

# Simulación de un Proceso de Producción de Biodiesel por Lotes a Través de Medios Químicos

## Simulation of a Process Batch Production of Biodiesel Through Chemical

M.Sc. Katty Cantero Vergara <sup>1</sup>, M.Sc. John Faber Archila <sup>2</sup>

*1, Ingeniería Mecánica, M.Sc., Profesora tiempo completo Universidad Autónoma del Caribe  
kcantero@uac.edu.co*

*2, Profesor Investigador Universidad Industrial de Santander UIS, Director Grupo de Investigación GIROD  
jfarchid@uis.edu.co*

*Recibido 1/04/2009, Aceptado 25/06/2010*

### RESUMEN

El proceso de producción de biodiesel a partir de medios químicos se desarrolla en tres etapas, transesterificación, separación y lavado. La primera es asociada básicamente a la reacción desarrollada dentro del reactor para dar origen al biodiesel y glicerina como subproducto. Debido a que los anteriores resultan en una mezcla es necesario realizar la separación del biodiesel, lo que constituye la segunda etapa. En la etapa final se realiza el lavado para retirar los productos intermedios remanentes con la finalidad de cumplir con las especificaciones de las propiedades del biodiesel y evitar la saponificación. En el siguiente artículo se presenta una revisión acerca de la reacción desarrollada a partir de metanol y aceite de palma para dar origen al biodiesel, así mismo se presenta la metodología utilizada para el desarrollo de una simulación de la primera etapa de producción de biodiesel, utilizando Hysys<sup>®</sup> como entorno de simulación.

**Palabras clave:** Simulación, Reacción, Biodiesel, CSTR, Producción.

### ABSTRACT

The process of biodiesel production from chemical means is developed in three stages, transesterification, separation and washing. The first stage is associated primarily with the reaction developed within the reactor to produce biodiesel and glycerin as a subproduct. Due to this reaction, the result is a mixture and it is necessary separation of biodiesel from glycerin, which constitutes the second stage. In the final stage is carried out a washing procedure in order to remove remaining intermediate products to meet the specifications of the properties of biodiesel and avoid the saponification process. The following article presents a review about the reaction developed from palm oil and methanol to produce biodiesel, and also presents the methodology used to develop a simulation of the first stage of production of biodiesel using Hysys<sup>®</sup> as simulation environment.

**Key words:** Simulation, Biodiesel, Production, Batch.

## Introducción

El uso de los aceites vegetales en motores diesel es casi tan antiguo como el motor diesel mismo. En 1900, Rudolf Diesel, tuvo éxito al poner a funcionar un motor de combustión interna con aceite vegetal, más adelante en los 70's y 80's se adelantaron investigaciones en búsqueda de combustibles amigables con el medio ambiente que reemplazaran a los combustibles convencionales (derivados del petróleo) [1], en este contexto los biocombustibles surgen como una solución ante la preocupación por el agotamiento de los recursos no renovables.

Actualmente los biocombustibles se encuentran en un constante crecimiento debido a la problemática ambiental y altos precios de hidrocarburos, de tal forma que distintos países se encuentran desarrollando nuevas e innovadoras formas de obtener distintos tipos de biocombustibles y energías renovables, entre las cuales se pueden mencionar bioetanol, biogas, hidrogeno y biodiesel. No obstante en Colombia constantemente se investiga en distintas formas de producir biocombustibles entre los que se destaca el Biodiesel y aunque la industria de los biocombustibles es un hecho aún falta un amplio camino por recorrer. Entre los principales beneficios que otorga esta investigación es permitir plantear un modelo simulado en el cual en investigaciones posteriores se puedan realizar cambios en las distintas concentraciones y tipos de materia prima para observar un comportamiento aproximado del proceso de producción de Biodiesel y extender el modelo a un proceso de producción en continuo.

### 1. Fundamentos Teóricos

El biodiesel se puede definir de acuerdo con la ASTM (American Society for Testing and Materials) [2], el Biodie-

sel se puede definir como un mono-alquil éster de largas cadenas de ácidos grasos como son los aceites vegetales o la grasa animal, los cuales comúnmente son usados en motores diesel como combustible. "Bio" representa la fuente biológica y "diesel" implica que es usado como combustible. Su producción típica es por medio de una reacción de transesterificación utilizando alcohol, generalmente metanol o etanol, aceite vegetal o animal, en presencia de un catalizador.

En comparación con los combustibles derivados del petróleo, el Biodiesel ha ganado aceptación como una alternativa de combustible por las siguientes razones [1].

- Es renovable. El Biodiesel es derivado de aceite vegetal o grasa animal, las cuales se encuentran disponibles en la naturaleza.
- Es biodegradable y no tóxico. De acuerdo a pruebas realizadas en Europa el Biodiesel producido a partir de aceite de colza es 99.6% biodegradable.
- Emite menos cantidad de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarburos quemados que otros combustibles.
- Tiene un alto punto de ignición, (aproximadamente 150°C), los combustibles derivados del petróleo tienen un punto de ignición mas bajo (aproximadamente 50°C). Debido a esta característica son menos volátiles, y por lo tanto son más seguros para transportar o manipular.

Las propiedades de los aceites vegetales comunes y sus metil-esteres (Biodiesel) son mostrados y comparados con las propiedades del Diesel en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades de algunos aceites vegetales y sus metil-esteres (Biodiesel) y el combustible diesel [3]

Propiedad	ACEITES			ESTERES			Diesel
	Soja	Girasol	Canola	De Soja	De Girasol	De Canola	
Viscosidad (mPa.s)	31.9	30.0	33.7	4.6	4.4	5.2	2.6
Densidad (kg/cm <sup>3</sup> )	910.78	910.78	910.78	922.77	874.83	862.85	850.86
Energía Térmica (kJ/kg)	39,623	39,575	39,709	39,800	39,800	40,449	45,343
Punto de Nube (°C)	-3.9	7.2	-3.9	2	0	10	-15
Punto de Ignición (°C)	254	274	250	171	164	180	52
Punto de Ebullición (°C, atm.)	380	380	400	350	-	340	350
Número Cetano	38	37	37	46.2	46.6	54	47

Por otro lado, el Biodiesel presenta también algunas limitaciones [4]:

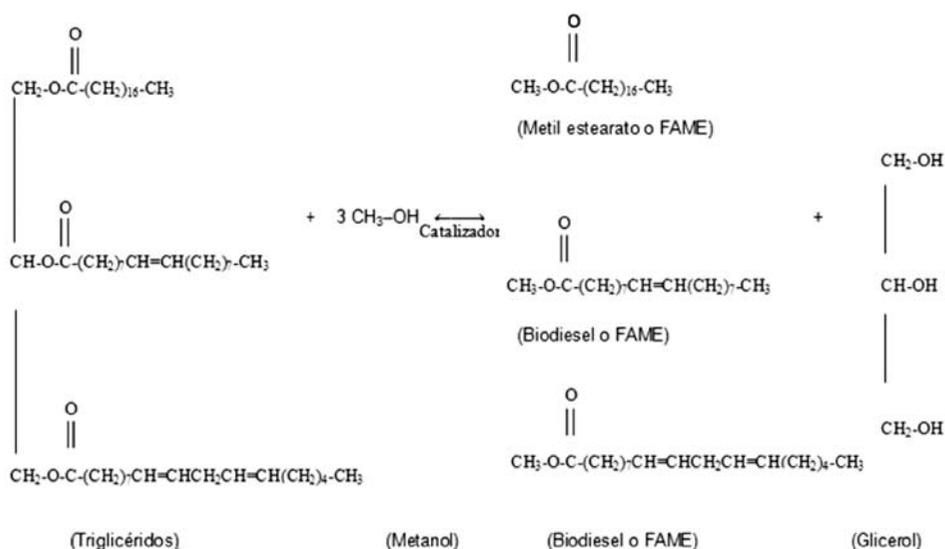
- Bajo poder calorífico, lo cual representa menor potencia cuando el combustible se quema.
- Pobres propiedades térmicas, lo que significa una desventaja cuando el Biodiesel es usado en climas fríos.
- Produce mayor cantidad de emisiones de óxido de nitrógeno (NOx) que los combustibles derivados del petróleo, sin embargo estas emisiones pueden ser reducidas ajustando la temperatura de combustión.

Sin embargo, antes de estas limitaciones el Biodiesel parece ser una buena alternativa ante la problemática ambiental que se vive actualmente.

### 1.1. Descripción de la Reacción de Producción de Biodiesel

Químicamente los aceites vegetales se pueden expresar como triglicéridos los cuales reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador, produciendo un alquil-éster y glicerina [5]. Esta reacción recibe el nombre de transesterificación, que implica la conversión de un éster en otro éster, los alcoholes más recomendados son metanol, etanol y butanol, debido a su bajo costo, el más usado comúnmente es el metanol. Los ésteres resultantes de la reacción reciben el nombre de ácidos grasos y metil-ésteres (FAME o Biodiesel) La reacción de transesterificación es ilustrada en la figura 2.

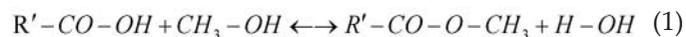
Figura 2. Reacción de Transesterificación [1]



Por otro lado los triglicéridos están compuestos de tres largas cadenas de ácidos grasos, cuando éstos reaccionan con el alcohol tres cadenas de ácidos grasos son liberadas, éstas se unen con el metanol y forman el Biodiesel. En general, para obtener un equilibrio del lado derecho de la reacción se requiere una gran cantidad de alcohol. La reacción se lleva a cabo muy cerca del punto de ebullición del alcohol y a una presión ligeramente superior a la atmosférica, con lo cual se asegura que la reacción se lleve a cabo en estado líquido. El catalizador utilizado puede ser hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o ácido sulfúrico.

Con respecto a la transesterificación, hay tres aspectos que vale la pena resaltar. Primero, los aceites vegetales usual-

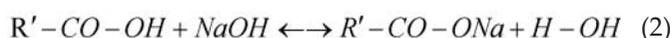
mente contienen de 2-10% de ácidos grasos libres, los cuales pueden reaccionar con alcohol en presencia del catalizador y producir alquil-éster y agua, esta reacción recibe el nombre de esterificación, y se describe en la ecuación 1. [1]



Ambas reacciones, esterificación y transesterificación son reversibles y suceden simultáneamente bajo ciertas condiciones. Según su polaridad, los ácidos grasos libres se disuelven fácilmente en el alcohol, la esterificación de los ácidos grasos es más rápida que la de los triglicéridos. Una diferencia entre la transesterificación y la esterificación es

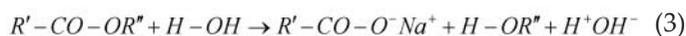
que la primera reacción puede ser catalizada por catalizadores ácidos o alcalinos, mientras que la esterificación solo puede ser catalizada por medio de catalizadores ácidos. Los alquil-ésteres solo pueden ser producidos bajo condiciones ácidas. Es decir el sistema catalizador ácido es insensible a los ácidos grasos libres.

Segundo, cuando se usan catalizadores alcalinos para llevar a cabo la transesterificación, los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador alcalino, en una reacción conocida como neutralización, produciendo jabón y agua, en esta reacción el catalizador alcalino es consumido como reactante, la neutralización se muestra en la ecuación 2. [1]



Los productos intermedios resultantes de la transesterificación deben ser eliminados de ser posible completamente ya que estos influyen en la eficiencia del metil-éster (Biodiesel) producto final de la reacción de transesterificación.

En tercer lugar es importante destacar que la presencia de agua interfiere tanto en la esterificación como en la transesterificación. En presencia de un catalizador ácido, el éster una vez formado puede ser hidrolizado, este proceso se describe en la ecuación (3). [1]



Esta reacción es reversible. Las ecuaciones 2 y 3, son conocidas como saponificación.

Por esta razón, en presencia de agua el sistema de un catalizador alcalino promueve la formación de jabón, en otras palabras, el sistema de catalizador alcalino es mas sensible al agua que un sistema de catalizador ácido.

## 1.2. Identificación de Insumos para la Producción de Biodiesel

El Biodiesel es el resultado de la transesterificación de aceite vegetal o animal con alcohol en presencia de un catalizador ácido o alcalino. A continuación se describen los compuestos requeridos para llevar a cabo la reacción.

### • Aceite vegetal

La mayoría de los aceites vegetales son triglicéridos (TG), químicamente los TG son la combinación de ácidos grasos con glicerol, estos ácidos grasos están conformados por diferentes componentes algunos de ellos en abundancia, y otros tantos en una cantidad considerablemente baja, en la tabla 2 se muestra una lista de la composición de algunos aceites vegetales que han sido estudiados como fuente de producción de Biodiesel.

Tabla 2. Porcentaje en peso de los componentes de algunos aceites vegetales [6]

Aceite de	Saturado					Mono insaturado	Poly insaturado	
	Ácido Cáprico	Ácido Láurico	Ácido Mirístico	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico	Ácido Oleico	Ácido Linoleico	Ácido - a-Linoleico
Almendra	-	-	-	7	2	69	17	-
Bacalao	-	-	8	17	-	22	5	-
Coco	6	47	18	9	3	6	2	-
Maíz	-	-	-	11	2	28	58	1
Semilla de algodón	-	-	1	22	3	19	54	1
Oliva	-	-	-	13	3	71	10	1
Palma	-	-	1	45	4	40	10	-
Oleína de palma	-	-	1	37	4	46	11	-

Generalmente para la producción de Biodiesel se utiliza aceite de palma refinado, blanqueado y deodorizado, que es un aceite de origen vegetal obtenido del mesocarpio de la fruta de la palma *Elaeis* (*E. guineensis*), el aceite de palma es saturado solamente en un 50% y se encuentra conformado básicamente por ácidos grasos, los cuales son largas cadenas hidrocarbonadas de tipo lineal, con un número par de átomos de carbono y que tienen en un extremo de la cadena un grupo carboxilo (-COOH) [5].

#### • Alcohol

Los alcoholes utilizados en la fabricación del Biodiesel son siempre de cadena corta (C1-C4), siendo los ésteres de metanol los más comunes, debido que la obtención del etil éster es mucho más complicada, además, los ésteres de propanol y butanol se producen exclusivamente en una reacción con catalizador ácido mucho más costosa que las reacciones de metil y etil éster. El alcohol utilizado en la transesterificación debe ser absoluto ya que cualquier cantidad de agua (a partir de un 2%) revierte la reacción llevándola al equilibrio y deteniendo así la ruptura de los triglicéridos, sin embargo cuando el catalizador es una lipasa (enzima), el alcohol puede llegar a tener hasta un 5% de agua [5]. La separación del alcohol del agua se complica a partir del 96% ya que el alcohol tiene una gran afinidad con el agua, sin embargo existen diversos métodos de separación.

#### • Catalizador

Generalmente las reacciones de esterificación en fase líquida necesitan un catalizador que aporte iones hidrógeno, de esta forma se alcanzan velocidades de reacción razonables. Los catalizadores pueden ser ácidos o bases, el ácido sulfúrico es un catalizador ideal, ya que aporta los iones de hidrógeno necesarios y además ayuda a incrementar el rendimiento de la reacción absorbiendo el agua que se forma durante ella y disminuyendo el impacto de los ácidos grasos sobre la reacción, ya que éstos no se combinan con el ión sulfato, la única diferencia es que la transesterificación bajo condiciones ácidas es mucho más lenta y sensible al equilibrio que la reacción en condiciones básicas, y por lo tanto no existirá una completa conversión del aceite al éster, para evitar esto el procedimiento requiere dos etapas, una ácida en primer lugar y luego una básica, el rendimiento de la reacción se incrementa de este modo, algunos catalizadores comunes son hidróxidos, metóxidos y etóxidos de sodio o potasio.

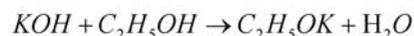
#### 1.2.1. Identificación de Etapas del Proceso de Producción de Biodiesel por Lotes

La conversión de los aceites vegetales en etil-éster para su utilización como Biodiesel involucra la transesterificación

de los triglicéridos del aceite a ésteres simples (mono-ésteres) de los ácidos grasos que los componen. Para realizar esta conversión, el aceite vegetal se mezcla con alcohol etílico usando hidróxido de potasio como catalizador. Durante el proceso se produce glicerol, el cual es insoluble en el éster, y siendo más pesado se decanta, llevando consigo la mayoría del catalizador disuelto. A pesar del asentamiento inicial, algunos subproductos indeseables pueden permanecer en el éster, causando problemas en la etapa de lavado.

#### • Formación del etóxido

El primer paso es mezclar el etanol con el hidróxido de potasio para formar etóxido de potasio, y se forma de acuerdo a la siguiente reacción [5].



#### • Transesterificación

La mezcla Etanol-KOH es entonces vertida en el aceite dentro del reactor, cada uno de los reactivos entra al reactor a presión atmosférica y a temperatura ambiente, a excepción del aceite, el cual es precalentado hasta alcanzar una temperatura superior a los 120°C, con el fin de evaporar cualquier rastro de humedad, la cual pondría en riesgo el correcto desarrollo de la reacción de transesterificación.

#### • Separación

En una reacción completa y exitosa, el glicerol comienza a separarse inmediatamente y la decantación se completa la mayoría de las veces en una hora. Después del asentamiento inicial, el contenido es mezclado de nuevo y agitado por 40 minutos. Después de los primeros 20 minutos de agitación se añade agua en una proporción igual a un 15% del volumen inicial del aceite usado en la reacción. Esta mezcla se deja decantar de 24 a 48 horas (estos tiempos se pueden reducir considerablemente si se usa centrifugación), entre mayor sea el tiempo de separación más sencillo será el proceso de lavado. Después de la re-mezcla del glicerol, la adición de agua y la culminación de la separación, se drena la capa inferior, la cual contiene glicerol y agua.

#### • Lavado

Finalmente, para remover el alcohol remanente y los restos de potasio, glicerol o jabón, el éster es lavado con agua en una proporción volumétrica del 30% de agua. Para este procedimiento existen diversos métodos, sin embargo el más recomendable es el lavado de burbujas de aire, ya que reduce significativamente el tiempo de lavado.

## 2. Metodología

La metodología definida para el desarrollo de esta investigación se inició con una etapa de recolección y análisis de la información, se revisaron distintas bases de datos y tesis asociadas al tema de investigación. Esto con el objetivo de comprender claramente el proceso de producción de Biodiesel, comprendiendo la estequiometría de la reacción y métodos experimentales de obtención a escala de laboratorio.

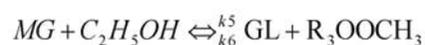
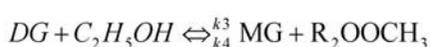
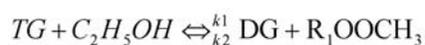
Con base a lo anterior se definieron las variables relevantes del proceso como líneas de alimentación de metanol, oleica de palma, cantidad de catalizador y sus respectivas concentraciones para garantizar la estequiometría estudiada anteriormente. De igual manera se revisaron las formas de operación de los distintos equipos involucrados en el proceso de producción, tales como reactor CSTR, bombas, tanques, válvulas e intercambiadores.

Partiendo de la base teórico practica a escala de laboratorio se desarrollo la simulación de la reacción de transesterificación en estado estable en el ambiente de simulación de Hysys, los resultados obtenidos fueron comparados con datos publicados en literatura.

## 3. Resultados

El desarrollo de la Simulación del Proceso de Producción de Biodiesel por Lotes se llevo a cabo conociendo que al completar la reacción de transesterificación de Triglicéridos (TG) con Metanol en presencia de un catalizador alcalino, se producen esteres de ácidos grasos y glicerol. A su vez, también se forman dos productos intermedios, que al final no harán parte de los productos finales; Monoglicéridos (MG) y Diglicéridos (DG). La plataforma de simulación utilizada fue HYSYS® versión 3.1.

Entre los estudios que existen acerca de la cinética de la transesterificación de ácidos grasos se han establecido varios modelos cinéticos, los cuales concuerdan en establecer un mecanismo de reacción que consiste en tres reacciones reversibles. Con base en esto se pudo establecer que el mecanismo de reacción o pasos intermedios por los cuales se realiza la reacción serian [5]:



Cada uno de estos componentes tiene asociada su expresión química y propiedades, las cuales son de alta importancia desarrollar satisfactoriamente la simulación de la

reacción de transesterificación, algunos de los elementos se encuentran claramente definidos en la librería disponible en Hysys, sin embargo algunos de ellos como el caso de los triglicéridos, digliceridos, monogliceridos y cloruro de sodio no se encontraron disponibles, por lo tanto fue requerido crearlos a partir de algunas de sus propiedades utilizando la opción creación de hipotéticos en Hysys, finalmente son adicionados a la lista de componentes del software. En la tabla 3, se especifican la lista de componentes utilizados durante toda la simulación, los cuales conforman las distintas composiciones de las corriente de entrada, salida e intermedias del proceso simulado de producción de Biodiesel.

Tabla 3. Elementos usados en el ambiente de simulación

Componente	Fórmula molecular
Triglicéridos	$C_{57}H_{104}O_6$
Diglicéridos	$C_{39}H_{72}O_5$
Monoglicéridos	$C_{21}H_{40}O_4$
Cloruro de Sodio	NaCl
Metanol	$CH_4O$
Biodiesel (M-Oleate)	$C_{19}H_{36}O_2$
Glicerina	$C_3H_8O_3$
Hidróxido de Sodio	NaOH
Acido Clorhídrico	HCl

Definidos todos los componentes, el primer paso es la creación de corrientes de entrada, para dar paso al desarrollo de la reacción, por lo tanto el primer paso para la obtención de Biodiesel es la creación del metóxido, definido como la mezcla del alcohol con el catalizador, ésta se lleva a cabo en un mezclador (mix-100), la corriente de metanol que entra al mezclador está conformada por el alcohol fresco ( corriente 45), una vez se tiene una mezcla homogénea ( corriente 3) el metóxido entra a al tanque (V-102), el cual contiene la mezcla que es enviada reactor CSTR, el metóxido al momento de abandonar el tanque posee una temperatura diferente a la requerida por el reactor, por lo cual se hace necesario desarrollar un precalentamiento con un intercambiados (E-102) con el fin de garantizar la temperatura de la mezcla a la entrada del reactor.

La segunda entrada del sistema es el aceite, que es el precalentamiento del aceite, (calentador E-100), hasta una temperatura por encima de los 100°C con el fin de eliminar cualquier rastro de humedad. Considerando las condiciones de operación del reactor, la entrada del aceite debe ser de 60°C, por lo tanto se dispone de un intercambiador de calor (E-101), con la intención de asegurar que la corrien-

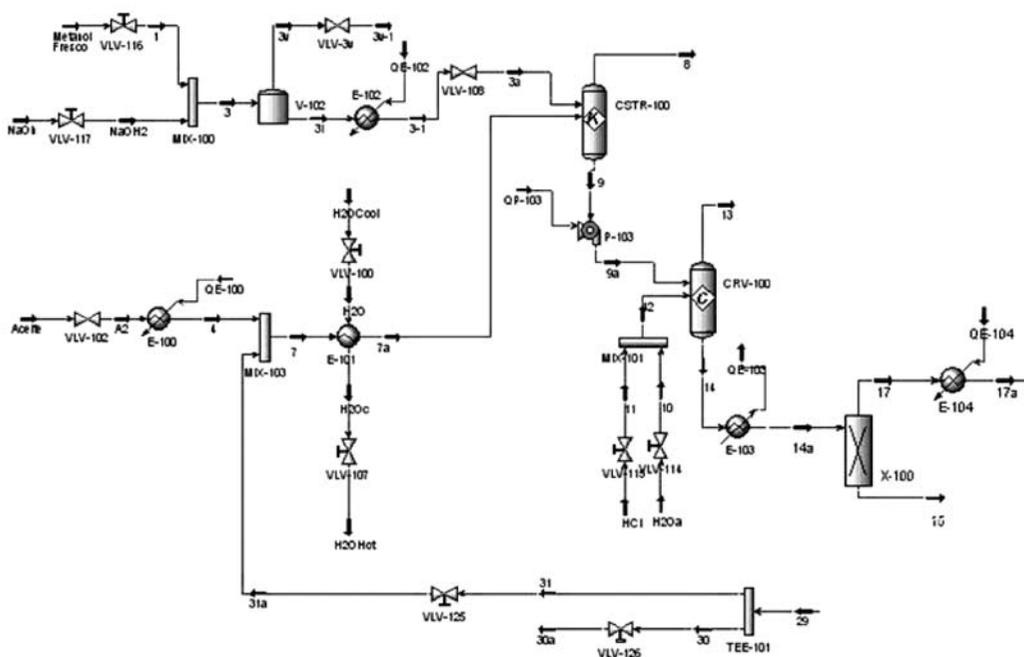
te de aceite seco alcance esta temperatura. Luego las dos corrientes de entrada se ingresarán al reactor continuo (CSTR-100) [7][8], en el cual se lleva a cabo la reacción de transesterificación, considerando su estequiometría de la reacción, durante el proceso aparece la presencia de productos intermedios como diglicéridos, monoglicéridos, glicerina y el producto final, Biodiesel.

Cuando los productos salen del reactor comienza la tercera etapa del proceso, la separación, pero antes de éste se debe adicionar ácido clorhídrico, el cual reaccionará con el catalizador para inhibirlo y separarlo del proceso, esto

se realiza por medio de un reactor de conversión (CRV-100), la corriente resultante de este equipo es enviada a el *Component Splitter* (X-100), el cual se encargara de realizar la separación de glicerina, cloruro de sodio, residuos de catalizador y agua a través de la corriente 15 y el biodiesel final es obtenido por la corriente 17.

Durante el desarrollo de la simulación de la reacción de transesterificación se simularon también equipos como válvulas, bombas y mezcladores con el fin de manipular los flujos máscicos en situaciones de análisis posteriores. En la figura 2 se presenta el proceso completo simulado.

Figura 2. Simulación del proceso de producción de Biodiesel por lotes.



#### 4. Conclusiones

- En esta investigación se desarrollo una simulación de la etapa de transesterificación y separación del proceso de producción de biodiesel por lotes, utilizado como materia prima aceite de palma y metanol. Destacando que el uso de entornos de simulación como Hysys representa una herramienta valiosa para la predicción y análisis del comportamiento de distintos procesos químicos, a la vez que se obtienen resultados confiables sin incurrir en altos costos y experimentación.
- En cuanto al desempeño de la simulación se presto mayor interés en el reactor de conversión simulado

a partir de las reacciones estequiométricas teóricas planteadas, el cual arrojó un porcentaje de conversión del 88%. En cuanto a los componentes simulados como hipotéticos se desempeñaron correctamente en la simulación, sin ocasionar problemas en la convergencia del sistema.

- El *Component Splitter* (X-100) en el ambiente de Hysys es un equipo que realiza una operación matemática para simular el proceso de separación, por lo cual resulta conveniente debido a que simplifica en gran medida el proceso de separación de los elementos que no serán utilizados.

## **Referencias**

- [1] ZHANG, Y. DUBÉ M.A. MALEAN D.D. y KATES, M. Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: Process Design and Technological. Bioresource Technology Volume 89, Issue 1, 1-16p, 2003.
- [2] ASTM D 6751:2002 "Standard Specification for Biodiesel Fuel (B-100) Blend Stock for Distillate Fuels."
- [3] The Use of Vegetable Oils and Trhy Derivates as Alternative Diesel Fuels.
- [4] KNOTHE, G. DUNN, R. y BAGBY, M. The Use of Vegetable Oils and Trhy Derivates as Alternative Diesel Fuels. American Chemical Society 36p.
- [5] ÁVILA GÓMEZ, Adrián. Desarrollo de la Cinética de la Transesterificación de Transesterificación del Etil Ester de Oleica de Palma. (2006) 160p. Trabajo de Grado (Maestría en Ingeniería Mecánica). Universidad del Norte. Departamento de Ingeniería Mecánica.
- [6] Fatty Acid Composition of Some Common Edible Oils. National Renewable Energy Laboratory. (Online). Disponible en Internet en <http://www.nrel.gov>
- [7] McCabe Warren, SMITH Julian. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Sexta ed 1199p.
- [8] PERRY Robert, GREEN Dow. Perry Manual del Ingeniero Químico. Tercera ed. Tomo I 340p.
- [9] CONNEMANN, J. FISHER, J. Biodiesel in Europe 1998. Brazil (1998) 16p.
- [10] JANAUN, J., and NAOO, E. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 14, Issue 4, 1312-1320p, 2010.
- [11] LEUNG, D., WU, X. and LEUNG, M.A Review on biodiesel production using catalyzed transesterification . Applied Energy Volume 87, Issue 4, 1083-1095p. 2010.