Drelinkiewicz, Energy Fuels 24 (2010) 634.
9. Auffredic JP, Louer D. , J Solid State Chem 46 (1983) 245
10. S. Newman, W. Jones, J. Solid State Chem. 148 (1999) 26.
11. G. Tonetto, J. Marchetti, Top Catal. 53 (2010) 755
12. M.B.J. Roeffaers, B.F. Sels, H. Uji-I, F.C. De Schryver, P.A. Jacobs, D.E. De Vos, J. Hofkens, Nature 439 (2006) 572.
13. C. Chouillet, J. Kraft, C. Louis, H. Lauron-Pernot, Spectrochim Acta Part A 60 (2004) 505