

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE GRASAS AMARILLAS CON ALTOS CONTENIDOS DE ACIDOS GRASOS LIBRES

EVALUATION OF THE PROCES OF BIODESEL PRODUCTION FROM YELLOW GREASES WITH HIGH FREE FATTY ACIDS

Eliseo Amado G.¹
Alvaro Villamizar²
Alexis Gafaro³

¹Instituto de Biocombustibles, Energías Alternativas, Universidad de Pamplona.
eamado@unipamplona.edu.co,

²Grupo de Energía, Transformación Química y Medio Ambiente, Instituto de Biocombustibles, Energías Alternativas y Medio Ambiente.

³Semillero de Energía, Transformación Química y Medio Ambiente,

RESUMEN

Las grasas animales y residuos aceitosos vegetales pueden ser convertidos en biodiesel. El problema con esta materia prima es que contiene grandes cantidades de ácidos libres que reaccionan con el catalizador alcalino para formar jabones. Para evitar la formación de jabones, se requiere un pretratamiento de la materia prima con catalizadores ácidos. La reacción de transesterificación se completa con un catalizador alcalino. La mayor producción de biodiesel, corresponde al oleato de metilo, con un 4.985 kmol/hr, y para el butirato de metilo se obtiene una producción de 4.658 kmol/hr.

Palabras Claves:

Transesterificación, esterificación, Biodiesel, Esteres metílicos de ácidos grasos, simulación.

ABSTRACT

The yellow greases and the vegetable oils used can be converted to biodiesel. The problem with these sources of low cost oil and fats is that they contain large amounts of free acids that cannot be converted to biodiesel using an alkaline catalyst. A pretreatment to avoid the formation of soaps is an acid-catalyzed to esterify the free fatty acids before transesterifying the triglycerides with an alkaline catalyst to complete the reaction. The best production of biodiesel, corresponds to the methyl oleate, with 4.985 kmol/hr, and for the methyl butyrate a production of 4.658 is obtained kmol/hr.

Key words:

Transesterification, esterification, Biodiesel, fatty free acids, methyl esters, Simulation.

INTRODUCCIÓN

La producción de biodiesel se ajusta dentro de los lineamientos de reducción de gases de tipo efecto invernadero (GEI), establecidos en el Protocolo del Kyoto y aplica como Mecanismos de Desarrollo Limpio (MDL) (The Kyoto Protocol, 1997; ADEME, 2000) así como, en la reducción de Dioxinas y Compuestos Derivados y Furanos (DLCs/Fs) y Poluciantes Orgánicos Persistentes Volátiles (POPs), los cuales son originados por la combustión del diesel derivado del petróleo (Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply CB, 2003; M. Mozaffarian, R.W.R. Zwart, H. Boerrigter, E.P. Deurwaarder, 2004; UNEP, 1998).

Igualmente, esta propuesta de Desarrollo de Tecnologías MDL para la Transformación de Residuos animales grasos (RAG), en Biodiesel y derivados de interés industrial se ajusta a las directrices establecidas en la Política Nacional de Investigación Ambiental (PNIA) en desarrollo de la Ley 99 de 1993 del Ministerio del Medio Ambiente [MMA], al Plan de educación ambiental para el Departamento Norte de Santander 2002 - 2009 (CORPONOR, 2001) y al Plan de Gestión Ambiental Regional 1997 - 2007 (CORPONOR, 2001) dentro de un concepto de desarrollo sostenible entre la naturaleza y el

entorno para proteger la vida actual y las futuras generaciones, dando prioridad a la calidad ambiental y calidad de vida, al desarrollo de la educación ambiental y al ordenamiento territorial.

El biodiesel es una alternativa para la producción de combustibles limpios, biodegradable, no-tóxico y renovable. Las propiedades del biodiesel dependen de la materia prima y alcohol usado. El biodiesel tiene un alto número de cetano, no contiene azufre ni aromáticos, pero si tiene oxígeno en un 10 % a 11 %. (M. Canakci, J. Van Gerpen, 2001) Estas características reducen las emisiones de GEI y de material particulado en comparación con el combustible procedente del petróleo. El biodiesel presenta muchas ventajas comparativas con respecto al diesel obtenido del petróleo, entre las que se encuentran:

- Alta degradabilidad
- Reducción de emisiones de gases GEI
- Fácil uso
- Bajo costo de producción

En cuanto a las desventajas del biodiesel solo se encuentra una leve disminución del poder calorífico con respecto al diesel del petróleo,

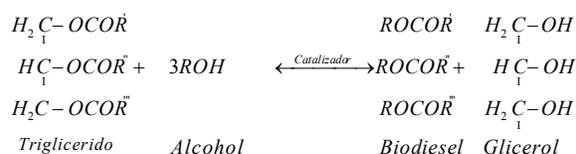
para el diesel 131.295 Btu/gal y para el biodiesel 117.093 Btu/gal. (C. Strong, C. Erickson D. Shukla, 2004)

La producción de biodiesel se realiza a partir de distintas fuentes de ácidos grasos, entre las que se encuentran: grasas vegetales y animales, estas últimas utilizadas en esta investigación.

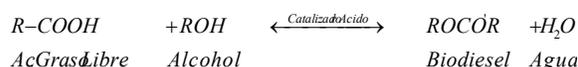
MARCO TEORICO

Los aceites vegetales se caracterizan por su alta viscosidad, baja volatilidad, y bajas propiedades de flujo en frío, lo cual genera serios problemas en los inyectores y pistones de los motores (Pestes, M., J. Stanislaw, 1984). Sin embargo, estos efectos se reducen o se eliminan mediante la transesterificación de los aceites a ésteres metílicos (Zhang Q., M: Feldman, C. Peterson, 1988). El proceso de transesterificación, consiste en la reacción de un alcohol con ésteres grasos para formar los ésteres del respectivo alcohol y la glicerina. Los ésteres grasos están constituidos por triglicéridos, los cuales son sólidos a temperatura ambiente para el caso de las grasas y son líquidos a temperatura ambiente para el caso de los aceites.

La reacción de transesterificación es la siguiente (M. Forno, 1954; J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, 2004; U. Schuchardt, R. Sercheli, R. Matheus, 1998):



La reacción de esterificación de ácidos grasos libres con un pretratamiento con catalizador ácido:



Los catalizadores usados para este tipo de reacciones son del tipo fuertemente básicos o ácidos y se pueden encontrar homogéneos o heterogéneos. Entre los catalizadores homogéneos fuertemente básicos están: el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, carbonatos de sodio o potasio y en cuanto a los heterogéneos se pueden usar resinas de intercambio aniónico, óxidos metálicos como CaO y MgO.

Los residuos aceitosos usados y las grasas amarillas contienen grandes cantidades de ácidos libres que no pueden ser convertidos en biodiesel usando un catalizador alcalino debido a la formación de jabones. Una alternativa para este proceso es utilizar un catalizador ácido que no forma jabones. Los catalizadores que podrían ser utilizados en el caso de las grasas amarillas se resumen en la tabla 1. Una vez se eliminan los ácidos libres se procede a la transesterificación, donde se utiliza un catalizador alcalino (ver tabla 2).

Tabla 1. Posibles catalizadores ácidos para pretratamiento de ácidos grasos libres.

Catalizador	Tipo
Acido sulfúrico	Homogéneo
Acido Clorhídrico	Homogéneo

Fuente. M. Canaki, J. Van Gerpen, 1999

Tabla 2. Posibles catalizadores básicos para transesterificación.

Catalizador	Tipo
Hidróxido de sodio.	Homogéneo
Hidróxido de potasio	Homogéneo
Amberlyst A26	Heterogéneo
Amberlyst A27	Heterogéneo

Fuente. J. Aracil, 2003

Las grasas amarillas no deben contener agua, dado a que una cantidad de 0.1% de agua es suficiente para reducir la producción del éster a un 5.6 % y de glicerina de 95.4% a 73.2 % (Romano, 1982).

La información relacionada con los tipos de grasa amarilla que ser usada para la producción de biodiesel, se resume en la tabla siguiente:

Tabla 3. Composición de grasas comunes (Porcentaje de ácido graso).

Ácidos Grasos / GRASA		SEBO	MANTECA	GRASA MEZCLA	POLLO	MANTEQUILLA
	C<14	tr.	tr.	tr.	tr.	12,5
Mirístico	C14:0	3,2	1,6	2,1	1,0	11,3
Palmítico	C16:0	24,8	23,4	23,5	21,0	27,5
Palmitoleico	C16:1	3,2	3,1	3,6	5,4	3,1
Estearico	C18:0	21,3	13,3	15,0	7,1	10,6
Oleico	C18:1	38,3	42,4	42,5	41,0	26,4
Linoleico	C18:2	2,0	10,5	8,5	20,5	2,2
Linolénico	C18:3	tr.	1,0	1,0	1,6	Tr.
	C>=20	tr.	1,6	<2,0	1,8	2,0

Fuente: http://www.etsia.upm.es/fedna/grasasyaceites/grasa_mezcla.htm

METODOLOGÍA

La simulación del proceso de transesterificación se realizó en el simulador de procesos Aspen Plus®, usando un flowsheet con unidades métricas y un reactor estequiométrico.

El diagrama del proceso a ser simulado es el presentado en la figura 1, en el se muestran las corrientes de entrada correspondientes a la grasa y metanol, y las corrientes de salida respectivas biodiesel y agua.

El método de propiedades termodinámicas utilizado para la simulación fue el NRTL que usa los siguientes modelos:

- El modelo de coeficiente de actividad NRTL para la fase líquida.

- La ecuación de estado de gas ideal para la fase gaseosa.

- El modelo Rackett para el cálculo del volumen molar del líquido.

- Ley de Henry para las componentes supercríticas.

La grasa usada para realizar la simulación del proceso de transesterificación es la correspondiente a la columna grasa mezcla, de la cual se toman como componentes de mayor interés los ácidos palmítico, oleico y estearico. La simulación se realiza con respecto al ácido oleico y butírico. La temperatura de reacción para la simulación es de 60 °C, debido a que el punto de ebullición a condiciones locales es de 62 °C (568 mmHg).

La relación de reactantes dependerá del tipo de grasa y siempre se usará un 100% en peso en exceso de alcohol con respecto a los ácidos grasos presentes en la grasa (J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, 2004). Las condiciones de entrada de las corrientes de reactantes son presentadas en la tabla 4.

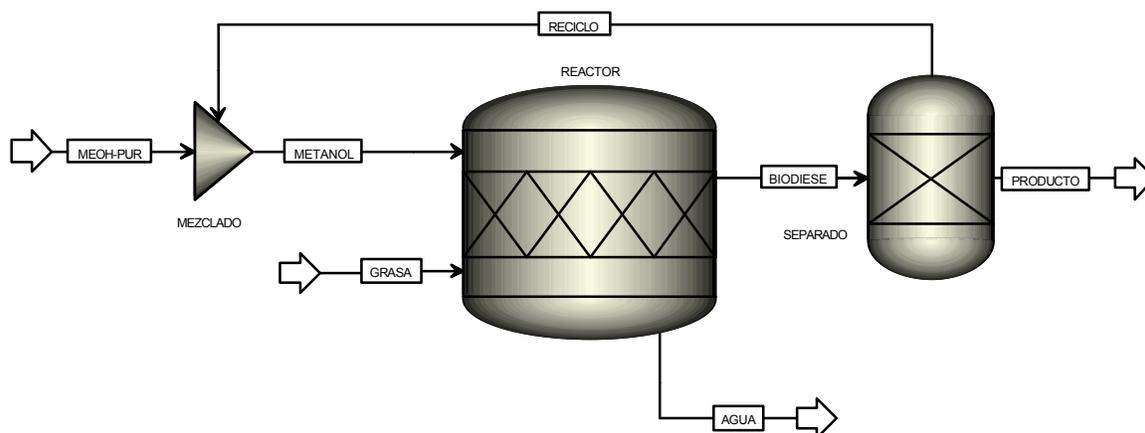


Figura 1. Reactor estequiométrico

El proceso global de producción de biodiesel a partir de grasas amarillas es presentado en la figura 1.

Tabla 4. Condiciones de entrada de las corrientes al reactor

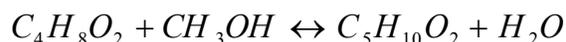
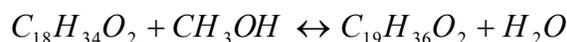
Corriente GRASA		Corriente METANOL	
Componente	Valor	Componente	Valor
Temperatura °C	60	Temperatura °C	60
Presión mmHg	568	Presión mmHg	568
Flujo Molar Kmol/h	10	Flujo Molar Kmol/h	30
Fracción Molar		Fracción Molar	
OLEICO	0,425	OLEICO	0
BUTIRICO	0,385	BUTIRICO	0
METANOL	0	METANOL	0.98
OLEATO	0	OLEATO	0
BUTIRATO	0	BUTIRATO	0
AGUA	0	AGUA	0.02

En el modelo del reactor estequiométrico, se deben definir las condiciones de operación tales como presión, temperatura, pérdidas de calor, las posibles reacciones que ocurren en el sistema y sus correspondientes conversiones, cada una de ellas definidas con respecto a un reactante (Fisher E. M., Pitz W. J., Curran H. J., Westbrook, C. K., 2000). Para realizar la simulación no es necesario definir el catalizador ni la cantidad, ya que los

cálculos del reactor se basan en el equilibrio químico y no en la velocidad de reacción. (ver Tabla 5). La reacción para la formación de glicerina no se considera, porque se está partiendo de ácidos grasos libres en lugar de triglicéridos.

Tabla 5. Condiciones de operación del reactor estequiométrico

Propiedad	Valor
Temperatura °C	60
Presión mmHg	568
Conversión reacción 1 respecto al ácido oleico.	0.95
Conversión reacción 2 con respecto al ácido butírico.	0.98
Reacciones propuestas	



RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la tabla 7 se resumen los resultados obtenidos para la simulación del reactor estequiométrico. El proceso global de producción de biodiesel se resume en la figura 2.

Tabla 6. Resultados de la simulación del reactor estequiométrico

Propiedad	GRASA	METANOL	BIODIESEL	AGUA
Temperatura C	60	60	60	60
Presión mmHg	568	568	568	568
Fracción de Vapor	0	1	0	0
Flujo Molar kmol/hr	10	30	34,539	5,461
Flujo Másico kg/hr	1900,85	952,85	2755,32	98,38
Flujo Volumétrico m ³ /hr	2,468	1097,329	3,352	0,1
Entalpía MMkcal/hr	-1,585	-1,434	-2,873	-0,369
Flujo Molar kmol/hr				
OLEICO	5,247	0	0,262	0
BUTIRICO	4,753	0	0,095	0
METANOL	0	29,4	19,757	0
OLEATO	0	0	4,985	0
BUTIRATO	0	0	4,658	0
AGUA	0	0,6	4,782	5,461
Fracción Molar				
OLEICO	0,525	0	0,008	0
BUTIRICO	0,475	0	0,003	0
METANOL	0	0,98	0,572	0
OLEATO	0	0	0,144	0
BUTIRATO	0	0	0,135	0
AGUA	0	0,02	0,138	1

De acuerdo con los resultados se obtiene que la mayor producción de biodiesel, corresponde al oleato de metilo, con un 4.985 kmol/hr, y para el butirato de metilo se obtiene una producción de 4.658 kmol/hr. La producción de agua mezclada con biodiesel es el 13.8 %.

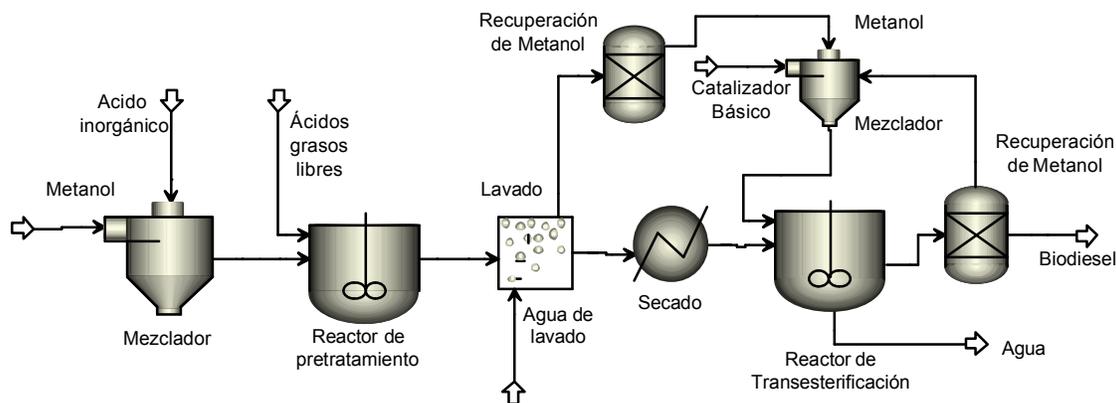


Figura 2. Proceso de producción de biodiesel a partir de ácidos grasos libres.

La investigación debe continuar sobre el efecto de catalizadores heterogeneos y alcoholes de mayor peso molecular que permitan utilizar temperaturas más altas, que deberían favorecer los procesos de esterificación y transesterificación.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kyoto Protocol to the United Nations Framework convention on Climate Change. Kyoto. Dec. 1997.
2. ADEME .Changement Climatique: Un défi majeur, (2000).
3. Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply (CB). Dioxins and Dioxin like compounds in the Food Supply: Strategies to Decrease Exposure. Washington, DC, USA: National Academies Press, 2003 p 53-70.
4. M. Mozaffarian, R.W.R. Zwart, H. Boerrigter, E.P. Deurwaarder. biomass and waste-related sng production technologies: Technical, economic and ecological feasibility Contribution to the "2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection" ECN-RX-04-024. 10-14 May 2004, Rome, Italy
5. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs), Cartagena, Colombia, 27-30 January 1998.
6. CORPONOR. Plan de educación ambiental para el departamento Norte de Santander 2002 - 2009. Cúcuta, 2001
7. CORPONOR. Ecomilenio: Plan de Gestión Ambiental Regional 1997 - 2007, 2001.
8. Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Am. Soc. Agricul. Eng. 2001, 44 (6), 1429-1436.
9. Strong C, Erickson C, Shukla D. Evaluation of Biodiesel Fuel: Literature Review. Western Transportation Institute College of Engineering Montana State University - Bozeman. 2004.
10. Pestes N., Stanislaw J. Piston ring deposits when using vegetables oil as fuels. J. Testing Eval, 1984, 12, 2, 61-68.
11. Zhang, Q. M. Feldman, C. Peterson. 1988. Diesel Engine durability when fuelled with methyl ester of winter rapessed oil. ASAE Paper No. 88-1562. St. Joseph Mich.: ASAE.
12. Formo, M. Ester reactions of fatty materials. JAOCS, 1954, 31, 11, 548-559.
13. J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko. Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory. 2004. Contract No. DE-AC36-99-GO10337.
14. Schuchardt, U., R. Serchelia, R. M. Matheus. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J. Braz. Chem. Soc., 1998, 9 (1), 199-210.
15. Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production via acid catalyst. Am. Soc. Agricul. Eng. 1999, 42 (5), 1203-1210.
16. J Aracil, Produccion de biodiesel a partir de aceites usados. Laboratorio de Procesos Químicos y Bioquímicos Integrados. Universidad Complutense de Madrid. 2003. Presentacion disponible en <http://www.sodean.es/documentos/jornadabiodiesel/VIABILIDAD%20TECNICA%20PLANTAS%20BIODIESEL%20ACEITES%20USADOS.pdf>
17. Romano, S. Vegetables oils- A new alternative. Proc.Int.Conf.on Plant and Vegetables oils as Fuels. 1982, 10-116, Fargo, 2-4 Agust. St. Joseph, Mich.: ASAE.
18. http://www.etsia.upm.es/fedna/grasasyaceites/grasa_mezcla.htm
19. Canakci M, Van Gerpen J. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. Am. Soc. Agricul. Eng. 2003, 46 (4), 945-954.
20. Fisher E. M., Pitz W. J., Curran H. J., Westbrook, C. K. Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Combustion of Oxygenated Fuels. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28, 1579-1586.