

Síntesis de Cetales de Glicerina y su Uso como Aditivos para Biodiesel

S. Giraldo¹, A. Franco, L. Ríos
Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Facultad de Ingeniería
Universidad de Antioquia,
Calle 62 No. 52-49, SIU, Lab 329, A.A. 1226, Medellín- Colombia
sayagire@yahoo.com¹

Resumen

En el presente trabajo de investigación se dan a conocer los resultados obtenidos en la síntesis de derivados de la glicerina del tipo cetales y su evaluación como aditivos para mejorar las propiedades de flujo a baja temperatura (PFBT) del biodiesel del aceite de palma. Se evaluó su obtención empleando catalizadores heterogéneos ácidos como las resinas Amberlyst y Dowex. La reacción se llevó a cabo a temperatura cercana al punto de ebullición de la cetona empleada. También se realizaron pruebas con catálisis homogénea para efectos de comparación. Se analizó su influencia en las PFBT del biodiesel de aceite de palma, midiendo propiedades como punto de nube (PN) y punto de fluidez (PF) y se encontró que estos aditivos disminuyen el PN y el PF en 4°C y 3°C respectivamente. Para el análisis de la materia prima y los productos finales se utilizó cromatografía gaseosa y normas ASTM.

Palabras Claves: Aditivos para biodiesel, Propiedades de flujo a baja temperatura, Biodiesel de aceite de palma, cetales de glicerina.

Abstract

In this work are showed the results for the synthesis of ketals glycerol derived and evaluation as an additive to improve the low temperatures properties of biodiesel. We analyzed their synthesis using heterogeneous catalysts acids Amberlyst and Dowex resins. The reaction was carried out at temperatures near the boiling point of ketone employed. It was also tested with homogeneous catalysis for comparison purposes. We analyzed their influence on the low temperatures properties of biodiesel from palm oil, measuring properties as a cloud point and pour point and found that these additives have improvements the cloud point and pour point up to 4°C and 3°C respectively. For the analysis of raw materials and final products are using gas chromatography and ASTM norms.

Keywords: Biodiesel Additives, Cold Flow Properties, Palm Oil Biodiesel, ketals Glycerol

1. Introducción

En la actualidad, debido a la disminución de las fuentes de petróleo y a la contaminación generada por la combustión de estos, el Biodiesel se muestra como una de las alternativas para la sustitución de los combustibles que se derivan del petróleo. Se obtiene a partir de la reacción de transesterificación entre aceites vegetales y grasas y un alcohol de bajo peso molecular en presencia de un catalizador que puede ser ácido o alcalino. Presenta reducción en la emisión de hidrocarburos aromáticos, monóxido de carbono y material particulado, por lo que se le considera un producto de combustión limpia (Rudolph & He, 2004); (Canaki & Van Gerpen, 2003).

En la actualidad, Colombia se encuentra en un período de transición debido a la disminución de las reservas de petróleo disponibles en el país y a la ausencia de nuevos hallazgos, lo que ha generado la necesidad de implementar mecanismos de sustitución parcial de los hidrocarburos por biocombustibles, tal es el caso del uso de mezclas de gasolina con

Bioetanol cuyo programa comenzó en el 2002 (Ministerio de Minas y Energía de Colombia, 2007); ahora en lo que respecta a las perspectivas para la producción de biodiesel, el programa está centrado específicamente en el que se deriva del Aceite de Palma, donde Colombia ocupa el 5to lugar como productor mundial (Fedepalma, 2007).

El biodiesel es un sustituto del gas-oil para motores diesel. Técnicamente se refiere a los alquilésteres de ácidos grasos, producidos por transesterificación de aceites o grasas, de plantas o animales, con alcoholes de cadena corta como metanol o etanol. Entre las propiedades que debe presentar el Biodiesel para su aplicación en motores se destacan: la lubricidad, la viscosidad, la volatilidad, el número de cetano y PFBT como el PN, el PF, el punto de obstrucción de filtros en frío (*POFF*) y la prueba de flujo a baja temperatura (*low temperature flow test*). El PN se define como la temperatura a la cual se hacen visibles los primeros cristales que se forman en el seno del líquido cuando una muestra de combustible se enfría gradualmente. Por su parte, el PF es la temperatura a la cual el crecimiento y posterior aglomeración de los cristales

impide el libre flujo del combustible. Estas dos últimas propiedades son una medida del desempeño del combustible a baja temperatura, las cuales son altas para el biodiesel si se compara con las del diesel, constituyéndose en el principal problema para su uso en regiones y en épocas donde la temperatura ambiente es baja, debido a que la disminución de la temperatura favorece la formación de aglomerados cristalinos del biodiesel que pueden restringir o taponar el flujo de combustible provocando problemas en la combustión (Knothe, Vangerpen, & Krahl, 2005); (Rushang, Joshi, & Pegg, 2006)

Esto tiene una de sus principales razones de ser en las características del aceite o grasa que se emplee, así, biodiesel derivado de aceites vegetales compuesto por ácidos grasos saturados presentan los más altos PN y PF comparados con aquellos que contienen ácidos grasos insaturados (Chiu, Schumacher, & Suppes, 2004), (Dunn & Bagby, 1995), (Knothe, Vangerpen, & Krahl, 2005)

En el biodiesel de aceite de palma las PFBT son más críticas que para otros tipos de biodiesel debido a su alto contenido de metil ésteres de ácidos grasos saturados. En la tabla 1 se muestran las PFBT para el biodiesel de diferentes fuentes (Ali, Hanna, & Cuppett, 1995); (Isi_igür, Karaosmano_lu, Aksoy, Hamdallahpur, & Gülder, 1994); (Avella, Galtieri, & Fiumara, 1992); (Nelson, Foglia, Dunn, & Marmer, 1997); (Loui, Teoh, Yeong, Mamot, & Salmiah, 2006); (Kien & etal, 1997)

Tabla 1. PFBT biodiesel de diferentes fuentes

Aceite/Alcohol	Viscosidad (cP)	PN (°C)	PF (°C)
Canola/ Metílico	4.23	1.0	-9.0
Canola/ Etilico	--	-1.0	-6.0
Soya/ Metílico	4.01	0.0	-2.0
Soya/ Etilico	4.41	1.0	-4.0
Girasol/ Metílico	4.30	2.0	-3.0
Girasol/ Etilico	--	-1.0	-5.0
Colza/ Metílico	3.85	-2.0	-9.0
Colza/ Etilico	--	-2.0	-15.0
Palma/ Metílico	4.415	16.0	12
Palma/ Etilico	--	8.0	6.0
Palmiste/ Etilico	--	12.0	8.0
Algodón/ Metílico	--	--	-4.0

Han sido reportadas varias maneras para mejorar las PFBT del biodiesel dentro de las que se encuentran: i) Mezcla de biodiesel como aditivo del diesel de petróleo (Dunn & Bagby, 1995); (Shumacher, Wetherell, & Fisher, 1999), ii) Empleo de aditivos derivados de alcoholes ramificados o de mayor longitud de cadena (Lee, Johnson, & Hammond, 1995), (Knothe, Vangerpen, & Krahl, 2005), iii) Empleo de la winterización (Lee, Johnson, & Hammond, 1996); (Gonzalez & al, 2002); iv) Uso de aditivos formulados para mejorar las PFBT de

combustibles (Huang & Wilson, 2000); (Shumacher, Wetherell, & Fisher, 1999); v) Mezcla de biodiesel derivado de diferentes aceites vegetales (Chuang-Wei, Schumacher, & Suppes, 2004); (Park, Kim, & Lee, 2007).

Recientemente, se ha estudiado el uso de aditivos del tipo acetales, cetales y acetatos derivados de la glicerina. Los acetales y cetales son aditivos útiles para los combustibles, en tanto que pueden mejorar sus propiedades de combustión al tratarse de compuestos oxigenados, lo que contribuye a la disminución de las emisiones de CO₂ (Filley, 2004); (Delfort & Durand, 2003) se encontró además que su uso también puede mejorar las PFBT (Delgado, 2004). Son compuestos que se obtienen por la reacción entre alcoholes con aldehídos o cetonas (Bruchmann & Haeberle, 1999). La síntesis de acetales y cetales se lleva a cabo empleando catálisis homogénea ácida (Meyer & etal, 2004), pero también se han reportado estudios donde se emplean catalizadores heterogéneos (Thomas & al, 2005); (Goncalves, Pinto, Silva, & Mota, 2008); (Deutsch, Martin, & Lieske, 2007); (Augusti & al, 2006); (Read, 2003).

En este trabajo se muestra la síntesis de cetales y su uso como aditivos que permitan mejorar las PFBT del biodiesel de palma, así mismo, se muestra como una alternativa para el empleo de la glicerina que se obtiene como subproducto en la obtención de biodiesel. Se sintetizaron los cetales cíclicos que se obtienen como producto de la reacción entre la glicerina y la acetona. La síntesis se llevó a cabo empleando catálisis ácida heterogénea con las resinas Dowex y Amberlyst-15 y catálisis ácida homogénea con ácido sulfúrico y ácido p-toluensulfónico. Se realizaron mezclas con biodiesel de palma y se le determinó PN y PF.

2.2. Materiales y Métodos

2.1. Reactivos

Glicerina 99% (Merck), acetona 99.9% (Merck), H₂SO₄ al 99% (Panreac), ácido p-toluensulfónico al 99% (Merck), aceite crudo de palma, resinas ácidas comerciales Dowex W50X2 y Amberlyst-15 (Dow Chemical Co, Rohm and Haas Co)

2.2. Síntesis de los cetales y obtención del biodiesel

2.2.1. Biodiesel de aceite de palma. El biodiesel fue obtenido por reacción de transesterificación entre el aceite crudo de palma y metanol mediante catálisis básica con KOH. La reacción se llevo a cabo en un reactor de vidrio de 500 ml, con agitación magnética y sistema de reflujo a una temperatura de 65 °C durante 2 horas.

2.2.2. Reacción de glicerina con acetona. Los experimentos se desarrollaron a escala de laboratorio, empleando reactores de vidrio de 50 y 100 ml, con sistema de reflujo, control de temperatura y agitación magnética. Se evaluó la conversión de la glicerina hacia los cetales cíclicos para cada catalizador variando la relación molar glicerina/acetona (1/3, 1/6), la cantidad de catalizador (1, 3 y 5% para las resinas; 0,5 y 1% para los ácidos) y el tiempo de reacción (2,4 y 8 h). A continuación en la figura 1 se muestra la reacción de síntesis llevada a cabo:

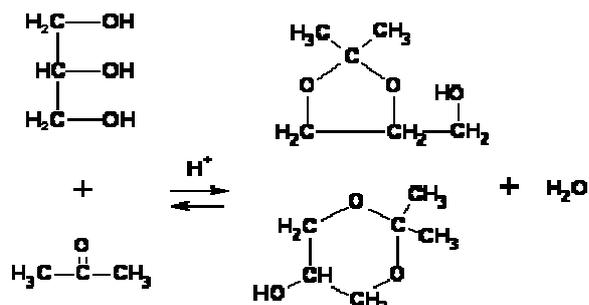


Figura 1. Reacción entre la glicerina y la acetona

2.2.3. Caracterización de productos. Al final de cada reacción se toma una muestra cuya caracterización se efectuó mediante cromatografía gaseosa en un equipo Agilent 6590 con detector TCD y una columna capilar AT-WAX, el cual permitió identificar los productos de la reacción y determinar la cantidad de glicerina que no reaccionó y de esta manera calcular la conversión de la glicerina. Finalmente, los cetales obtenidos fueron purificados por destilación al vacío y se emplearon como aditivos en mezclas con biodiesel de aceite de palma.

2.2.4. Evaluación como aditivo para biodiesel de palma: determinación de PFBT. Se realizaron mezclas del cetal con el biodiesel de palma en proporciones de 1, 3 y 5% en volumen. Las PFBT, el PN y el PF se determinaron siguiendo procedimientos descritos en las normas ASTM D2500 y D97 respectivamente.

3. Resultados y Discusión

3.1. Reacciones con catálisis heterogénea.

A continuación las figuras 2-5 se muestran los resultados de conversión de glicerina vs tiempo para los catalizadores heterogéneos en relaciones 1/3 y 1/6, las figuras 6 y 7 muestran una comparación entre estos catalizadores.

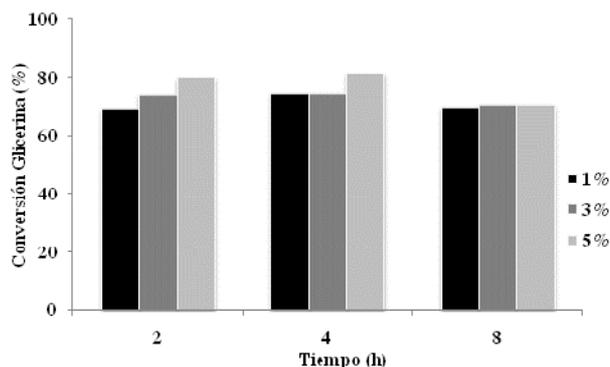


Figura 2. Reacción con Amberlyst. Rel. molar 1/3

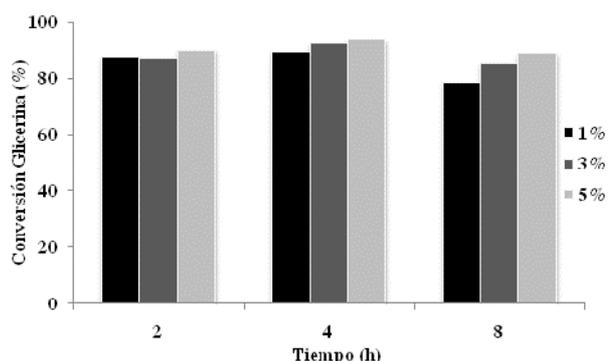


Figura 3. Reacción con Amberlyst. Rel. molar 1/6

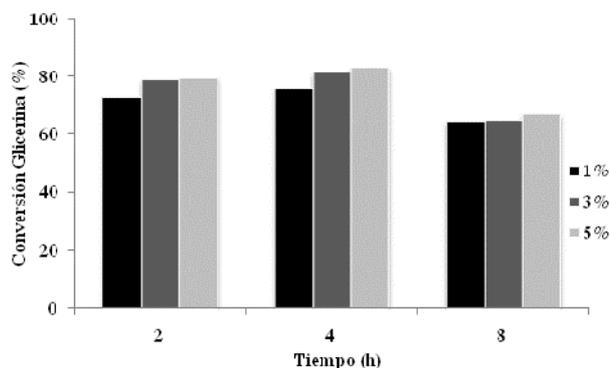


Figura 4. Reacción con Dowex. Rel. molar 1/3

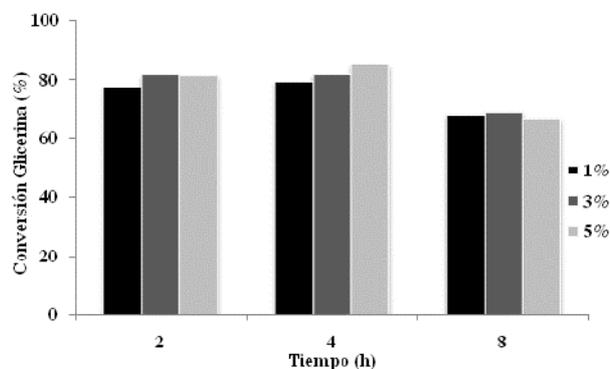


Figura 5. Reacción con Dowex. Rel. molar 1/6

En las figuras 2-5 se puede observar como la conversión de la glicerina tiende a aumentar a medida que aumenta la relación molar y el tiempo de reacción,

sin embargo, para el aumento de la cantidad de catalizador los cambios no son muy significativos, para ambos catalizadores Amberlyst y Dowex, pero se puede apreciar que para tiempos por encima de 4 horas, la conversión tiene a caer.

A continuación se muestran las figuras comparativas de ambas resinas:

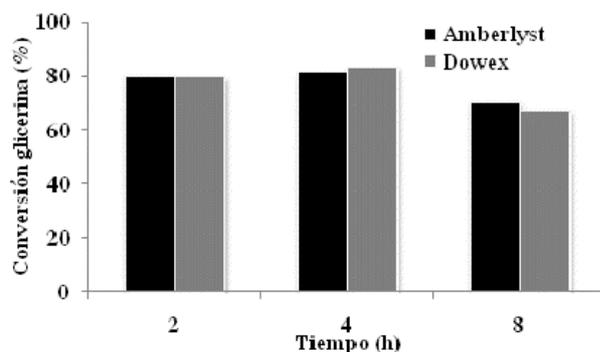


Figura 6. Comparación resinas. Rel. molar 1/3

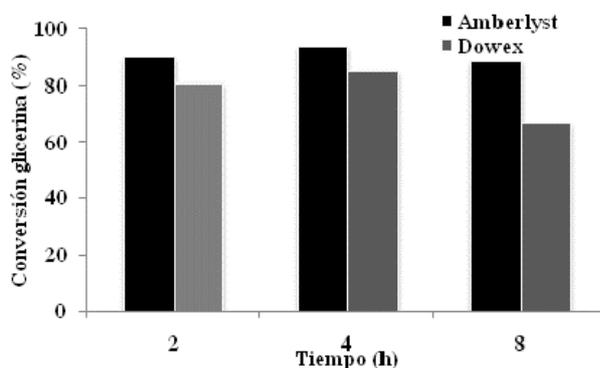


Figura 7. Comparación resinas. Rel. molar 1/6

Las figuras 6 y 7 muestran que para bajas relaciones molares la diferencia en conversión para ambas resinas no es muy significativa, sin embargo, para relaciones mayores la resina con el mejor desempeño es la Amberlyst.

Las resinas Dowex y Amberlyst son catalizadores que también pueden emplearse con agentes secantes, y la reacción de síntesis del cetal produce agua, que puede introducirse al interior de los poros de la resina y obstruir los sitios activos, lo que favorece la desactivación de la resina y detiene la reacción, lo cual puede explicar la disminución en la conversión de la glicerina en tiempos mayores a 4 horas, siendo más notoria en la Dowex, como se observa en las figuras 2-7. Adicionalmente también se puede explicar debido a que la reacción es un sistema en equilibrio que fácilmente se hidroliza y devuelve a los reactivos.

3.2. Reacciones con catálisis homogénea.

A continuación se muestran los resultados para la reacción empleando catálisis homogénea con H_2SO_4 y ácido p-toluensulfónico, para diferentes cantidades de ácido y diferentes relaciones molares. Las figuras 8-

11 muestran los resultados para ácido sulfúrico y ácido p-toluensulfónico y las figuras 12 y 13 muestran una comparación entre ambos ácidos.

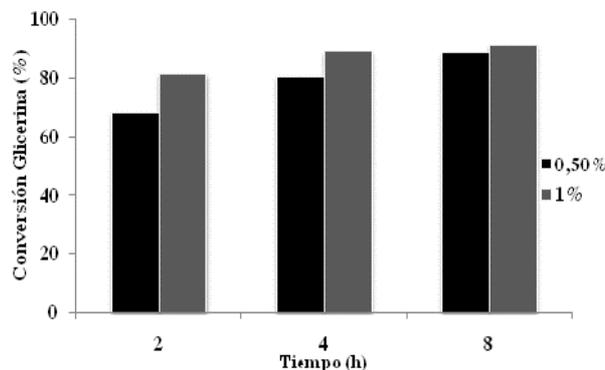


Figura 8. Reacción con H_2SO_4 . Rel. molar 1/3

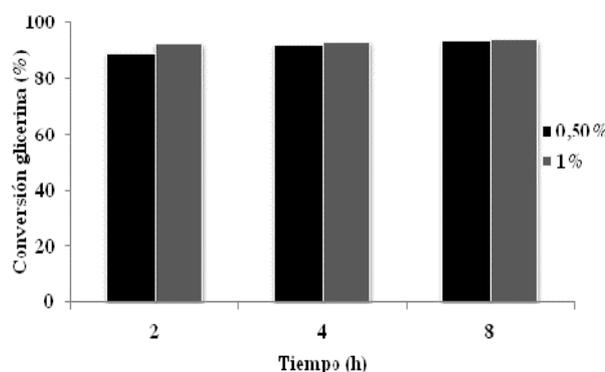


Figura 9. Reacción con H_2SO_4 . Rel. molar 1/6

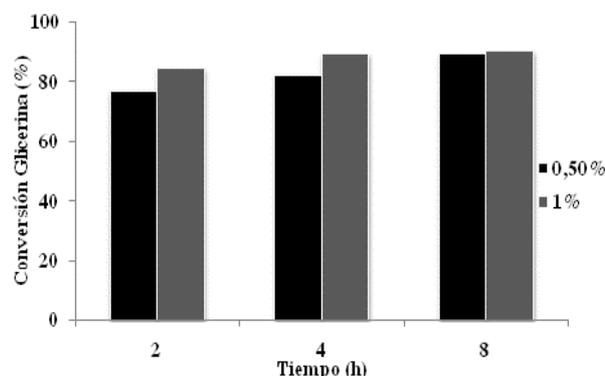


Figura 10. Reacción con p-toluensulfónico Rel. molar 1/3

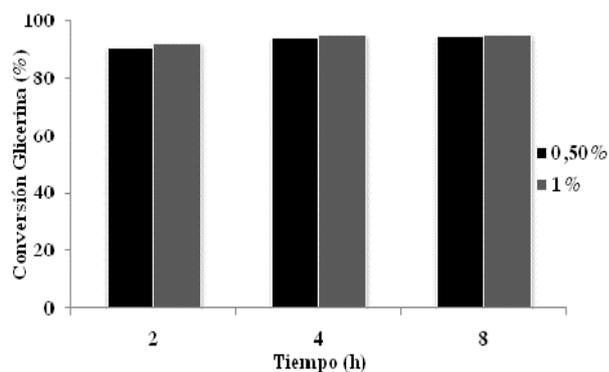


Figura 11. Reacción con p-toluensulfónico Rel. molar 1/6

Como se observa en las figuras 8-11, la conversión aumenta a medida que aumenta la cantidad de catalizador, el tiempo y la relación molar. Siendo más efectivo el ácido p-toluensulfónico, con el cual se obtiene una máxima conversión de 95%.

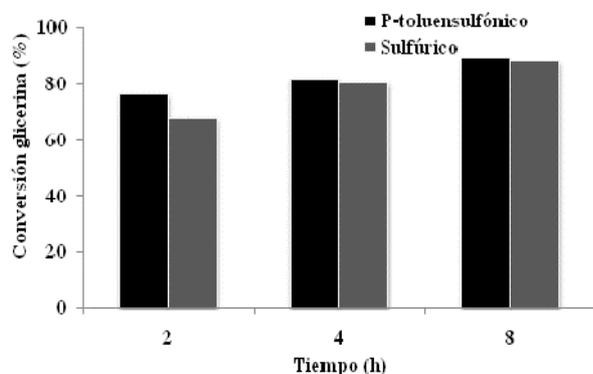


Figura 12. Comparación H₂SO₄ y A. p-toluensulfónico. Rel. molar 1/3

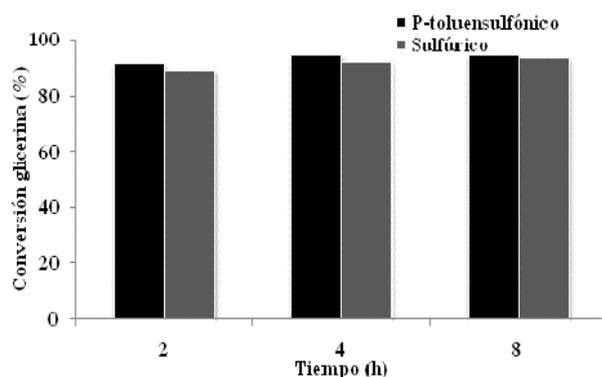


Figura 13. Comparación H₂SO₄ y A. p-toluensulfónico. Rel. molar 1/6

De acuerdo con los resultados obtenidos para la catálisis homogénea y la heterogénea, se puede concluir que los catalizadores heterogéneos evaluados en este trabajo son eficientes para la síntesis de cetales, y podrían reemplazar los homogéneos, ya que presentan conversiones comparables, además que los procesos de purificación se hacen menos complicados y la carga contaminante al ambiente se reduce al no

requerir etapas de neutralización para retirar el catalizador.

3.3. Propiedades de flujo en frío de las mezclas

Se efectuaron mezclas del biodiesel de palma con el cetal obtenido en proporciones de 1, 3 y 5% en volumen. Se midieron el PN y PF para el biodiesel de aceite de palma puro y mezclado con el aditivo. El PN y PF se determinó empleando el esquema que se muestra en la figura 14, de acuerdo con las normas ASTM D2500 y D97 respectivamente. Se emplea el mismo montaje para ambas pruebas, la diferencia está en la posición del termómetro:

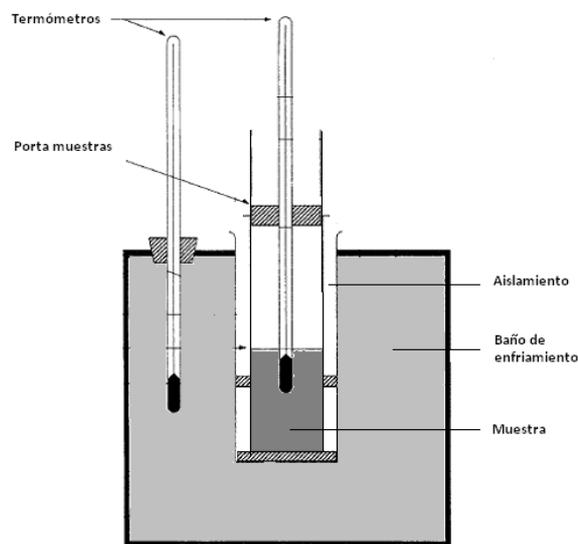


Figura 14. Esquema sistema para medición de PN y PF

El PN se define como la temperatura a la cual se observa una nube de cristales en el seno de la muestra líquida y el PF es la temperatura a la cual un líquido al ponerse en posición horizontal deja de fluir.

A continuación en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para las PFBT medidas a cada muestra con diferente cantidad de aditivo

Tabla 2. PFBT para las mezclas con el cetal

	PN	PF
B100	16	12
1%	14	11
3%	13	10
5%	12	9

Como se observa, las PFBT son mejores para el biodiesel con el aditivo que para biodiesel puro. El PN más bajo corresponde a la mezcla con 5% de acetal, con los cuales se logra una reducción de 4°C con respecto al valor de dicha propiedad para los metilésteres. El PF se logra disminuir en 3 °C. La adición de 1, 3 y 5% tiene mayor efecto en el mejoramiento del PN del biodiesel. Este aditivo actúa

como modificador de los cristales del biodiesel que se forman a baja temperatura.

El PN es un parámetro físico empleado para determinar la resistencia a la cristalización y por tanto para estimar rápidamente su estabilidad al frío. La efectividad en la disminución del PN de las muestras puede ser causada por inter-reacciones entre los grupos hidroxilo de la molécula del aditivo y los grupos éster y carbonilo del biodiesel, las cuales pueden reducir la velocidad de cristalización y solidificación, al modificar el tamaño y forma de los cristales que se forman.

Como puede verse, aditivos del tipo cetales derivados de la glicerina son efectivos en el mejoramiento de las PFBT del biodiesel de palma, sin embargo, es necesario realizar pruebas empleando otros aditivos o técnicas adicionales que permitan mejorar aun mas estas propiedades ya que en estos valores el uso del biodiesel se sigue restringiendo en zonas de temperatura ambiente por debajo de estos.

4. Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento al grupo de investigación Procesos Físicoquímicos Aplicados (PFA) de la Universidad de Antioquia y a Colciencias por su financiación.

5. Referencias

1. Ali, Y., Hanna, M., & Cuppett, S. (1995). Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *JAACS*, 72 (12), 1557-1564.
2. Augusti, R., & al, E. (2006). Atmospheric pressure eberlin transacetalization reactions in the heterogeneous liquid/gas phase. *International Journal of Mass Spectrometry*, 253, 281-287.
3. Avella, F., Galtieri, A., & Fiumara, A. (1992). Characteristics and utilization of vegetable derivatives as diesel fuels. *Riv. Combust.*, 46, 181-188.
4. Bruchmann, B., & Haerberle, K. (1999). *Patente n° US 5.917.059*.
5. Canaki, M., & Van Gerpen, J. (2003). Comparison of engine performance and emissions for petroleum diesel fuel, yellow grease biodiesel and soybean oil biodiesel. *Trans ASAE*, 46 (4), 937-944.
6. Chiu, C., Schumacher, L., & Suppes, G. (2004). Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Energy*.
7. Chuang-Wei, C., Schumacer, L., & Suppes, G. (2004). Impacts of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass and Bioenergy*, 27, 485-491.
8. Delfort, B., & Durand, I. (2003). *Patente n° US 6890364*. Francia.
9. Delgado, J. (2004). *Patente n° ES2201894A1*. España.
10. Deutsch, J., Martin, A., & Lieske, H. (2007). Investigations on heterogeneously catalyzed condensations of glycerol to cyclic acetals. *Journal of catalysis*, 245, 428-435.
11. Dunn, R., & Bagby, M. (1995). Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *J. Am. Oil Chem. Soc*, 71, 895-904.
12. Fedepalma. (2007). *Federación de palmicultores de Colombia*. Recuperado el enero de 2008, de www.fedepalma.org.co
13. Filley, J. (2004). New lubricants from vegetable oil: cyclic acetals of methyl 9,10-dihydroxystearate. *Bioresource Technology*, 96, 551-555.
14. Goncalves, V., Pinto, B., Silva, J., & Mota, C. (2008). Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today*, 1-5.
15. Gonzalez, M., & al, E. (2002). Winterization of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. *Fuel*, 81, 33-39.
16. Huang, C., & Wilson, D. (2000). Improving the Cold Flow Properties of Biodiesel. *91 st AOCS' Annual Meeting*, (págs. 128-135). San Diego.
17. Isi_igür, A., Karaosmano_lu, F., Aksoy, H., Hamdallahpur, F., & Gülder, Ö. (1994). *Appl. Biochem. Biotechnol*, 45-46, 93-102.
18. Kien, H., & etal. (1997). Production technology of palm diesel. *Palm Oil Research Institute of Malaysia*.
19. Knothe, G., Vangerpen, J., & Krahl, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press.
20. Lee, I., Johnson, L., & Hammond, E. (1995). Use of Branched chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc*, 72, 1155-1160.
21. Lee, I., Johnson, L., & Hanmond, E. (1996). Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. *JAACS*, 73 (5), 631-636.
22. Loui, T. L., Teoh, C. M., Yeong, S. K., Mamot, S., & Salmiah, A. (2006). Studies to Improve The Low Temperature Performance of palm oil Products. *Journal of Oil Palm research*, 17, 1-5.
23. Meyer, O., & etal. (2004). *Patente n° US 01152920-A1*. Estados Unidos.
24. *Ministerio de Minas y Energia de Colombia*. (2007). Recuperado el marzo de 2008, de www.minminas.gov.co
25. Nelson, L., Foglia, T., Dunn, R., & Marmer, W. (1997). Low-. Temperature Properties of Alkyl Esters of Tallow and Grease. *JAACS*, 74 (8), 951-955.
26. Park, J. Y., Kim, D., & Lee, J. (2007). Blending Effects of Biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technolgy*.

27. Read, R. (2003). Synthesis of fluorous acetal derivatives of aldehydes and ketones. *Tetrahedron letters*, *44*, 7045-7047.
28. Rudolph, V., & He, Y. (2004). Research and development trends in biodiesel. *Dev Chem Eng Miner Process*, *12*, 461-474.
29. Rushang, M., Joshi, R., & Pegg, M. (2006). Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel*, *86*, 143-151.
30. Shumacher, L., Wetherell, W., & Fisher, J. (1999). Cold Flow Properties of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. *Annual International Meeting ASAE*, 320-321.
31. Thomas, B., & al, e. (2005). Synthesis of dimethyl acetal of ketones: design of solid acid catalysts for one-pot acetalization reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, *80*, 65-72.