

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL Y EVALUACIÓN DE SU PUREZA POR CROMATOGRAFÍA DE GASES¹

Rodolfo Morales²; José María García³

RESUMEN

Con el agotamiento del petróleo como principal fuente de energía, ha surgido el desarrollo de las energías renovables. Los biocombustibles como el biogás, etanol y el biodiesel son ejemplos de energía renovable y representan la alternativa más inmediata para substituir en parte los combustibles fósiles derivados del petróleo. El biodiesel es una mezcla de esteres alquílicos hecho a partir de grasas vegetales y animales con un alcohol en presencia de un catalizador. Con el propósito de adaptar tecnología de producción de biodiesel y evaluar la eficiencia de una planta piloto artesanal. Se determinó la pureza del biodiesel preparado utilizando la norma ASTM D6584-08. Se encontró que el biodiesel preparado en el laboratorio tuvo una pureza en esteres metílicos de ácidos grasos superior a 96,5%, mientras que el preparado en la planta piloto alcanzó una pureza de 85,76%. Se recomiendan mejoras en el sistema de calefacción y enfriamiento de la planta piloto para producir una mejor calidad de biodiesel.

PALABRAS CLAVES: Biocombustible, grasas vegetales, grasas animales, transesterificación, planta piloto.

¹Recepción: 3 de marzo de 2015. Aceptación: 16 de octubre de 2015.

²M.Sc. en Industrias Agrícolas y Alimentarias. IDIAP. e-mail: rodolfomz@yahoo.com

³Lic. en Administración de Empresas Agropecuarias. IDIAP. e-mail: jmgarcia@yahoo.es

BIODIESEL PRODUCTION AND ASSESSMENT OF ITS PURITY BY GAS CHROMATOGRAPHY

ABSTRACT

With the depletion of the oil as principal source of energy, there has arisen the development of the renewable energies. The biofuels as the biogas, ethanol and the biodiesel are examples of renewable energy and they represent the most immediate alternative to replace partly the fossil fuels derived from the oil. The biodiesel is a mix of alkyl esters from reaction of a vegetable or animal fat with an alcohol in the presence of a catalyst. With the intention of adapting technology of biodiesel production, one tested its production in the laboratory with refined soy bean oil, palm oil and fresh cow tallow. In the pilot plant the biodiesel was made with waste vegetable oil. The fatty acid methyl esters content was determined using the norm ASTM D6584-08. One found that the biodiesel prepared in the laboratory had a purity in fatty acid methyl esters top to 96,5% whereas prepared in the pilot plant reached a purity of only 85,76%. It am suggested that progress to the plant pilot to produce a better quality of biodiesel. It is suggested to improve the heating and cooling system of pilot plant to produce a better quality of biodiesel.

KEY WORDS: Biofuel, vegetable fat, animal fat, fatty acid methyl esters, pilot plant.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo occidental depende, en general, del combustible fósil que es un recurso natural finito. En Panamá, según el MICI (2005), más del 50% de la energía que se consume procede de los derivados del petróleo, siendo la principal fuente energética. El petróleo terminará agotándose, por lo que será insostenible el desarrollo desde esta perspectiva, a parte que las reservas se concentran en un pequeño número de países y la decisión de su precio depende de una reducida cantidad de personas.

Por el momento, se visualiza a la biomasa como reemplazo del petróleo (Hayes y Hayes 2006), ya que los biocombustibles son la alternativa para resolver los problemas energéticos más inmediatos. Sin embargo en la actualidad, la mayor parte de la producción mundial de biocombustibles compite con la producción de alimentos.

En América Latina y el Caribe (ALC), Panamá se ubica dentro del grupo de baja disponibilidad de tierra con aproximadamente 900 000 ha para

la expansión de la agricultura (Gazzoni 2009). Por lo tanto, se necesita hacer buen uso de los suelos productivos y generar información validada localmente para la producción de biocombustibles, usando aceites de comer descartados por restaurantes y oleaginosas de poco valor comercial que no sean alimentos de consumo humano.

Con el aumento del precio del petróleo, se incrementó el número de eventos internacionales de capacitación y difusión de tecnología sobre producción de biodiesel. También, se incrementó la información disponible en algunos sitios de la Internet (Journey to Forever 2015) y atrajo el interés de pequeños empresarios a hacer su propio biocombustible.

En nuestro país, aquellos que han incursionado en esta actividad adquirieron la tecnología en el exterior por su propia cuenta y son muy renuentes a compartir sus experiencias. Algunos incursionaron en pequeña escala y desistieron debido a la falta de tecnología para normalizar la calidad de la materia prima y a la competencia, ya que el aceite de cocina descartado por los restaurantes también es utilizado como fuente de energía en la producción de alimento para aves y cerdos.

En el 2007, en IDIAP se inició un proyecto de investigación adaptativa sobre producción de biodiesel a escala piloto. Se simuló una instalación artesanal para autoconsumo en la finca. El propósito fue generar y ofrecer información a los productores interesados. En agosto de 2011 se desarrolló el primer seminario taller sobre producción de biodiesel. Posteriormente, la investigación y desarrollo de biocombustibles se fortaleció con la creación de la ley 42 del 20 de abril de 2012 (Asamblea Nacional 2011).

Producción de biodiesel:

El biodiesel es un biocombustible hecho con grasa animal o vegetal mediante una reacción química con un alcohol en presencia de un catalizador. Se puede mezclar biodiesel con diesel en cualquier proporción. Si se usa un 20% de biodiesel y un 80% de diesel entonces la mezcla se denomina B20. La formación del biodiesel puede ser por esterificación de ácidos grasos libres o transesterificación de grasas neutras. La catálisis puede ser ácida, básica o enzimática.

La tecnología más difundida para la producción de biodiesel es la transesterificación de grasas neutras con metanol obteniéndose ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG); sin embargo, el metanol se debe manejar con precaución debido a que es inflamable y tóxico

(Methanol Institute 2013). La reacción de transesterificación requiere una grasa limpia, neutra y libre de humedad. Solamente admite grasas con un máximo de 0,5% de humedad (IUPAC 1979).

En la transesterificación con metanol, la separación de la glicerina es franca y se obtiene biodiesel (EMAG) hasta con un 94% de rendimiento sobre la grasa utilizada. En la mayor parte de los casos, la reacción se realiza con una relación molar alcohol aceite de 6:1. En la catálisis homogénea, los catalizadores más utilizados son el hidróxido de sodio, metóxido de sodio, y el hidróxido de potasio. La calefacción del medio de reacción es por conducción con fuerte agitación. El tiempo de la reacción puede variar de 30 minutos a 2 horas. Cuando se usa la calefacción asistida con microondas, la reacción de transesterificación dura entre 4 y 10 minutos (Suppalakpanya *et al.* 2011).

El contenido de glicerina libre y unida, reflejan la calidad del biodiesel. Además, un alto contenido de glicerina lleva a una separación durante el almacenamiento, causa una obstrucción de los inyectores por la formación de residuos en las boquillas de los inyectores, también en los pistones y válvulas (ASTM

2008). Los contenidos mínimos y máximos de los componentes del biodiesel están descritos en la norma ASTM D6751 (ASTM 2002).

En el laboratorio de Agroindustria de IDIAP en Divisa, se efectuaron muestras de esteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) o biodiesel 100% puro (B100) usando aceites refinados de soya (ASR), palma (APR) y sebo de res sin refinar (SRSR), empleando la metodología para grasas con acidez menor a 2 mg de hidróxido de sodio (NaOH)/ml de grasa (Radtko 2005). A cada muestra se le determinó la presencia de agua por calefacción de 200 ml en un sartén con observación de la aparición o no de burbujas de vapor de agua.

La determinación del contenido de acidez se realizó por disolución de 1 ml de la muestra en 10 ml de alcohol isopropílico y se tituló con solución de NaOH 1 g/L usando fenolftaleína como indicador. Se consideró aptas para la transesterificación aquellas muestras de grasa que no tenían agua y en la determinación de su acidez consumían menos de 2.0 ml de NaOH 1g/L por cada ml de grasa; además, se calculó el peso del catalizador a través de la ecuación: $1 \text{ g de NaOH} = (4 + \text{ml gastados en la titulación}) \times \text{L de aceite}$.

El volumen de metanol que se utilizó fue de 20% de la cantidad de aceite o grasa a procesar. La solución de metóxido de sodio se preparó por disolución del catalizador hidróxido de sodio en metanol, utilizando un agitador magnético. De cada muestra de grasa se tomaron 250 g, se les añadió la solución de metóxido de sodio correspondiente. Se calentó cada muestra con reflujo a 65° C con agitación a 600 rpm durante 30 min. Luego de separar la glicerina y el exceso de metanol, el biodiesel resultante fue pasado por resinas tanto catiónica como aniónica y secado con sulfato de potasio.

Planta piloto:

Se diseñó, construyó y ensayó una planta piloto para producir biodiesel, con capacidad de procesar 60 L de aceite. En ella, se ensayó con aceite de cocina descartado (ACD) sin refinar. El biodiesel elaborado, se lavó cinco veces con agua, se secó calentándolo a 60° C, se dejó reposar y luego, se separó el agua por decantación.

La pureza del biodiesel que se elaboró en el laboratorio y en la planta piloto se determinó por cromatografía de gases conforme a la norma ASTM D 6584-08, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890A, equipado con un inyector "cool on column" sin división, un detector de ionización de flama, una columna

MXT® - Biodiesel TG de 15 m, 0,32 mm D.I. 0,1 µm y el programa Chemstation. El desarrollo del cromatograma se efectuó con tres niveles de temperatura, la primera de 50° a 180° C con incrementos de 15° C/min, la segunda de 180 a 230° C con incrementos de 7° C/min y la tercera de 230° a 380° C con incrementos de 30° C/min. La temperatura final fue de 380° C y se mantuvo por 10 min. Cada muestra de biodiesel se realizó por triplicado, se calculó el promedio del porcentaje de pureza y la desviación estándar.

Composición del biodiesel:

Se utilizó cuatro tipos de grasa, lo que mostró una variación en la composición del biodiesel. Se encontró que la pureza del biodiesel de soya, palma, sebo de res (Figura 1) y ACD fue 97,39+/-0,79; 97,72+/-1,35; 97,40+/-0,23 y 85,76+/-3,94; respectivamente (ver Cuadro).

El biodiesel preparado en el laboratorio mostró un contenido de EMAG superior al 96,5% que es el mínimo aceptado en el mercado internacional y el preparado en la planta piloto presentó un contenido, igualmente, inferior al 96,5%. En ninguna de las muestras analizadas hubo presencia de glicerol.

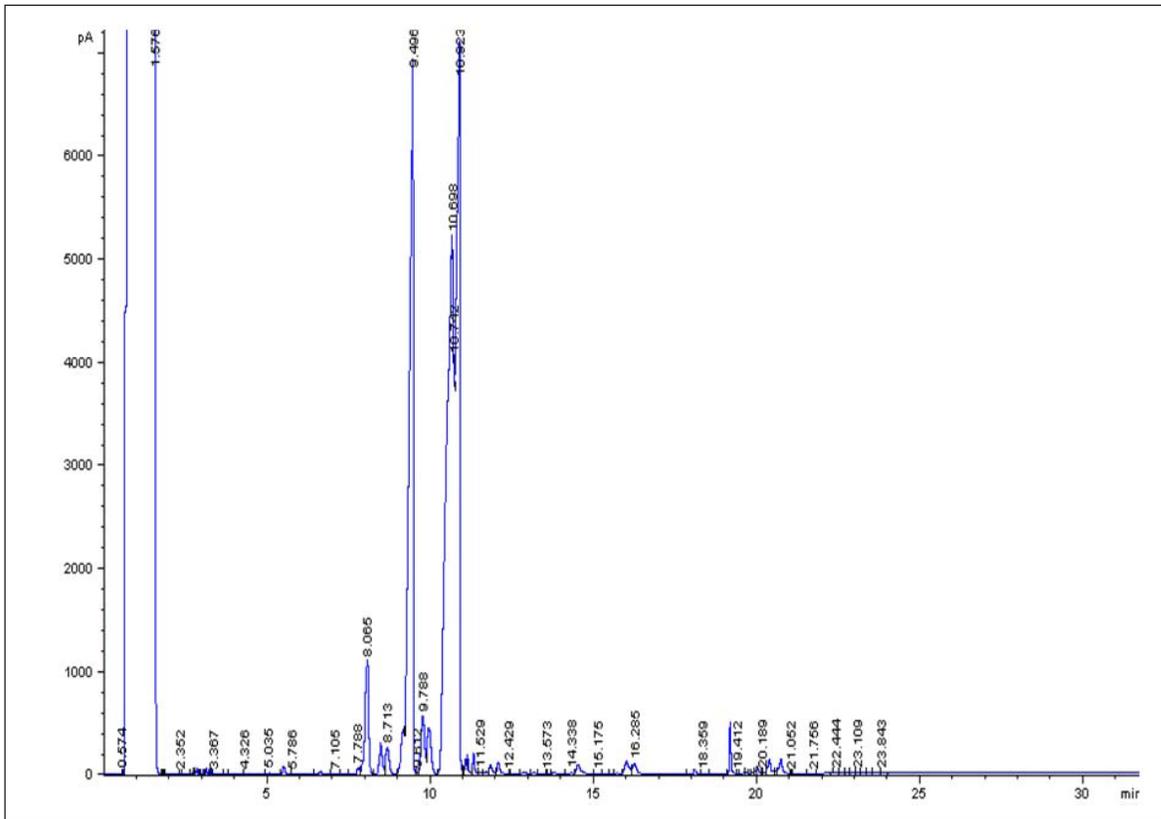


Figura.1 Cromatograma de biodiesel (EMAG), hecho con sebo de res sin refinar.

COMPOSICIÓN DE MUESTRAS DE BODIESEL POR CROMATOGRAFÍA DE GASES.

Muestra	G%	MG%	DG%	TG%	GU%	GT%	EMAG%
B100 – SRSR	0,0	1,16	1,16	0,29	2,61	2,61	97,40+/-0,23
B100 – ASR	0,0	0,59	0,75	0,93	2,28	2,28	97,72+/-1,35
B100 – APR	0,0	0,94	0,85	0,83	2,61	2,61	97,39+/-0,79
B100 – ACD	0,0	0,64	2,08	11,51	14,24	14,24	85,76+/-3,94

G=Glicerol. MG= Mono glicérido. DG=Di glicérido. TG=Triglicérido. GU=Glicerol unido. GT=Glicerol total. EMAG= Esteres metílicos de ácidos grasos.

La metodología ensayada para la preparación de biodiesel en el laboratorio permitió obtener un producto con una pureza superior al mínimo aceptado en el mercado internacional. Además, se adaptó la tecnología para producir y evaluar la pureza del biodiesel. El

biodiesel de la planta piloto alcanzó un 85,76% de pureza en esteres metílicos de ácidos grasos (EMAG). Este resultado se interpretó como una consecuencia de la falta de sostenibilidad de la temperatura de reflujo durante el tiempo de reacción. Un menor rendimiento de EMAG corresponde

a una mayor cantidad de glicerol unido en la muestra. Sin embargo, se ha utilizado en la operación de un vehículo que ha

acumulado un recorrido mayor a 5000 km usando B100. Durante ese recorrido no se han observado fallas en el motor (Figura 2).



Figura 2. Vehículo que ha recorrido más de 5000 km utilizando biodiesel B100.

En conclusión, las muestras analizadas procedentes tanto de laboratorio como de la planta piloto no se detectó la presencia de glicerol, mientras que la metodología ensayada para la preparación de biodiesel en el laboratorio permitió obtener un producto con una pureza en EMAG superior a 96,5% que es el mínimo aceptado en el mercado internacional. El biodiesel hecho en la planta piloto, si bien no contiene glicerol, su pureza es de 85,76%.

El Centro de Investigación Agropecuaria Central (CIAC), en Divisa,

cuenta con la metodología y el equipo para evaluar la pureza del biodiesel.

Se espera mejorar el sistema de calefacción y enfriamiento de la planta piloto para mantener constante la temperatura de reflujo de 65° C y luego, repetir el análisis por cromatografía de gases del biodiesel preparado en la planta piloto. Además, continuar adaptando tecnología de producción de biodiesel con etanol, isopropanol o butanol teniendo presente la salud y seguridad ocupacional de los usuarios.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM (American Society for Testing Materials). D6584. 2008. Standard Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography.[Impresa]. West Conshohocken (PA): ASTM International. 5 p.
- ASMT (American Society for Testing Materials). D6751. 2002. Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels, [Impresa]. West Conshohocken (PA): ASTM International. 8 p.
- Gazzoni, DL. 2009. Biocombustibles y Alimentos en América Latina y el Caribe. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA) San José, CR. 118 p.
- Hayes, JD; Hayes, MHB. 2006. Biomass, the oil replacement for the future (en línea). Consultado abril 2007. Disponible en <http://www.Organicmattersmag.com>.
- IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquee Division de Chimie Appliquee Commission de Matieres Grasses et Derives). 1979. Méthodes d'analyse de matières grasses et dérivés. 6ed, 1er partie (sections I et II) Institut des Corps Gras. Paris. France. 232 p.
- Addison, K. 2013. Make your own biodiesel. Consultado 4 feb. 2015. Disponible en http://journeytoforever.org/biodiesel_make.html.
- Asamblea Nacional. 2011. Ley que establece lineamientos para la política nacional sobre biocombustibles y energía eléctrica a partir de biomasa en el territorio nacional. (2011, Abril) En Gaceta Oficial 26770: Diario Oficial. Panamá, PA. 10 p.
- Methanol Institute. 2013. Methanol Safe Handling Manual (en línea). Consultado 4 feb. 2015. Disponible en <http://methanol.org/getattachment/05f122f1-c9d3-47d8-8c16-5a5d39717cbe/Methanol-Safe-Handling-Manual-Final---English.pdf>.
- MICI (Ministerio de Comercio e Industrias). 2005. Política Nacional de Hidrocarburos y Energías Alternativas (en línea). Panamá. Consultado 4 feb. 2015. Disponible en <http://mici.gob.pa/Hidrocarburos/Documentos%20de%20interes/Texto%20Politica%20de%20Hidrocarburos.pdf>.

Radtke, J. 2005. Biodiesel: Fuel from Vegetables. Solar Living Institute San Francisco, CA, USA. 17 p.

Suppalakpanya, K. Ratanawilai, S. Nikhom, R. Togurar, Ch. 2011. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction using continuous microwave system. Songklanakarin J. Sci. Technol. 33(1):79-86.