

# OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL BASADO EN TRANSESTERIFICACIÓN SUPERCRÍTICA NO CATALÍTICA

C. R. Vera\*, S. A. D'Ippolito, C. L. Pieck, J. M. Parera

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina, \*cvera@fiquis.unl.edu.ar*

## RESUMEN

Se presenta un nuevo proceso de producción de biodiésel basado en la transesterificación no-catalítica con metanol supercrítico, realizado en dos etapas, con separación intermedia de glicerina y con recuperación de calor. La reacción se lleva a cabo en reactores tubulares a temperaturas mayores a 250 °C; la separación de glicerina en decantadores y la recuperación de calor en intercambiadores de doble tubo y evaporadores flash adiabáticos. En primer lugar se realiza un screening de parámetros de proceso (relación metanol:aceite, temperatura de reacción, presión de trabajo, etc.) con objeto de ver los rangos de los mismos que permiten el cumplimiento de las condiciones de norma.

El objetivo del trabajo es mostrar la factibilidad técnico-económica de este nuevo proceso sugerido y su aplicabilidad al procesamiento continuo de triglicéridos, con costo operativo mucho menor al proceso supercrítico de una etapa y con algunas ventajas respecto de los procesos subcríticos catalizados por base ó ácido: (i) No necesita de la pre-neutralización de los ácidos grasos libres de la alimentación ya que éstos y los glicéridos reaccionan con velocidades equivalentes en condiciones supercríticas. (ii) La homogeneidad de fase elimina los problemas difusivos. (iii) El proceso tolera grandes porcentajes de agua en la alimentación a diferencia de los procesos catalíticos que requieren de la eliminación del agua en la alimentación y en etapas intermedias para prevenir la desactivación del catalizador. (iv) Se eliminan etapas de proceso para remover el catalizador.

**Palabras claves:** *biodiesel, supercrítico*

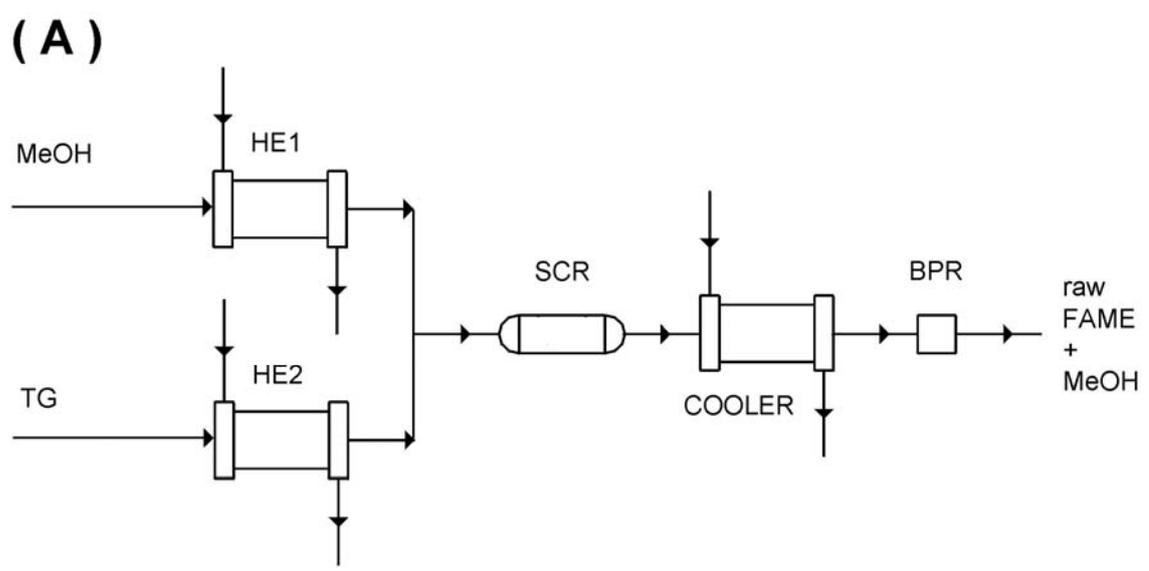
## INTRODUCCIÓN

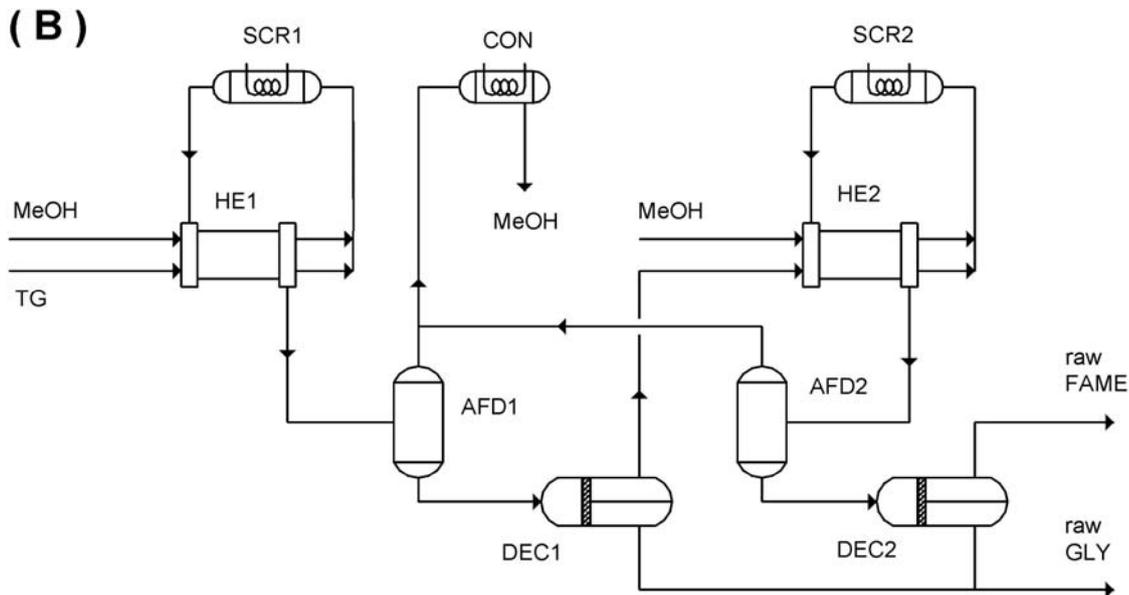
En los últimos años ha crecido la necesidad de procesar materias primas baratas, tales como grasas animales y de descarte, con el fin de disminuir el precio del biodiesel, cuya producción descansa actualmente sobre el procesamiento de aceites vegetales de alto costo. Estas materias primas alternativas poseen alta acidez y han motivado propuestas de variación al proceso clásico catalizado por álcali, como: (i) pre-neutralización de los ácidos grasos libres (FFA) presentes en la alimentación [1] (ii) pre-esterificación de los FFA con metanol o glicerol, catalizada por ácidos fuertes (lenta), seguida de esterificación en medio alcalino (rápida); (iii) esterificación completamente catalizada por ácidos. Los procesos catalizados por álcali (NaOH, KOH) o por ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) demandan etapas de lavado para eliminar el catalizador y esto produce grandes cantidades de efluentes. Se ha desarrollado un proceso alternativo al catalítico que realiza la transesterificación con metanol supercrítico, en ausencia de catalizador y con mínima producción de efluentes [2-6]. A altas temperaturas ( $T > T_c = 235$  °C) el metanol supercrítico forma una fase homogénea con los triglicéridos, algo que no ocurre en otros procesos convencionales [3,4]. Algunas ventajas de este proceso son: (i) Los glicéridos y ácidos grasos libres reaccionan con velocidades equivalentes. (ii) La homogeneidad de fase elimina los

problemas difusivos. (iii) El proceso tolera grandes porcentajes de agua en la alimentación; mientras que los procesos catalíticos requieren de la eliminación del agua en la alimentación y en etapas intermedias para prevenir la desactivación del catalizador. (iv) Se eliminan etapas de proceso para remover el catalizador. (v) Si se emplean altas relaciones metanol:aceite, puede alcanzarse la conversión total de la alimentación en pocos minutos. Este nuevo proceso presenta sin embargo algunas desventajas: (vi) Trabaja a muy altas presiones (20-25 MPa). (vii) Las altas temperaturas involucran altos costos de calentamiento y enfriamiento. (viii) Altas relaciones metanol:aceite (e.g. 42) involucran altos costos de evaporación del metanol no reaccionado.

En trabajos recientemente publicados se ha propuesto una solución a (vi)–(viii) [8,9]. La configuración de un reactor del proceso supercrítico clásico se reemplaza por dos reactores supercríticos en serie y se elimina glicerol entre los dos pasos de reacción para permitir que la misma proceda hasta completarse con relaciones de metanol:aceite razonablemente bajas (6-10), a bajas temperaturas (250-300°C) y bajas presiones ( $P < 2.5-5.0$  MPa). Se disminuyen así costos de bombeo y robustez de equipos.

Se emplea un esquema de recuperación de calor compuesto por: un intercambiador de calor de doble tubo antes del reactor supercrítico para precalentar la mezcla reaccionante y un tanque flash adiabático aguas abajo del reactor para evaporar el metanol que no reacciona. En Ref. [8] se propuso un esquema alternativo de eliminación de glicerina basado en la adsorción sobre lechos empacados con adsorbentes sólidos ácidos. De esta manera el proceso puede ser mantenido en condiciones anhidras debido a la eliminación de las etapas de lavado, minimizando así la producción de efluentes.



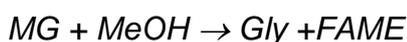
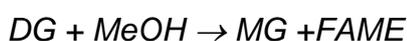
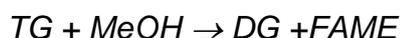


**Figura 1:** Diagramas de flujo de dos procesos supercríticos de producción de biodiésel. (a) 1- paso, sin recuperación de calor [5]. (b) 2-pasos, con recuperación de calor (este trabajo). MeOH = metanol, Gly = glicerol, TG = triglicéridos, SCR = reactor supercrítico, HE = intercambiador de calor, CON = condensador, FAME = metil éster de ácido graso (biodiésel), DEC = decantador, AFD = tanque flash adiabático, BPR = regulador de contra presión.

## MODELO DESARROLLADO

**Propiedades de los fluidos:** Los componentes se nombran con abreviaturas a lo largo del texto (ver epígrafe de la figura 1). Las propiedades del metanol y glicerol se tomaron de la base de datos Webbook de NIST on-line. La trioleína y el metil oleato se tomaron como compuestos modelo para triglicéridos y biodiésel respectivamente. La presión de vapor se calculó con la ecuación de Antoine en el caso del metanol y glicerol. Los datos de volatilidad de biodiésel se ajustaron con la ecuación de Clasius-Clayperon a partir de la información obtenida de Goodrum, 2002 [10], para los triglicéridos se usaron correlaciones de contribución de grupos de Ceriani y Meirelles, 2004 [11]. Los coeficientes de actividad se calcularon con el algoritmo de UNIFAC [12] con contribución de grupos tomados de la compilación de Gmehlong et al., 1993 [13]. Los coeficientes de actividad para el equilibrio líquido-vapor se validaron sólo en el rango subcrítico.

**Reactor tubular supercrítico:** La transesterificación de aceites presenta un mecanismo de reacción de tres etapas [6] que involucra a triglicéridos (TG), diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG), metanol (MeOH), glicerina (Gly) y ésteres metílicos de ácido graso (FAME):



La reacción se lleva a cabo en un reactor tubular, de un tubo, cuya relación entre longitud y diámetro de tubo, (L/D) es igual a 90.

En los sistemas catalizados por álcali la primera reacción es la más lenta y la esterificación de FFA en la alimentación se dificulta debido a la formación de jabones. En contraste la esterificación supercrítica de FFA, sin catalizador, ocurre a una velocidad levemente superior a la esterificación de los glicéridos correspondientes [6]. El sistema reaccionante es también tolerante a la presencia de agua. Por esto no se incluyen FFA o agua en la formulación del modelo y la alimentación se considera sólo compuesta por TG y MeOH. El modelo cinético puede ser así aproximado a [5]:



Los datos cinéticos en función de la temperatura [2,4] se correlacionaron con una cinética de segundo orden. De este modo se obtuvo  $k(T)$ ,

$$\frac{dC_{FAME}}{dz} = -\frac{dC_{MeOH}}{dz} = 3\frac{dC_{Gly}}{dz} = -3\frac{dC_{Gly}}{dz} = kC_{TG}C_{MeOH} - (k/K_{eq})C_{Gly}C_{FAME} \quad (2)$$

La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) se obtuvo de [14].  $C_j$  es la concentración de las especies  $j$ .

El calentamiento del reactor se modeló con una camisa con temperatura de fluido constante ( $T_r$ ).

$$\frac{dT_r}{dz} = \frac{4h}{D_t \rho C_p} (T_{SCR} - T_r) \quad (3)$$

$T$  = temperatura;  $D_t$  = diámetro del tubo;  $h$  = coeficiente de transferencia de calor;  $\rho$  = densidad;  $C_p$  = capacidad calorífica. En el rango supercrítico se obtuvo una relación empírica que relaciona  $P$ ,  $T$  y  $X_v$ , correlacionada desde datos reportados en la literatura [3-5]:

$$P \text{ (MPa)} = 0.4092 * T \text{ (}^\circ\text{C)} + 65.19107 * X_v - 134.4197 \quad (4)$$

$X_v$  = fracción de volumen de MeOH;  $200 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 475$

**Intercambiador de calor de doble tubo:** La presión se considera lo suficientemente alta como para asumir que no ocurren cambios de fase. En el interior y exterior del tubo ( $i$  = interior;  $o$  = exterior) las propiedades de la mezcla metanol:aceite se calcularon a partir de reglas de mezcla.

$$\frac{dT_o}{dz} = -\frac{dT_i}{dz} = \frac{4h}{D_t \rho C_p} (T_i - T_o) \quad (5)$$

**Tanque flash adiabático:** Para calcular el equilibrio líquido-vapor acoplado a los balances de masa y calor se usó el algoritmo de Rachford-Rice [15]. Los coeficientes de fugacidad se consideraron iguales a la unidad. Los coeficientes de actividad se calcularon con el algoritmo UNIFAC [12].

**Condiciones y restricciones del proceso:** El consumo total de calor se calcula como la diferencia de entalpía entre la entrada y la salida de cada reactor. La potencia total de

bombeo es igual a la suma de la potencia de bombeo del primer y segundo paso de reacción.

$$Q = \text{Consumo de calor} = F_{molar} * C_p * (T_{SCR\_salida} - T_{SCR\_entrada}) \quad (6)$$

$$PW = \text{Potencia de bombeo} = F_{vol\_1} * (P_{SCR\_1} - P_{atm}) + F_{vol\_2} * (P_{SCR\_2} - P_{atm}) \quad (7)$$

$F_{molar}$  = flujo molar,  $C_p$  = capacidad calorífica de la mezcla,  $F_{vol}$  = flujo volumétrico,  $P$  = presión.

A este problema de diseño de proceso se le impusieron restricciones de conversión y contenido de metanol con objeto de alcanzar a la salida de la segunda etapa, y considerando separación completa de glicerina, el cumplimiento con margen a favor de los valores límites de la norma ASTM D6584 en lo que respecta a metanol (0.2% máx.) y glicerina total (0.24% máx.).

$$\text{Conversión}_{TG} \geq 99.6 \% ; C_{MeOH\_producto} \leq 0.1\% \quad (8)$$

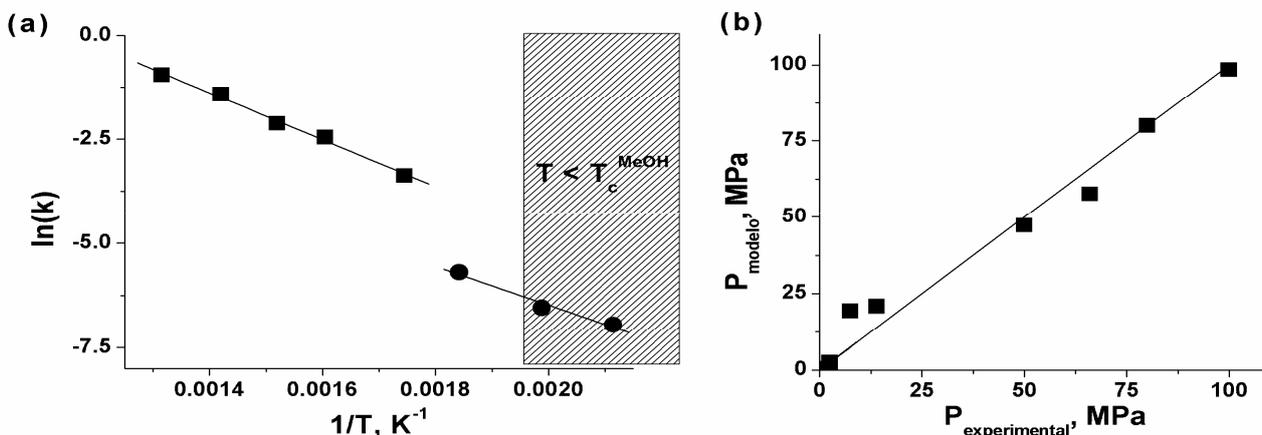
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Reactor supercrítico.** Mediante un ajuste de datos [4] se obtuvieron los siguientes resultados:

$$k_{sub} = 16.025 * \exp(-4628.3/(T+273)) \quad T < 275 \text{ °C (subcrítica), } k \text{ en litros mol}^{-1}\text{min}^{-1} \quad (9)$$

$$k_{supr} = 698.78 * \exp(-5664.3/(T+273)) \quad T > 275 \text{ °C (supercrítica) } k \text{ en litros mol}^{-1}\text{min}^{-1} \quad (10)$$

Las correlaciones de las constantes cinéticas y la relación  $P$ - $T$ - $X_V$  (ec. (4)) se presentan en la Figura 2. Una comparación de constantes cinéticas parece necesaria.  $k_{sub}$ , no catalítica es 0.00001 litros mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> a 50 °C, mientras que  $k_{supr}$  es 0.036 litros mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> a 300 °C y 0.08 litros mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> a 350 °C. Para el proceso catalizado por álcalis la constante es 0.05 litros mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> a 50 °C [14]. La constante cinética supercrítica aproximadamente a 320 °C es igual a la del proceso catalítico alcalino.



**Figura 2:** (a) Gráfica de Arrhenius de las constantes cinéticas (modelo de 2do orden). (b) Diagrama de paridad de  $P_{experimental}$  y  $P_{modelo}$  (correlación) en la región sub y supercrítica.

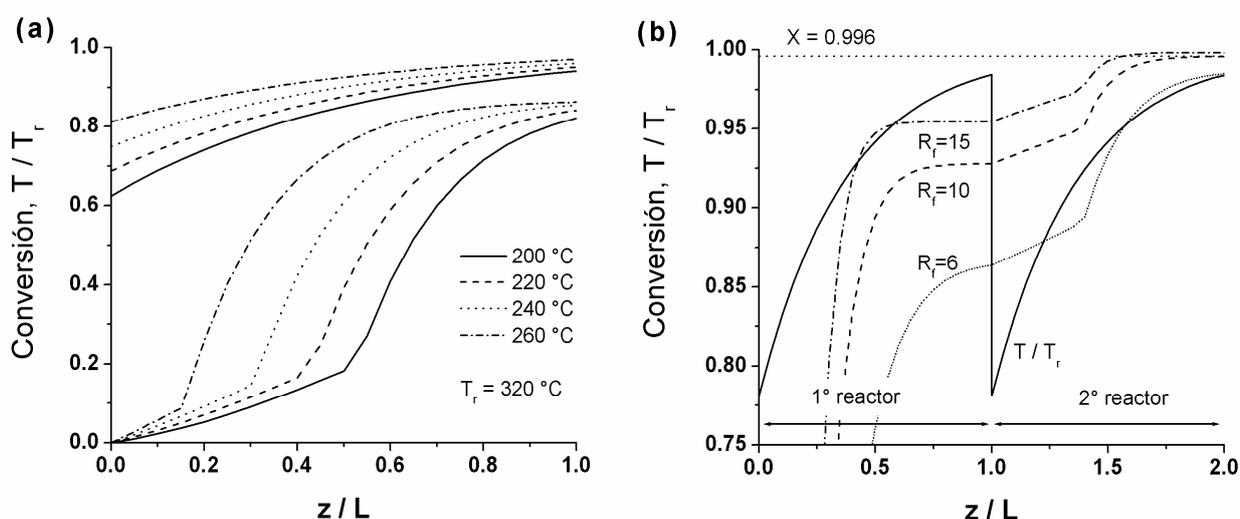
La discontinuidad que se presenta en la Fig. 2 (a) puede evitarse usando una función suave.

En la Fig. 3 se presentan los valores de conversión y  $T/T_r$  (relación entre temperatura del reactor y del fluido de calentamiento). La Fig. 3-(a) muestra la influencia de la temperatura a la entrada del reactor, para un dado valor de  $T_r$ . El efecto de la temperatura es muy marcado cuando se traspasa el límite entre los regímenes subcrítico y supercrítico, y ocurre una discontinuidad (quiebre) en las curvas de conversión debido a la función escalón discontinua elegida por simplicidad para  $k(T)$  (ecs. 9-10). La Fig. 3-(b) contiene valores de conversión y temperatura en el primer y segundo reactor, en función de la relación metanol-aceite ( $R_f$ ) a la entrada de cada reactor. Aquí hay un quiebre adicional en la curva de conversión al pasar del rango supercrítico del primer reactor al rango subcrítico a la entrada del segundo reactor.

$$R_f = C_{MeOH}/(C_{TG} + C_{FAME}) \quad (11)$$

En ambos reactores se usaron los mismos valores de  $R_f$  y  $T_r$ . Si se emplean bajos valores de  $R_f$  (5-10) para mantener la presión total baja, son necesarias temperaturas mayores o iguales a 270 °C para obtener alta conversión en el primer reactor y una conversión total en el segundo reactor. Si el reactor y las condiciones de proceso proveen un tiempo de residencia suficientemente alto el grado de conversión está determinado por la termodinámica de la reacción y depende sólo del valor de  $R_f$  (como en el caso de los resultados de la Figura 3).

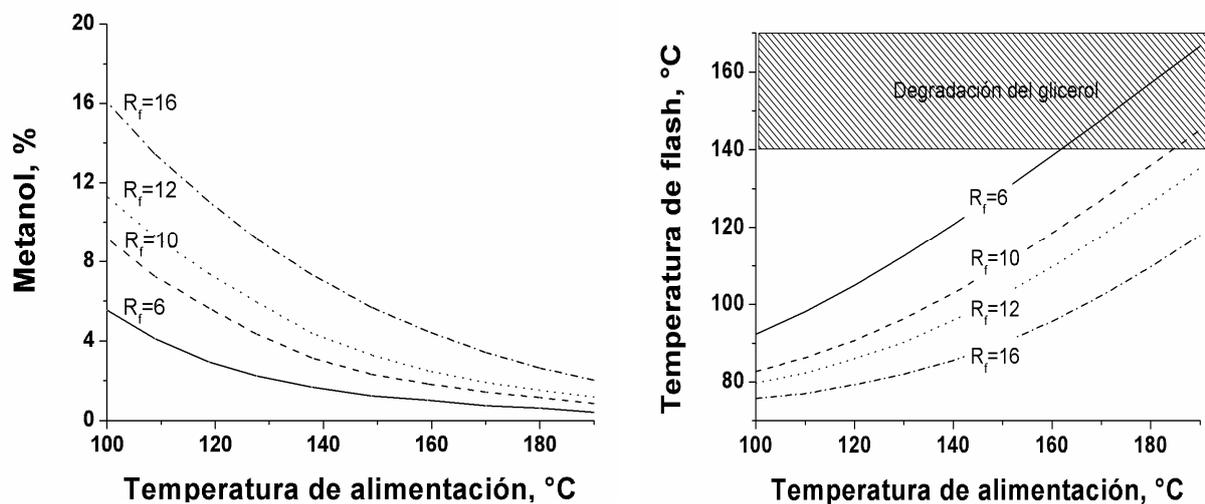
Los resultados indican que se necesita una mínima relación  $R_f = 10$  para cumplir la especificación de pureza de las normas de calidad de biodiesel. Valores de  $R_f > 10-15$  implican altas presiones de trabajo y altos consumos calor de proceso para separar el exceso de metanol.



**Figura 3.** Valores de conversión y temperatura. (a) en el primer reactor como una función de  $T_r$  y  $T_{entrada}$ . (b) Perfiles de conversión y temperatura en ambos reactores (1<sup>er</sup> reactor:  $z = 0 - L$ , 2<sup>do</sup> reactor:  $z = L-2L$ ; condiciones:  $T_r = 320$  °C,  $T_{in} = 250$  °C; velocidad de flujo a la entrada del primer reactor  $w = 1000$  litros  $h^{-1}$ ).

**Tanque flash.** El contenido de metanol debe ser reducido a un valor suficientemente pequeño en el primer decantador para evitar pérdidas de MeOH y disminuir la solubilidad de Gly en la fase oleosa. En el segundo tanque flash el contenido de metanol debe ser reducido al 0.1% para mantener el punto de flash y los valores de cetano en el rango requeridos para combustible diesel.

Un gráfico del contenido de MeOH en la fase líquida y de la temperatura de flash ( $T_v$ ) del primer tanque en función de la relación  $R_f$  y de  $T_{fi}$  (temperatura antes de la válvula de despresurización), se muestra en la Figura 4. Los resultados indican que es necesario un valor mínimo de  $T_{fi}$  de 140-150°C a  $R_f = 6-10$  para obtener un máximo del 3% de metanol en la corriente líquida en el primer tanque flash. Valores de  $R_f$  muy grandes, e.g. mayores a 20, hacen que el MeOH en exceso no pueda ser flasheado completamente ni siquiera eliminando el intercambiador y haciendo  $T_{fi} = T_r$ .



**Figura 4.** Contenido de MeOH (% en peso) (a) y temperatura de flash. (b) en el líquido aguas abajo del 1er tanque flash en función de la relación  $R_f$  y la temperatura de alimentación ( $T_{fi}$ ).

Otro aspecto a analizar es que la temperatura en el interior del tanque flash no debe exceder la temperatura de descomposición del glicerol. A altas temperaturas el glicerol polimeriza, se degrada en calidad y su purificación se hace más difícil debido al aumento de la viscosidad. Antes de la válvula de flash, la temperatura no es nociva pues el Gly está diluido y solvatado por el MeOH. Se infiere de la Fig. 4-(b) que en las condiciones sugeridas ( $T_{fi} = 140-150$  °C y  $R_f = 6-10$ ) no ocurre degradación del glicerol pues la temperatura dentro del tanque es inferior a los 130 °C.

Respecto del segundo tanque flash, este posee un comportamiento similar y por lo tanto puede inferirse de la Fig. 4-(a) que con un flash atmosférico no puede obtenerse un 0.1% de MeOH a la salida. Sin embargo la operación a una presión reducida (28.5 "Hg, bomba de vacío de anillo de agua) y a  $T_v = 190$  °C permite alcanzar dicho límite en el segundo tanque flash.

**Consumo de calor y potencia de bombeo.** El consumo de calor en el reactor depende de la temperatura antes de la válvula de flasheo ( $T_{fi}$ ). Si se considera que la temperatura a la salida del reactor es prácticamente igual a  $T_r$  y no hay pérdidas de calor en el intercambiador, resulta que:

$$T_{SCR\_entrada} \approx T_{HE} + T_r - T_{fi} \quad (12)$$

$T_{HE}$  es la temperatura de la alimentación que entra al intercambiador de calor (20-60°C).  $T_r$  debe estar por encima del límite supercrítico, e.g. 280-290°C para tener altos valores de conversión en el reactor. Mayores temperaturas son prohibitivas porque generan

presiones excesivamente altas en el sistema (ver ecuación (1)). Valores de  $T_{fi} = 140-150^{\circ}\text{C}$  aseguran bajos niveles de metanol en el líquido que entra al decantador. Altas temperaturas no son aconsejables porque aumentan el consumo de calor. Se adopta un valor de  $R_f = 10$  para alcanzar una conversión del 99.6%. Mayores valores implicarían mayores caudales de bombeo y mayor consumo de calor.

Ahora es posible comparar la potencia de bombeo ( $PW$ ) y los consumos de calor ( $Q$ ) de ambos esquemas de producción de biodiesel:

*Un reactor supercrítico*

*Sin recuperación de calor ni remoción de MeOH,  $R_f = 42$ ,  $T_r = 300^{\circ}\text{C}$ :*

$PW = 8.3 \text{ kWatt h litro}^{-1}$ ,  $Q = 2166 \text{ kJ litros}^{-1}$

*Dos reactores en serie*

*Con recuperación de calor y remoción de MeOH,  $R_f = 10$ ,  $T_r = 290^{\circ}\text{C}$ :*

$PW = 1.9 \text{ kWatt h litro}^{-1}$ ,  $Q = 1382 \text{ kJ litros}^{-1}$

## CONCLUSIONES

La producción de biodiesel en condiciones supercríticas puede ser realizada en condiciones ventajosas de presión si se permite que la reacción proceda en dos etapas sucesivas con eliminación intermedia de glicerol. El proceso de reactor único necesita de una relación metanol:aceite = 42 y trabaja a una presión de 14-43 MPa ( $270-350^{\circ}\text{C}$ ) mientras que operando con dos reactores la relación metanol:aceite puede disminuirse a 10 y la presión de trabajo a menos de 4 MPa con lo que la potencia de bombeo se reduce un 75%.

Relaciones metanol:aceite bajas también hacen posible el uso de tanques flash adiabáticos a la salida del reactor para vaporizar el metanol que no reacciona, con una sustancial disminución del consumo de calor del proceso. Un intercambiador de calor entre las corrientes que entran y salen del reactor permite una recuperación adicional del calor. Este sistema de recuperación de calor permite que el consumo de calor del proceso de dos etapas (con separación de metanol) sea casi un 60% del correspondiente al proceso de un reactor (sin separación de metanol.)

## REFERENCIAS

- [1] Mittelbach, M., Roncar, M. (1998). Method for the preparation of fatty acid alkyl esters. US Patent 5,849,939.
- [2] Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44, 2093.
- [3] Sasaki, T., Susuki, T., Okada, F. (2001). Method for preparing fatty acid esters and fuel comprising fatty acid esters. United States Patent 6,187,939.
- [4] Kusdiana, D., Saka, S. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 693.
- [5] Minami, E., Ehara, K., Kusdiana, Saka, S. (2001). Development of the batch-type and flow-type supercritical fluid biomass conversion systems. *5<sup>th</sup> Biomass International Conference of the Americas, Orlando, Florida, Session 17*.
- [6] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91, 283.

- [7] Kusdiana, D., Saka, S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91, 289.
- [8] Vera, C.R., D'Ippolito, S. A., Pieck, C. L., Parera, J. M., EMPROMER 2005, en prensa.
- [9] Vera, C.R., D'Ippolito, S. A., Pieck, C. L., Parera, J. M., XIV Congreso Argentino de Catálisis, en revisión.
- [10] Goodrum, J.W. (2002). Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, 22, 205.
- [11] Ceriani, R., Meirelles, A.J.A. (2004). Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. *Fluid Phase Equilibria*, 215, 227.
- [12] Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P. (1977), Vapor–liquid equilibria using UNIFAC. *Elsevier*. Amsterdam.
- [13] Gmehling, J., Li, J., Schiller, M. (1993). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 178.
- [14] Nouredini, H., Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *JAACS*, 74, 1457.
- [15] Henley, E.J., Seader, J.D.(1981). Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, New York. Chapter 7, “Equilibrium Flash Vaporization and Partial Condensation”, p. 270.
- [16] ASTM Book of Standards, 2004.