Transesterificación de la cera de caña de azúcar usando etanol. Transesterification of sugar cane wax using ethanol.

Autores: Dra. Gretel Villanueva Ramos, PT, Ing. Reinier Feyt Leiva. Departamento de Ingeniería Química, UCLV, Carretera a Camajuaní,

Km 5.5 Santa Clara. Villa Clara, Cuba.

E mail: gretel@uclv.edu.cu

Resumen

Este articulo trata sobre la producción de ésteres, a partir de la cera obtenida de la cachaza de la caña de azúcar que es un residuo de la industria azucarera, usando etanol extrafino como agente de transesterificante en la reacción. El proceso se llevó a cabo usando etanol y etóxido de sodio como el catalizador (1% masa de la cera). Se determina una metodología para llevar a cabo la reacción de transesterificación, se usa el etanol con una pureza de 96°GL y la proporción molar etanol: cera de 3,5:1 y 15:1, esta última produce la formación de jabón durante la reacción, probablemente debido a la presencia de agua en el etanol. La conversión fue de 73%.

Abstract

This paper is aimed at the production of an esther made from wax found in sugar cane mud, which is a residue of the sugar industry; using superfine ethanol like transesterificant agent in the biodiesel reaction. The process was carried out using ethanol and sodium ethoxide as catalyst (1wt% of the wax). A methodology was determined to achieve the transesterification reaction, using ethanol with a purity of 96°GL and molar ratio ethanol: wax of 3, 5:1 and 15:1, this last one resulting in soap formation during the reaction, probably because of the water presence in the ethanol. Wax conversion was 73%.

Palabras claves: transesterificación, cera, biodiesel

Key words: transesterification, wax, biodiesel

Centro Azúcar 38(3): 46-50 julio-sept., 2011

Introducción

La utilización de la cera de caña como fuente de biodiesel es una forma de obtener un biocombustible sin utilizar como materia prima fuentes de alimentos, ni emplear tierras para el cultivo de materia prima con este fin².

Desde hace dos años, en la Facultad de Química y Farmacia se desarrolla un proyecto de aprovechamiento de residuales sólidos de la industria azucarera que incluye la posibilidad de obtención de biodiesel y coproductos a partir de los mismos, y ya se ha diseñado una planta demostrativa para su implementación. El diseño de esta planta ha demostrado ser factible desde el punto de vista técnico y económico, sin embargo se encuentra en el periodo de construcción, momento en el cual es posible realizar modificaciones en su operación que permitan obtener mayores rendimientos.

Partiendo de que para el desarrollo de un proceso es necesaria la determinación de los parámetros de operación para las diferentes etapas a nivel de laboratorio es que se realiza el estudio de la etapa de transesterificación de la cera

Desarrollo

El desarrollo de la reacción de transesterificación consta de los siguientes pasos^{1,7}:

- 1)Preparación del catalizador (Etóxido de Sodio)
- 2)Reacción de transesterificación con etanol
- 3)Neutralización
- 4)Secado con sulfato de sodio
- 5) Extracción de los insaponificables con solvente orgánico
- 6)Filtrado de los insaponificables.
- 7) Evaporación del exceso de etanol y del solvente
- 8)Lavado de los etilésteres
- 9)Preparación del catalizador.

Como catalizador se utilizó el etóxido de sodio, el cual fue preparado antes de la experimentación y utilizado en todas las experiencias. Los alcoholes reaccionan con los metales alcalinos como el Li, Na, y K, el hidrógeno del grupo hidroxilo es reemplazado por el metal desprendiéndose aquel en estado gaseoso. Con frecuencia se usa el potasio, porque es más reactivo que el sodio y la reacción puede completarse en un tiempo menor.

En la reacción, la sustancia que se forma es un alcóxido o alcoholato que en este caso se denomina etanolato o etóxido de sodio. La reacción general se representa en la ecuación 1.

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2 \tag{1}$$

Se empleó una relación de NaOH/Etanol: R = 0.020 g de NaOH/g de Etanol, una temperatura de reacción: 45°C y el tiempo de reacción fue de 45 min.

2)Reacción de transesterificación con etanol

La reacción de transesterificación es una reacción reversible catalizada en presencia de una base fuerte, en este caso el etóxido de sodio³. Esta es una reacción de sustitución de los grupos alquilos quedando libre una molécula de alcoholes grasos o alcoholes de alto peso molecular y formándose un éster etílico de ácidos grasos. La reacción global para un éster formado por el ácido linoléico y el alcohol 1-octacosanol se representa ¿ Quín la ec. 2

$$C_{17}H_{32}C - O - C_{28}H_{58} + C_{2}H_{6}O \leftarrow \xrightarrow{C_{2}H_{5}ONa} C_{17}H_{32}C - O - C_{2}H_{5} + C_{28}H_{57}OH$$
 (2)

Para que la reacción se verifique en el sentido de la formación de los productos, aumentando la conversión alcanzada en el equilibrio, es necesario un exceso de etanol. Los reactivos empleados son etanol Extrafino (96°GL), cera de caña y etóxido de sodio

Centro Azúcar 38(3): 46-50 julio-sept., 2011

- La reacción se llevó a cabo en las siguientes condiciones⁶:

Temperatura: 70°C Presión: 1 atm

Tiempo de reacción: 4 h

Velocidad de agitación: 200 rpm Las relaciones de alimentación fueron:

$$R_{catalizador/aceite} = 0.3 \frac{\text{ml de etóxido}}{\text{g de aceite}}$$

$$R'_{e \tan ol/aceite} = 3.5 \frac{\text{moles de etanol}}{\text{moles de aceite}}$$

$$R''_{catalizador/aceite} = 10 \frac{\text{moles de etanol}}{\text{moles de aceite}}$$

Experiencias.

En la tabla 1 se muestran las condiciones en que se condujo la reacción de Transesterificación.

Tabla 1. Condiciones de operación en la reacción química.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Unidades
Aceite	61.37	65.90	69.70	40.30	gramos
Etanol	37.5	172.57	37.5	105.53	ml
Etóxido de sodio	18.4	19.77	20.89	12.09	ml
Temperatura	70	70	70	70	°C
Veloc. de agitación	200	200	200	200	rpm
Tiempo de reacción	4	4	4	4	h
Nafta	61.37	65.90	69.70	40.3	ml
R _{molar}	3.5	15	3.5	15	mol de etanol mol de aceite
R	0.30	0.30	0.30	0.15	ml de etóxido g de aceite

Los resultados que se obtuvieron a partir de la reacción del aceite de cachaza con etanol extrafino (96°GL), en presencia de catalizador básico se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos de la Reacción de Transesterificación.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Etilester	42.64 g	0	48.48 g	0
Insaponificables	11.742 g	0	12.67 g	0
Formación de jabones	Despreciable	Inaceptable	Despreciable	Inaceptable
Conversión alcanzada (X _A)	68.7%	0	72.51%	0

Análisis de los resultados.

Como resultado de las experiencias 1 y 3 se observó la formación de un sólido cristalino de color beige claro el producto obtenido después de la evaporación, presentó una mejor fluidez que el aceite utilizado en la reacción. Por otra parte no se observó la presencia de jabones durante la reacción, siendo estas características, junto con la precipitación de los insaponificables, una señal de la verificación de la reacción de transesterificación.

En la experiencia 2, la reacción no se verificó, debido a la formación de jabones que entorpecieron la transesterificación, consumiendo para ello el catalizador y los ácidos grasos presentes, se observó un aumento de la viscosidad, lo que impide el mezclado efectivo entre los reactantes y con ello el transcurso de la reacción. La experiencia 4 se realizó para confirmar la experiencia 2, se disminuyó la cantidad de catalizador a la mitad, manteniendo constante la relación etanol/aceite, para evitar la formación de jabones por exceso de etóxido.

En el experimento 4, se obtuvieron los mismos resultados que en el experimento 2; esto significa que la formación de jabones probablemente se deba a la presencia de agua debido al exceso de alcohol adicionado en la reacción, y no a la cantidad de catalizador añadida. Esta agua presente en la reacción, favorece la reacción de saponificación de los aceites, la cual disminuye grandemente la conversión y a menudo puede ser fatal para esta con la formación de jabones; así, los ácidos grasos libres presentes se están transformando en un producto de bajo valor e intervienen en la reacción. La reacción de saponificación de los aceites en presencia de soluciones alcohólicas es la siguiente:

$$RCOOR$$
 '+ $NaOH$ \longrightarrow $RCOONa$ + $R'OH$ (3)

Mediante los resultados de los experimentos 1 y 3, es posible concluir que se puede transesterificar la cera a partir de un alcohol de 96°GL utilizando un exceso de etanol de alrededor de 3,5 mol de etanol/mol de cera, para asegurar conversiones altas en el equilibrio, siempre que no se sobrepase el límite máximo de exceso de etanol hallado (menor de 15 mol de etanol/mol de aceite).

Las conversiones alcanzadas son menores que las esperadas (95-98%), aunque estos valores, se alcanzaron con etanol anhidro, siendo esto (la presencia de agua), una de las causas de la disminución^{4,5}.

Conclusiones

- 1. Es posible realizar la reacción de transesterificación de la cera de caña utilizando alcohol extrafino.
- 2.Es necesario optimizar la relación de etanol/aceite para evitar la formación de jabones durante la reacción. El valor óptimo se encuentra entre 3.5 y 15 mol de etanol/mol de cera.

Bibliografia

- 1. G. T. Jeong, H. S. Yang, D. H. Park, Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology. Bioresource Technology, 100,(2009), pag. 25-30.
- 2.M. Mittelbach, C. Remschmidt, Biodiesel: The comprensive handbook. Tecnology. Science Direct.89, (2004), pag. 1-16.
- 3.M. S. Graboski, R. L. McCormick, Progress Energy Combustion Science, 24, (1998), pag. 125-164.
- 4.G. T. Jeong, D. H. Park, C. H. Kwang, W. T. Lee, U. T. Lee, Production of biodiesel fuel by transesterification of rapeseed oil. Applied Biochemistry and Biotechnology, 114, (2004), pag.747-758. 5.H. Fukuda, A. Dondo, H. Noda, Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience & Bioenergy, 92 (5), (2001), pag. 405-416.
- 6.M. P. Dorado, E. Ballesteros, J. A. Almeida, C. Schellert, H. P. Lohrlein, R. Kreause, An alkalicatalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils. Transactions of the ASAE, 45 (3), (2002), pag. 525-529.
- 7.U. Schuchardt, R. R. Sercheli, M. Vargas, Transesterification of vegetable oils: a review. J.Brazil Chem. Soc, (1998), pag. 199-210.