

# *Estudio de Factibilidad de la Producción de Biodiesel en Reactores Tanque Agitado Continuo de Laboratorio*

Oscar David Duarte Vera<sup>(1)</sup>, Eduardo Omar Acosta<sup>(1)</sup>, Silvia Daniela Romano<sup>(1)(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Grupo de Energías Renovables (GER), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (UBA),  
Av. Paseo Colón 850, 1063, Buenos Aires, Argentina.

<sup>(2)</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, 1033, Buenos Aires, Argentina

**Resumen** - En este trabajo se presenta un estudio de factibilidad técnica de producción de biodiesel con reactores de laboratorio tipo tanque agitado continuo (TAC), por medio de una transesterificación básica homogénea. Se determinó el tiempo de residencia óptimo para un reactor TAC y dos reactores TAC en serie y se mostró que no se pudo obtener biodiesel en especificación respecto del contenido de glicerina total.

Se encontró que existe una relación lineal entre el contenido de glicerina total en los metil ésteres y la masa de glicerina obtenida como coproducto de la reacción.

Se utilizó un modelo cinético simple para describir el funcionamiento del sistema formado por varios reactores TAC en serie y se observó que se requieren 6 reactores TAC en serie para biodiesel en especificación. Este resultado que coincide con la cantidad usada en procesos industriales de grandes volúmenes de producción.

**Palabras Claves:** biodiesel, producción, reactor tanque agitado continuo, propiedades

## INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible alternativo al diesel que se produce químicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales y un alcohol (Romano et al., 2006).

Existen diversas formas de obtener biodiesel. La más usada ha sido, y es, la transesterificación básica homogénea (Romano et al., 2006), (Knothe et al., 2005). En el Grupo de Energías Renovables (GER) de la FIUBA (tanto en el laboratorio como en la planta piloto) y en PyMES, los procesos son "batch", mientras que cuando se involucran volúmenes mayores de producción, los procesos son continuos.

En este trabajo se presenta el estudio de factibilidad técnica de la producción de biodiesel con reactores de laboratorio tipo tanque agitado continuo (TAC), por medio de una transesterificación básica homogénea.

## DESARROLLO

### **Materias primas**

Se utilizó aceite de soja refinado, metanol anhidro e hidróxido de sodio de grado analítico.

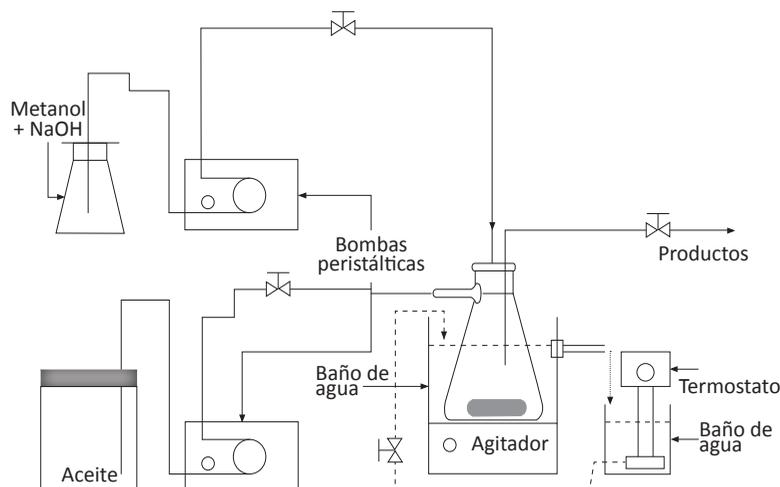
### **Reactor TAC de laboratorio**

En la Fig. 1 se muestra el esquema del reactor TAC construido. El aceite de soja se almacena en un recipiente de plástico. La solución de NaOH en metanol se almacena en un erlenmeyer de vidrio con tapón. El reactor es un kitasato de vidrio con un sistema de sellado para evitar el escape de gases. La agitación en el reactor se logra usando un agitador magnético con calefactor. La temperatura dentro del reactor (60°C) se regula con un cabezal termostático.

Tanto el aceite como la solución de NaOH en metanol ingresan al reactor impulsados por bombas peristálticas. Las conexiones emplean mangueras de PVC. Se usan válvulas para detener el flujo y precintos plásticos

para asegurar la conexión de las mangueras.

La salida de producto se realiza por una varilla insertada en el tapón del kitasato que está conectada a una manguera que posee una válvula de regulación.



**Fig.1 - Esquema del reactor TAC**

Para estimar los consumos de reactivos y los caudales de alimentación, se utilizó la reacción global de transesterificación (ecuación 1), donde: MetOH: metanol; ME: Metilésteres y GL: Glicerina.



Los datos utilizados fueron: las masas molares del metanol, del aceite y de la glicerina; las densidades del aceite, del metanol y del agua; la relación volumétrica metanol/aceite, la masa de catalizador y la temperatura de reacción. Se determinó que se requerirían 1000 cm<sup>3</sup> de metanol, 4000 cm<sup>3</sup> de aceite y 15g de NaOH.

### **Producción en un reactor TAC**

Se carga el aceite en el reactor y se lo calienta hasta 60°C. Comienza la reacción al agregar metanol/NaOH. Se dejan reaccionar durante un tiempo de residencia definido. Se encienden las bombas y comienzan a salir los productos de la reacción batch. El reactor funciona hasta que sale el 3<sup>er</sup> volumen de reemplazo.

Se realizaron producciones a distintos tiempos de residencia: 40, 50, 60 y 70 minutos. De cada producción se colectó el 3<sup>er</sup> volumen de reemplazo en probetas.

Se dejaron reposar las muestras para que se separen las fases (metil ésteres y glicerina). A la mezcla de metil ésteres se le aplicó una secuencia de lavados, filtraciones y secado con el objeto de purificarla.

### **Construcción de 2 reactores TAC en serie**

El reactor TAC de laboratorio funcionando al tiempo óptimo de residencia no fue suficiente para obtener biodiesel de la calidad apropiada B-100 (ASTM, 2009). Por lo que el siguiente paso fue modificar el equipamiento para armar 2 reactores TAC en serie, como se representa en la Fig. 2.

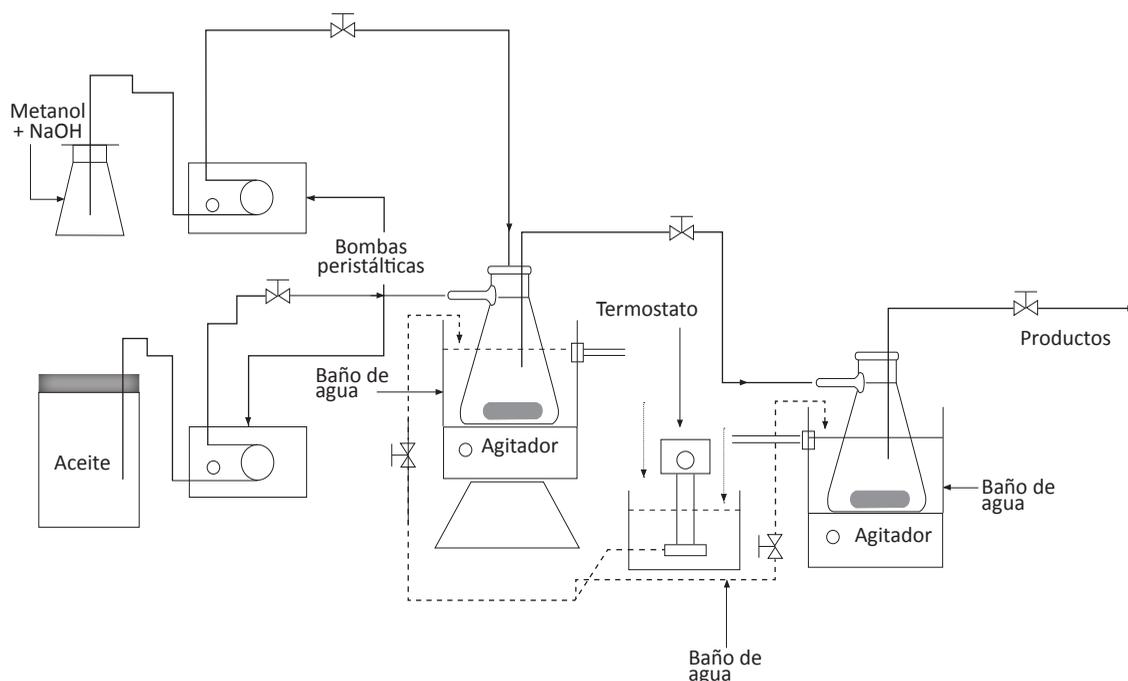


Fig. 2 - Esquema de 2 reactores TAC en serie

Se puede observar que el segundo reactor de 1 L con su sistema de termalización y agitación se conectó a la salida del ya existente, a menor altura para mejorar el flujo entre los reactores.

### Producción con 2 reactores TAC en serie

Se discutieron diferentes alternativas para iniciar la operación de los reactores TAC. Se optó por llenar con ½ L cada reactor e iniciar el proceso de mezclado en los reactores a la mitad de la capacidad. Luego de transcurrir la mitad del tiempo de residencia total se realiza el trasvase del 1<sup>er</sup> reactor al 2<sup>do</sup> arrancando las bombas.

Se estimaron los consumos de reactivos y los caudales de alimentación teniendo en cuenta que ambos reactores son iguales, tomando el tiempo de residencia total de 60 minutos, los tiempos de residencia en cada reactor de 30 minutos y empleando 5 volúmenes de reemplazo. Se determinó que se requieren 1200 cm<sup>3</sup> de metanol, 4800 cm<sup>3</sup> de aceite de soja y 18g de NaOH.

Para la producción se utilizó un protocolo de producción similar al de un reactor TAC, salvo por la forma de comenzar a operar los reactores como se indicó al inicio de esta sección.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los productos utilizando un reactor TAC

La glicerina es un subproducto de la reacción de transesterificación, por lo que cuanto mayor es la cantidad de glicerina (pura) obtenida, mayor es la conversión alcanzada. Por esta razón se eligió estudiar la conversión de la reacción mediante la cantidad de glicerina pura obtenida.

A las muestras de glicerina impura se les midió la densidad ( $\rho_{GI}$ ) y la pureza ( $\rho_G$ ).

La densidad se determinó empleando un picnómetro de vidrio de 10 cm<sup>3</sup>.

La pureza de la glicerina presente en una muestra impura de glicerina se obtuvo mediante una adaptación (Pisarello et al., 2010) del método Ea6-94 de la AOCS (AOCS, 1997).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar, la densidad de la glicerina

impura de las muestras no presenta grandes variaciones con el tiempo de residencia ( $\theta$ ). El máximo de pureza se alcanzó con el tiempo de residencia de 60 minutos.

$\theta$	$\rho_{GI}$	$P_{GI}$	$m_{GI}$	Conv.
min	$\text{g/cm}^3$	%m/m	g	%
40	0,99	49,2	56	72
50	0,99	54,7	62	79
60	1,00	59,1	65	83
70	1,02	55,9	63	81

**Tabla 1** - Resultados de la medición de la densidad y pureza de la glicerina obtenida

A la mezcla de metil ésteres purificada se le midió densidad, viscosidad cinemática y contenido de glicerina libre (GL) y total (GT).

Las mediciones de viscosidad cinemática ( $\eta$ ) se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D 445 (ASTM, 1983), empleando un viscosímetro tipo Cannon Fenske a 40°C.

La glicerina total presente en la mezcla de metil ésteres está como moléculas libres o formando glicéridos. Para determinarla se siguió el procedimiento similar al de la determinación de la pureza de la glicerina (Pisarello et al., 2010). La diferencia radica en la cantidad de muestra analizada y en las concentraciones de los reactivos a utilizar.

Los resultados obtenidos de las mediciones realizadas a la mezcla de metil ésteres purificada se muestran en la Tabla 2. La norma ASTM D 6751 (ASTM, 2009) establece un rango para la densidad del biodiesel entre 0,875  $\text{g/cm}^3$  y 0,900  $\text{g/cm}^3$ .

La densidad de todas las muestras está entre 0,87 y 0,88  $\text{g/cm}^3$  por lo que se encuentra en el límite inferior de la norma. En la misma norma se establece que la viscosidad debe estar entre 1,9 y 6cSt, por lo que las viscosidades para todos los tiempos de referencia cumplen con la norma.

$\theta$	$\rho$	$\eta$	GL	GT
min	$\text{g/cm}^3$	cSt	% m/m	% m/m
40	0,87	4,2	ND	1,31
50	0,87	5,3	0.020	0,96
60	0,88	5,0	ND	0,77
70	0,88	4,7	0.013	0,88

**Tabla 2** - Resultados para la mezcla de metil ésteres purificada. ND: No detectable por el método

Los valores de glicerina libre se encuentra en especificación (límite máximo: 0,020% m/m).

Lo que no se obtiene en especificación es el contenido de glicerina total, cuya tolerancia máxima admitida es de 0,24% m/m, según ASTM D 6751 (ASTM, 2009).

### Caracterización de los productos utilizando 2 reactores TAC en serie

Las secuencias, técnicas y procedimientos utilizados para la caracterización de los productos son los mismos que los utilizados para analizar la producción de un reactor TAC.

En la Tabla 3 se comparan los resultados de las mediciones de densidad y pureza de la glicerina para 1 y 2 reactores, con el mismo tiempo de residencia total ( $\theta$ : 60 minutos).

Se obtuvo una densidad y pureza levemente mayor usando los 2 reactores, lo que es una indicación de que algunos de los parámetros se pueden acercar a las tolerancias establecidas para el B100 (ASTM, 2009).

En la Tabla 4 se presentan los resultados de los ensayos realizados a la mezcla de metil ésteres purificada para un reactor TAC y para 2 reactores TAC en serie, con el mismo tiempo de residencia total.

Muestra	Glicerina impura		$m_{GI}$	Conv.
	$\rho_{GI}$	$P_{GI}$		
	g/cm <sup>3</sup>	%m/m	gr	%
1 reactor	1,00	59,1	65	83
2 reactores	1,04	62,4	70	90

Tabla 3 - Resultados de la medición de la densidad y pureza de la glicerina

Muestra	Mezcla de metil ésteres purificada			
	$\rho$	$\eta$	GT	GL
	g/cm <sup>3</sup>	cSt	%m/m	%m/m
1 reactor	0,88	5,0	0,77	ND
2 reactores	0,88	4,7	0,52	ND

Tabla 4 - Resultados de la medición las propiedades de la mezcla de metil ésteres purificada. ND: No detectable por el método

Como se puede observar en la Tabla 4, los valores de densidad son idénticos y se encuentran en el rango de la norma ASTM D 6751 (ASTM, 2009); los valores de glicerina libre no son detectables (se encuentran en especificación) y la viscosidad de la mezcla disminuye. Sin embargo, se continúa sin obtener valores de glicerina total dentro de la especificación.

### Eficiencia de la reacción

Para determinar la cantidad de glicerina pura que se obtuvo, se usó la ecuación (2).

$$m_g = V_g r_g P_g / 100 \tag{2}$$

donde  $m_{GI}$  es la masa de glicerina pura (g);  $V_{GI}$  el volumen de la glicerina impura (cm<sup>3</sup>),  $\rho_{GI}$  su densidad (g/cm<sup>3</sup>) y  $P_{GI}$  su pureza (%m/m). La mayor cantidad de glicerina obtenida se logró para un tiempo de residencia de 60 minutos. En consecuencia, el tiempo de residencia óptimo es de 60 minutos y coincide con lo establecido por Darnoko y Cheryan (Darnoko and Cheryan, 2000).

La conversión másica porcentual de glicerina permite evaluar la eficiencia del reactor independientemente de la cantidad de materia prima. El cálculo de esta conversión consiste en dividir la cantidad de glicerina pura que se obtuvo por la máxima cantidad de glicerina que se podría haber conseguido y multiplicar este cociente

por 100. Para calcular la máxima cantidad de glicerina pura que se podría obtener se debe utilizar la estequiometría másica de la reacción global (He et al., 2007), a partir de la ecuación (1).

Usando los datos de la masa molar de la glicerina, la densidad relativa del aceite a 15°C, la densidad del agua a 15°C y estimando la masa molar del aceite, resulta que para 800 cm<sup>3</sup> de aceite por cada volumen de reemplazo (equivalente a volumen del batch inicial), el máximo de glicerina a obtener sería de 78 g. En última columna de la Tabla 1 se muestran los valores de la conversión porcentual que se obtuvieron para cada tiempo de residencia (y refleja cuán eficiente fue la reacción en cada producción).

Cabe hacer notar que se obtiene una conversión menor con respecto a lo que se obtendría en una producción batch, que es superior al 96.5% (Freedman et al., 1984).

### Comparación de resultados

En la Tabla 3 se pueden observar los resultados del cálculo de la masa de glicerina obtenida para 1 y 2 reactores. Se puede apreciar que aunque se mejoró la conversión de la reacción en un 7%, usando 2 reactores TAC, llegando al 90%, con respecto a lo que se obtuvo en la producción usando uno solo no es suficiente ya que se continúa sin cumplir con el parámetro de contenido de glicerina total en la mezcla de metil ésteres.

Dado que no sería práctico continuar agregando reactores TAC en serie en forma experimental para obtener biodiesel en especificación, se decidió realizar un cálculo teórico para estimar la cantidad de reactores en serie que son necesarios.

### Cálculo de la cantidad de reactores

Para realizar esta estimación se partió de la reacción global (ecuación 1) y cinéticas globales. Suponiendo que la cinética global de reacción sigue una cinética de Sit (Zapata et al., 2007), representada por una reacción irreversible de segundo orden:

$$-r_A = r_G = k C_A C_M \quad (3)$$

$r_i$  y  $C_i$  son la velocidad de reacción y concentración del componente  $i$  (A: aceite; M: metanol y GL: glicerina) y  $k = 24,4 \text{ cm}^3/\text{mol min}$  es la constante cinética de la reacción.

Las ecuaciones de balances para un reactor son:

$$\Delta_G = C_G - C_G^0 = r_G q \quad (4)$$

$$C_A = C_A^0 - \Delta_G \quad (5)$$

$$C_M = C_M^0 - 3 \Delta_G \quad (6)$$

$$C_{GL} = C_{GL}^0 + \Delta_G \quad (7)$$

donde  $C_i$  es la concentración de la sustancia  $i$  (ME: metil éster);  $\Delta_i$  es la diferencia de concentraciones;  $r_i$  es la velocidad de reacción de la sustancia  $i$  y  $\theta$  el tiempo de residencia.

El sistema de ecuaciones (3), (4), (5) y (6) permite calcular la  $C_{GL}$  como las raíces solución de la ecuación cuadrática:

$$aC_G^2 + bC_G + c = 0 \quad (8)$$

donde  $a = 3 k \theta$ ,  $b = -(C_M^0 + 3 C_A^0) k \theta - I$  y  $c = C_A^0 C_M^0 k \theta$ .

En la Tabla 5 se presentan los valores de la masa de glicerina total calculados  $m_{GL}^{Calc}$  resolviendo la ecuación (8) y los obtenidos experimentalmente  $m_{GL}^{Exp}$ .

Como puede observarse, este modelo simple predice bien los datos experimentales considerando que la máxima diferencia entre los valores calculados y los valores experimentales es menor al 4%. Además, cuando se aplica este modelo a 2 reactores TAC en serie se obtiene que  $m_{GL} (calc) = 70$  g que es idéntico al valor obtenido experimentalmente.

	$m_{GL}^{Calc}$	$m_{GL}^{Exp}$	$ \Delta m_{GL} $	
min	g	g	g	%
40	58,3	56,0	2,3	3,9
50	61,0	62,0	1,0	1,6
60	63,0	65,0	2,0	3,2
70	64,6	63,0	1,6	2,5

Tabla 5 - Resultado de la estimación de la masa de glicerina total

Empleando los datos de la Tabla 2, 3 y 4 se puede ver que existe una relación lineal ( $R^2 = 0,997$ ) entre el contenido de glicerina total en función de la masa de glicerina de la fase inferior que sigue la ecuación (9):

$$G (\% m/m) = -0.057 * m_G (g) + 4,477 \tag{9}$$

Extendiendo el procedimiento descrito a más reactores y fijando como tiempo de residencia 60 minutos se puede estimar  $m_{GL}$  haciendo uso de la ecuación de la línea de tendencia del contenido de glicerina total versus la masa de glicerina obtenida (ecuación 9).

Los resultados de esta estimación se presentan en la Tabla 6. Como se puede observar, se necesitan 6 reactores TAC en serie para obtener biodiesel con el contenido de glicerina total dentro de la especificación.

N° Reactores	$\theta_{reactor}$	$m_{GL}$	GL Total
	min	g	%m/m
1	60	63	0,90
2	30	70	0,51
3	20	72	0,37
4	15	74	0,30
5	12	74	0,26
6	10	75	0,23

Tabla 6 - Estimación de la masa de glicerina y del contenido de glicerina total en función del número de reactores

## CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó el estudio de factibilidad técnica de producción de biodiesel en un reactor tanque agitado continuo de laboratorio midiendo propiedades con equipamiento económico y simple de usar. Se realizaron ensayos a distintos tiempos de residencia para optimizar el reactor, se realizaron las producciones con las respectivas purificaciones y se midieron distintas propiedades.

Como resultados relevantes se puede mencionar que aunque algunos de los parámetros exigidos en las normas se cumplen, no se obtienen valores de contenido de glicerina total en especificación.

La mejor conversión en un TAC se obtuvo para un tiempo de residencia de 60 min. El no cumplimiento de la especificación respecto del contenido de glicerina total muestra que se necesitan más reactores TAC.

Para aumentar la conversión y cumplir con el requisito de glicerina total, se agregó otro reactor idéntico en serie. Se realizaron producciones a tiempos de residencia total de 60 minutos, se purificaron los productos y se repitieron los ensayos. Si bien el contenido de glicerina total en biodiesel bajó debido a una mayor conversión que un reactor TAC, no fue suficiente para obtener biodiesel de calidad B-100 en especificación.

Para estimar cuantos reactores son necesarios se realizó un cálculo teórico considerando un modelo simple que describe el funcionamiento del sistema formado por varios reactores TAC en serie.

El modelo desarrollado que supone una cinética planteada por Sit (Zapata et al., 2007), posee un buen ajuste con los datos experimentales. También se encontró que existe una relación lineal entre el contenido de glicerina total en los metil ésteres y la masa de glicerina obtenida en las producciones. Mediante este modelo se obtuvo que son necesarios por lo menos 6 reactores TAC en serie para obtener el contenido de glicerina en especificación. Este número coincide con los reactores TAC usados en procesos industriales de gran escala de producción.

## REFERENCIAS

Norma ASTM D-445-83: "Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)", (1983).

Freedman, Pryde, Mounts, "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils", *JAACS*; 61 (10), 1638-1643, (1984).

Método oficial AOCS Ea6-94: "Determination of Crude Glycerin, Titrimetric Method", (1997).

Darnoko and Cheryan Munir, "Continuous Production of Palm Methyl Esters", *JAACS*; 77, (12), 1269-1272, (2000).

Norma ASTM D6751-09: "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels", (2003).

Knothe Gerhard, Van Gerpen Jon and Krahl Juergen, "The Biodiesel Handbook", AOCS Press, USA, 1-303, (2005).

Romano Silvia, González Suárez Erenio, Laborde Miguel, "Combustibles Alternativos", Ediciones Cooperativas, 2° Ed., Argentina, Cap.1: Biodiesel, 11-88, (2006).

He Huayang, Wang Tao and Zhu Shenlin, "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process", *Fuel*; 86, (3), 442-447, (2007).

Zapata Carlos, Martínez Iván, Arenas Castiblanco Erika, Henao Uribe Carlos, "Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: Diseño y simulación de 2 procesos continuos", *Dyna*; 74, (151), 71-82, (2007).

Pisarello María, Dalla Costa Bruno, Veizaga Natalia, Querini Carlos, "Volumetric method for free and total glycerin determination in biodiesel", *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 49, (19), 8935-8941, (2010).