

Producción de biodiesel en condiciones supercríticas

Mariana Isabel De Lucca, María Cristina Gely y Ana María Pagano

Núcleo TECSE, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría, Argentina, apagano@fio.unicen.edu.ar.

Resumen

El presente trabajo analiza la factibilidad de una planta de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales. Se estudiaron diversas materias primas y rutas de reacción, seleccionándose el aceite vegetal de soja y la transesterificación supercrítica en una etapa como el proceso de producción óptimo. El proceso productivo propuesto consiste en la reacción bajo condiciones supercríticas de metanol y aceite vegetal, obteniéndose como producto primario biodiesel y glicerol como producto secundario. Luego de la reacción principal se realizan una serie de etapas de purificación del biodiesel, entre las que se incluyen evaporación para eliminar metanol del producto y decantación para separar el biodiesel del glicerol.

Palabras Clave: biodiesel, supercrítico, simulación, factibilidad.

Introducción

El panorama actual de agotamiento de los combustibles fósiles tradicionales, se traduce en una situación en la cual la producción de petróleo no puede seguir a la demanda asociada al crecimiento económico [1].

Debido a cuestiones ambientales, económicas, sociales, y estratégicas, los biocombustibles –combustibles producidos a partir de la biomasa y por tanto una energía renovable- han adquirido una importancia y valoración creciente. Ambientales, a razón de las implicancias de su uso en la reducción de las emisiones de carbono; económicas, por las perspectivas de agotamiento de combustibles fósiles frente al crecimiento continuo de la demanda, la potencialidad del sector agropecuario para posicionarse como fuente de energía, generando inversión, trabajo y valor agregado a la cadena; sociales, por la

generación de oportunidades para la agricultura en general; y estratégicas, en el sentido de fomentar las fuentes energéticas renovables, adaptadas a las tecnologías actuales, evitando grandes modificaciones en los motores que utilizan combustibles fósiles.

Los biocombustibles en uso proceden de materias primas vegetales, a través de transformaciones biológicas y físico-químicas. Actualmente se encuentran desarrollados principalmente dos tipos: el biodiesel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; y el bioetanol, obtenido fundamentalmente de semillas ricas en azúcares mediante fermentación [2]. Químicamente el biodiesel se produce a partir de transesterificación de aceites, constituyendo ésteres de alquilos, de metilo y de etilo, con cadenas largas de ácidos grasos [3] obteniéndose glicerol como coproducto.

Existen diferentes formas de procesamiento de los aceites vegetales, desde metodologías que emplean una catálisis ácida o básica homogénea hasta procesamientos en los cuales se emplea catálisis ácida heterogénea o condiciones supercríticas para lograr su transformación en biodiesel [4].

La transesterificación supercrítica es un método alternativo de catálisis, donde las condiciones extremas a las que se lleva el metanol ($T > 290^{\circ}\text{C}$, $P > 10\text{MPa}$) favorecen la cinética de la reacción así como también la transferencia de masa, ya que forman una sola fase con el aceite.

La ventaja de este método es que es libre de catalizador e insensible a la acidez de la materia grasa. Con temperaturas de 350°C, presión de 43 MPa y una relación molar metanol:aceite de 43:1, este proceso logra la conversión total en un menor tiempo que el método convencional.

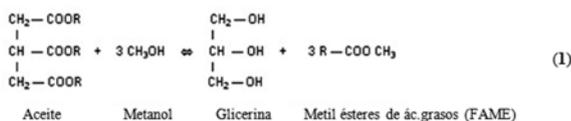
Uno de los mayores costos en el proceso de producción de biodiesel corresponde a la potencia de agitación en el reactor en que se realiza la transesterificación, dado que el metanol y el aceite forman dos fases inmiscibles. El método de metanol supercrítico tiene la ventaja de que el metanol forma una sola fase con el aceite por lo que no es necesario el uso de potencia para la agitación.

Ciertos autores han demostrado que una planta de producción de biodiesel en condiciones supercríticas es económicamente rentable en función del alcohol empleado y de la etapa de reacción fundamentalmente [5].

El objetivo de este Proyecto Final de Carrera Ingeniería Química fue simular mediante Aspen Hysys® un proceso industrial de obtención de biodiesel a partir de la transesterificación de aceites vegetales, aplicando tecnologías supercríticas que permitan obtener un producto de calidad específica según sus usos, y, en base al modelo de simulación analizar la factibilidad técnico-económica del proceso.

Materiales y métodos

La alcoholólisis de triglicéridos se describe generalmente como una etapa de tres reacciones reversibles consecuentes, con di y mono glicéridos como productos intermedios. En cada paso de esta reacción compleja se logra reaccionar un mol de metanol y obtener un mol de ésteres metílicos (Ec. 1).



Los trabajos más relevantes relacionados con cinética de metanolólisis supercrítica, suponen una reacción simple irreversible de primer orden como el mejor modelo [6]. Se supone una reacción de primer orden función de la concentración de triglicéridos (CTG) y de la temperatu-

ra de reacción a densidad constante cuya expresión de velocidad de reacción en función de la conversión (x_{TG}) viene dada por:

$$-\frac{dC_{TG}}{dt} = k_1 C_{TG} (1 - x_{TG}) \quad (2)$$

La constante de velocidad (k_1) para cada temperatura de reacción se muestra en la Tabla 1. A temperatura sub-crítica, por debajo de 239°C, se encuentran bajas velocidades de reacción, aumentando hasta 85 veces en el estado supercrítico [7].

Tabla 1. Constante de velocidad de reacción de transesterificación en función de la temperatura y presión.

Temperatura (°C)	Presión (MPa)	k_1 (s ⁻¹)
200	7	0.0002
230	9	0.0003
270	12	0.0007
300	14	0.0071
350	19	0.0178
385	65	0.0249
431	90	0.0503
487	105	0.0803

Si bien tanto metanol como etanol pueden ser usados en la producción de biodiesel, el etanol (mucho menos tóxico que el metanol) debe ser usado en su forma pura, totalmente deshidratada, más cara de obtener. Adicionalmente, al usar etanol, el aceite tiene que estar totalmente seco. Ambas condiciones son muy difíciles de conseguir, especialmente con el aceite de restaurantes, el cual es usado para freír vegetales, carne, pescado, etc. [8], por lo que se decidió trabajar con metanol.

La relación molar de alcohol a aceite es una de las variables más importantes que influyen en la conversión en ésteres. La conversión para una relación molar de 10 es de 30 a 40%, incrementándose a 85-90% con una relación molar de 50. Esto indica que la relación molar más alta de alcohol proporciona el mejor resultado de transesterificación, tal vez debido a la mayor área de contacto entre el alcohol y triglicéridos [9]. La bibliografía consultada indica apropiado

trabajar con una relación 42:1 sin correr el riesgo de perjudicar la reacción por un exceso de alcohol obteniendo una conversión casi completa con un rendimiento de 95% de esteres metílicos [7].

Además de la alta conversión y las tasas de reacción, la transesterificación supercrítica puede tolerar materias primas con muy alto contenido de ácidos grasos libres y agua [4].

En el presente trabajo se simulan dos procesos para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas basados en los trabajos de West et al. (2008) [4] y Marchetti y Errazu (2008) [5], y una tercera alternativa correspondiente a una optimización de esta última. Los procesos diseñados requieren de al menos seis operaciones: mezclado, calentamiento, transesterificación, destilación, decantación y purificación. La importancia de la utilización de un simulador comercial tal como Aspen Hysys® radicó en su capacidad de resolución en forma iterativa de los diferentes balances de materia y energía que modelan el conjunto de equipos del proceso químico.

Se definieron compuestos hipotéticos para caracterizar el aceite, el biodiesel, el catalizador alcalino y el ácido neutralizador. Se utilizó el paquete UNIQUAC ideal para estimar las propiedades de los componentes.

Resultados

A continuación se presentan los diagramas de flujo correspondientes a las tres opciones consideradas. En todas las alternativas se consideró una capacidad de tratamiento de 5682 kg/h de aceite de soja con un requerimiento de 8757 kg/h de metanol. Se operó en condiciones supercríticas obteniéndose rendimientos de entre 5684 kg/h y 5687 kg/h de biodiesel.

En la segunda opción con dos reactores, las corrientes son calentadas y presurizadas con el fin de lograr condiciones de operación deseables en el primer reactor, $T=200^{\circ}\text{C}$ y $P=70$ bar [5]. Después de este equipo, se requiere una columna de destilación para separar el metanol. Esto se hace para tener una mejor separación global en el siguiente decantador. En el último equipo, la glicerina es separada del aceite que se alimenta al segundo reactor supercrítico. A fin

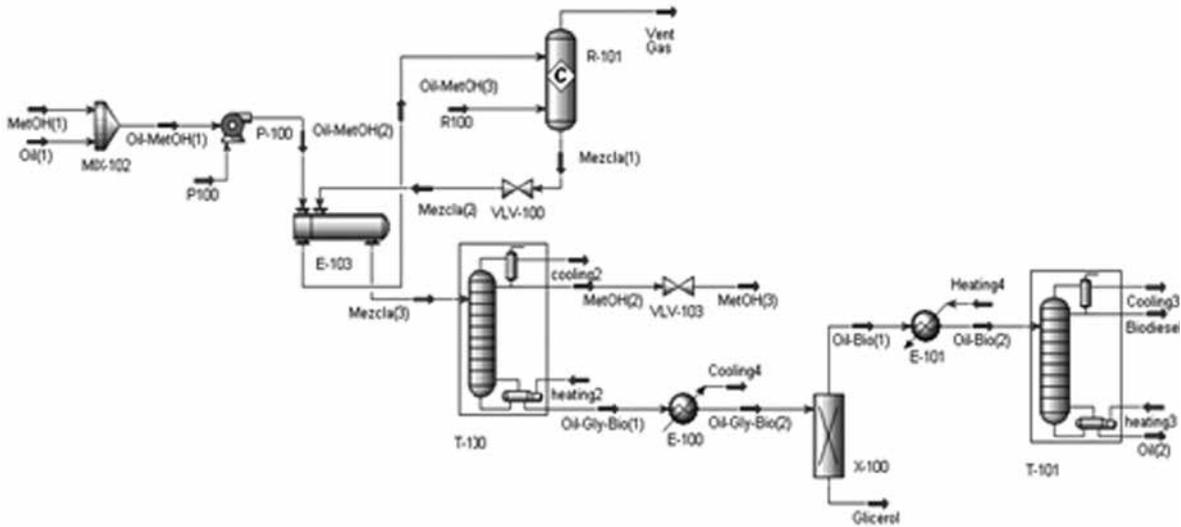
de obtener una mejor conversión final del aceite en biodiesel, otra corriente de alcohol debe ser añadida al segundo reactor con el fin de mantener la relación molar de alcohol / aceite en 42:1. En este reactor, la reacción tiene lugar a 350°C . Al igual que en la etapa de reacción anterior, se utiliza una columna de destilación, seguida por un decantador que permite la separación del biodiesel a partir de la glicerina.

La tercera alternativa se corresponde a una optimización de la opción 2 (Fig.3), mantiene las condiciones de operación en los dos reactores, pero se eliminan las operaciones existentes entre los dos reactores supercríticos. Esto implica la eliminación de tres equipos: un intercambiador de calor para el precalentamiento de la corriente que ingresa al segundo reactor, una columna de destilación de metanol y un separador de glicerina.

Llevado a cabo un análisis económico (involucrando la determinación de ingresos, costos, inversión inicial, egresos operativos, flujo de fondos, indicadores VAN y TIR), se observó un VAN de 1 millones de dólares, lo que permite inferir que:

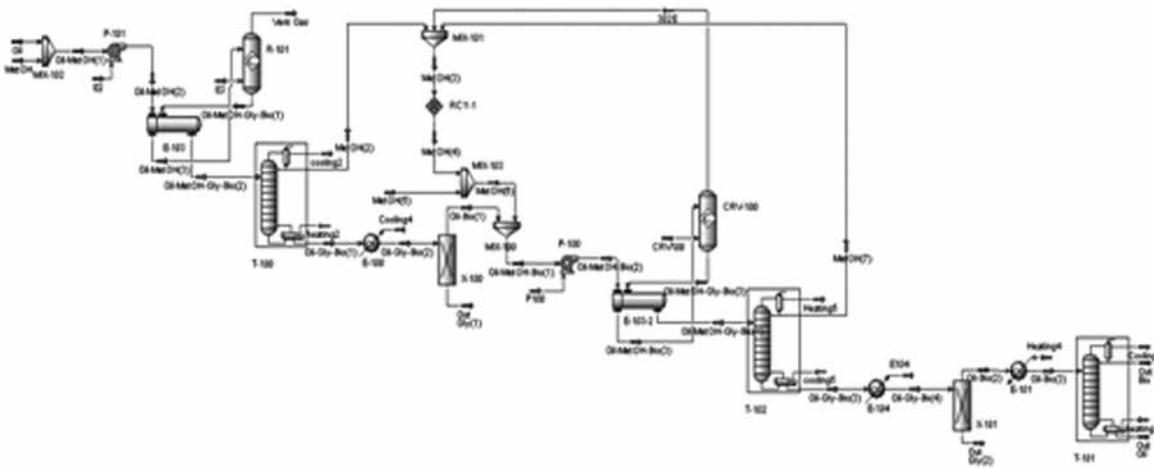
El diagrama de proceso que presenta mayor beneficio en cuanto a rendimiento es la Opción 3, pero el requerimiento de más equipos respecto a las Opciones 1 y 2 hacen de él un proceso no viable.

La Opción 2 es beneficiosa ya que al disponer de dos reactores en serie, el volumen total es menor que si tuviera uno para los mismos requerimientos de rendimiento, pero el costo del reactor es el condicionante para la viabilidad del proyecto, por lo cual la Opción 1 pasa a ser la óptima, ya que un único reactor será la alternativa de menor costo, considerando una menor inversión de capital fijo a igual conversión. El valor de TIR resultante es de 10,10%, superando la tasa de descuento utilizada de 9,33%, indicando que el segundo criterio de aceptación también lleva a la conclusión de la viabilidad de la inversión. De acuerdo a los indicadores analizados el proyecto es viable; se comprueba la factibilidad económica-financiera del proyecto. No obstante esta viabilidad es inestable, dado que variaciones de menos del 1% en el precio del biodiesel y del aceite revierten esta situación, lo cual lo



Workbook - Case (Plant)										
Name	MeOH(1)	Vent Gas	Oil(1)	OilMeOH(1)	OilMeOH(2)	Mezcla(1)	OilMeOH(3)	Mezcla(3)	MeOH(3)	OilMeOH(2)
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4990	0.0000	0.0000
Temperature [C]	25.00	229.9	25.00	25.00	35.00	229.9	325.3	120.6	64.48	25.00
Pressure [atm]	1.000	79.90	1.000	1.000	9.660	79.90	1.039	4.320	0.9998	1.039
Molar Flow [kgmole/h]	271.8	0.0000	6.515	278.3	278.3	278.3	25.64	278.3	252.7	25.64
Mass Flow [kg/h]	8710	0.0000	5681	1.439e+004	1.439e+004	1.439e+004	6292	1.439e+004	8099	6292
Liquid Volume Flow [m3/h]	3.041e+003	0.0000	1.734e+003	4.775e+003	4.775e+003	4.696e+003	1.871e+003	4.696e+003	2.827e+003	1.871e+003
Heat Flow [kJ/h]	4.909e+007	0.0000	-1.029e+007	-7.586e+007	-7.296e+007	-6.791e+007	-1.308e+007	-7.054e+007	-5.934e+007	-1.816e+007
Name	Oil(1)	Glycerol	Oil(2)	Biodiesel	Oil(3)	Mezcla(2)	OilMeOH(1)			
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7010	0.0000			
Temperature [C]	25.00	25.00	350.3	370.1	376.4	140.8	25.49			
Pressure [atm]	1.039	1.039	0.9998	0.9998	1.098	5.000	10.00			
Molar Flow [kgmole/h]	19.28	6.355	19.28	19.22	6.641e+002	278.3	278.3			
Mass Flow [kg/h]	5767	595.7	5767	5684	22.16	1.439e+004	1.439e+004			
Liquid Volume Flow [m3/h]	1.742e+003	1.299e+004	1.742e+003	1.726e+003	6.764e+006	4.696e+003	4.775e+003			
Heat Flow [kJ/h]	-1.305e+007	-4.253e+006	-8.493e+006	-8.124e+006	-3.344e+004	-6.791e+007	-7.586e+007			

Fig. 1. Diagrama de flujo del proceso de transesterificación en condiciones supercríticas, Opción 1[4].



Workbook - Case (Plant)												
Name	MeOH(1)	MeOH(2)	Oil	OilMeOH(1)	Oil(2)	OilMeOH(2)	Oil(3)	MeOH(3)	OilMeOH(4)	OilMeOH(5)	OilMeOH(6)	OilMeOH(7)
Vapour Fraction	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1748	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature [C]	25.00	200.0	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	275.0	370.0	275.0	275.0	40.00
Pressure [atm]	0.9998	68.78	0.9998	0.9998	1.039	0.9998	1.039	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998
Molar Flow [kgmole/h]	271.8	0.0000	6.515	278.3	278.3	278.3	278.3	17.12	6.093e+002	268.6	42.58	42.58
Mass Flow [kg/h]	8710	0.0000	5681	1.366e+004	1.366e+004	1.366e+004	1.366e+004	5078	1.320	8469	5915	5915
Liquid Volume Flow [m3/h]	2.444e+003	0.0000	1.734e+003	4.179e+003	4.179e+003	4.179e+003	4.179e+003	1.545e+003	5.956e+006	3.203e+003	1.840e+003	1.840e+003
Heat Flow [kJ/h]	5.221e+007	0.0000	-1.029e+007	-6.309e+007	-1.223e+007	-6.329e+006	-6.329e+006	-2.813e+006	-2.813e+004	-6.470e+007	-8.411e+007	-1.816e+007
Name	MeOH(7)	Oil(5)	Oil(6)	Oil(7)	MeOH(5)	OilMeOH(3)	OilMeOH(4)	Oil(8)	OilMeOH(8)	MeOH(4)	OilMeOH(9)	MeOH(5)
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature [C]	64.50	363.9	25.00	25.00	372.2	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	40.00
Pressure [atm]	0.9998	1.039	1.039	0.9998	0.9998	1.039	1.039	1.039	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998
Molar Flow [kgmole/h]	25.64	17.12	17.12	3.679e+002	207.9	19.96	19.96	19.96	5.116e+006	15.96	75.96	59.96
Mass Flow [kg/h]	812.3	510.0	510.0	8.913	7576	510.0	510.0	510.0	4.713e+004	510.0	6395	1090
Liquid Volume Flow [m3/h]	2.823e+004	1.957e+003	1.957e+003	1.964e+006	2.544e+003	1.956e+003	1.956e+003	1.956e+003	1.028e+010	1.956e+003	2.218e+003	6.598e+004
Heat Flow [kJ/h]	-4.967e+006	-8.130e+006	-1.129e+007	-6.755e+004	-5.743e+003	-2.809e+006	-2.809e+006	-1.488	-3.229e+007	-1.488	-3.229e+007	-1.483e+007

Fig. 2. Diagrama de flujo del proceso de transesterificación en condiciones supercríticas, Opción 2 [5].

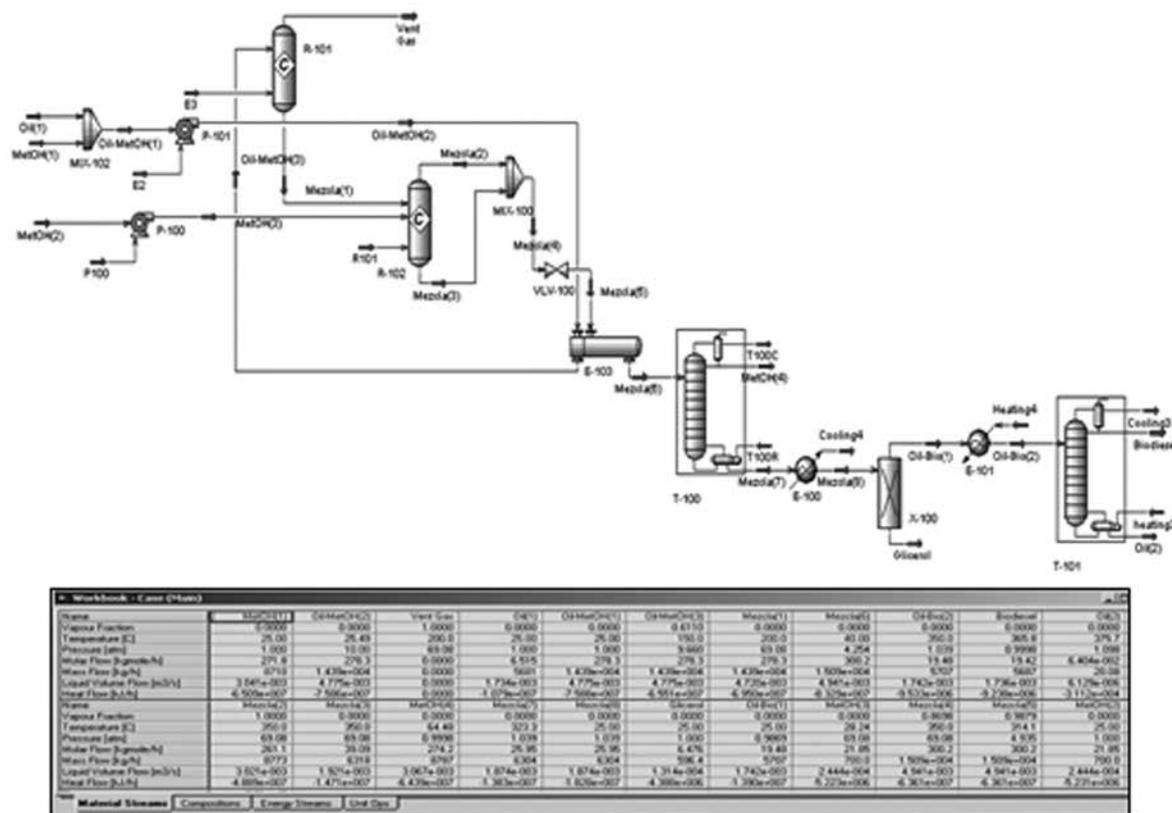


Fig. 3. Diagrama de flujo del proceso de transesterificación en condiciones supercríticas, Opción 2 modificada (este trabajo).

hace altamente sensible alteraciones en las variables con mayor incidencia en los costos operativos, ya que la tasa de descuento es cercana a la TIR.

Conclusiones

En el trabajo se desarrollaron las simulaciones de tres procesos de obtención de biodiesel por el método de metanol supercrítico utilizando el simulador Aspen-Hysys®, dos de ellas obtenidas de la literatura, y la otra desarrollada como una modificación de una de aquéllas. En todos los procesos estudiados se obtuvieron rendimientos de biodiesel superiores a 5684 kg/h sin embargo, los procesos difieren fundamentalmente en el número de equipos necesarios lo que repercute necesariamente en los costos de inversión. Por este motivo, la Opción 1, con menor número de equipos, resulta la más adecuada y viable en función de las producciones obtenidas y de los costos involucrados.

Referencias

Startta, J.: Biocombustibles: Los aceites

vegetales como constituyentes principales del Biodiesel. XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química (2000).

García Camús, J. M., García Laborda, J. Á.: Biocarburantes Líquidos: Biodiesel y Bioetanol. Elecé Industria Gráfica (2006)

Demirbas A.: Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Conversion and Management 43 (2002) 2349–2356

West, A., Posarac, D., Ellis, N.: Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS. Plant, Bioresource Technology (2008) 99(14) 6587-6601

Marchetti, J.M., Errazu, A.F.: Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. Energy Conversion and Management (2008) 49(8) 2160-2164

Glisic, S., Skala, D.: Kinetic approach of methanolysis of triglycerides at supercritical conditions. Belgrade, Servia: Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade (2009)

Kusdiana, D., Saka, S.: Kinetics of



tranesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as tested in supercritical methanol. Fuel (2001) 80(5), 693-698

Bornstein, J., Bowen, C. Biodiesel: Producción y Aplicaciones. Whitman Direct Action.

Rathore, V., Madras, G.: Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. Fuel (2007) 86(17-18) 2650-2639

