

PRODUCCIÓN DE OLEATO DE METILO EN UN REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO

López Manríquez Alejandro (1), Medina Jurado Merle Estefanía (2),
Cárdenas Guerra José Carlos (3)

1 [Programa de Licenciatura en Ingeniería Química Sustentable, Universidad de Guanajuato] | [lopezma2012@licifug.ugto.mx]

2 [Programa de Licenciatura en Ingeniería Química Sustentable, Universidad de Guanajuato] | [medinajm2012@licifug.ugto.mx]

3 [Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | [carlos.cardenas@ugto.mx]

Resumen

Para estudiar las condiciones de operación de un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) en la producción de oleato de metilo (biodiesel) fue necesario establecer dos casos de estudio: i) equilibrio químico y ii) control cinético. A partir de estas dos formas para llevar a cabo la simulación del CSTR, se realizaron diversos escenarios del proceso indicando que las principales variables de diseño y operación que afecta el comportamiento del reactor respecto al estado estacionario son temperatura y el flujo de alimentación de MeOH. A través de un análisis preliminar de los resultados de simulación, es posible la existencia de más de una solución en estado estacionario. Por lo tanto, un análisis de multiplicidad fue realizado por medio de diagramas de bifurcación considerando los dos escenarios en la unidad de reacción. Para ambos casos de estudio, se determinó la presencia de un estado estacionario único.

Abstract

To study the operating conditions of a continuous stirred tank reactor (CSTR) in the production of methyl oleate (biodiesel) it was necessary to establish two cases of study: i) chemical equilibrium and ii) kinetically controlled. From these two ways to carry out the CSTR simulation, several scenarios of the process were performed, indicating that the main design and operation variables that affect the steady state behavior of the reactor are the temperature and the MeOH feed flowrate. Through a preliminary analysis of the simulation results, it is possible to have more than one steady-state solution. Therefore, a multiplicity analysis was performed using bifurcation diagrams considering the two scenarios in the reaction unit. For both case studies, the presence of a single steady state was determined.

Palabras Clave

Aspen Plus®; Control Cinético; Equilibrio Químico; Esterificación; Oleato de Metilo

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el biodiesel es usado como reemplazo total o parcial del diésel derivado del petróleo, pues ofrece beneficios ambientales como una importante reducción de emisiones de CO₂, es un combustible renovable, biodegradable y no tóxico [1]. Las materias primas para producción de biodiesel puede ser cualquier materia que contenga triglicéridos, tales como los aceites provenientes de vegetales, animales o de desecho, pero en especial esta materia prima se busca que generen procesos sustentables [2].

El biodiesel (ésteres metílicos o etílicos) es obtenido mediante una reacción química, por medio de una mezcla de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular en presencia de un catalizador. Los triglicéridos consisten en tres cadenas largas de ácidos grasos esterificados que están unidos a la molécula de glicerol. Cuando los triglicéridos reaccionan con el alcohol, las tres cadenas de ácidos grasos son liberadas de la estructura del glicerol y se combinan con el alcohol para generar ésteres alquílicos de ácidos grasos.

El biodiesel es un combustible de primera generación, es decir, proviene de cultivos alimenticios y son procesados a través de medios convencionales. Una de las principales problemáticas que presentan estos bioenergéticos es que ocupan suelos destinados a cultivos alimenticios. En México, existe la oportunidad de producirlos aprovechando suelos de baja productividad, sin perjudicar la producción de alimentos [3].

Inconvenientes en la operación de reactores

El conjunto de ecuaciones pertenecientes al modelo que representa la simulación de unidades de reacción química es altamente no lineal, debido principalmente a: i) las expresiones cinéticas y ii) los modelos termodinámicos empleados para el equilibrio de fases. De esta forma, tanto la no linealidad de las ecuaciones como las especificaciones de operación y diseño hacen posible la determinación de más de una solución

en estado estacionario (ya que existe más de una condición que satisface el balance de energía como el balance de materia).

Con el propósito de comprender el comportamiento de los reactores químicos, se han realizado estudios analizando la conducta no lineal de estos equipos. Van Heerden [4] estudió los problemas de multiplicidad de estados estacionarios e inestabilidades para la reacción de primer orden, exotérmica e irreversible $A \rightarrow B$. Posteriormente, empleando la teoría de bifurcación para estudiar multiplicidad y estabilidad, Uppal, Ray & Poore [5] estudiaron la dinámica de un CSTR en el que se lleva a cabo una reacción exotérmica irreversible de primer orden. Balakotaiah y Luss [6] aplicaron la teoría de singularidad en sistemas de reacción simultánea.

Benavides y Diwekar [7] determinaron el perfil de temperatura óptimo determinístico en un reactor batch para la producción de biodiesel. Dicho perfil fue comparado a través de dos escenarios: i) temperatura constante de 315°K y ii) temperatura óptima de 323°K. Por otro lado, se mostró que el perfil del éster metílico obtenido logra una máxima concentración en menor tiempo, esto es, 0.7324 mol/L a 30.5 min para el escenario 1 y 0.7829 mol/L a 54 min para el escenario 2, lo cual implica una reducción de 69.5% y 46% en tiempo. Regalado-Méndez, Romero-Romero, Natividad-Rangel & Skogestad [8] realizaron un análisis de bifurcación y estabilidad para estudiar el comportamiento dinámico de un CSTR. Los autores examinaron la transesterificación, donde un aceite vegetal reacciona con metanol (MeOH) para generar biodiesel en presencia de un catalizador homogéneo (NaOH).

Bajo esta perspectiva, el objetivo del presente trabajo es analizar los efectos de diferentes condiciones de operación que influyen en la multiplicidad de estados estacionarios, a través de diagramas de bifurcación.

MATERIALES Y MÉTODOS

El sistema reactivo

Los aceites vegetales o las grasas animales son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena saturada

o insaturada unidos a una molécula de glicerol. Estos ésteres, llamados triglicéridos, reaccionan con algún alcohol en presencia de un catalizador. La reacción reversible es conocida como transesterificación (Imagen 1), donde R_1 , R_2 y R_3 son diferentes cadenas largas de ácidos grasos esterificados en la molécula de glicerol.

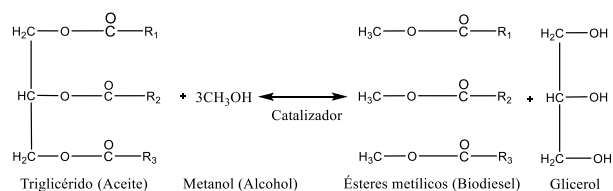


Imagen 1: Esquema de la reacción de transesterificación.

Cuando los ésteres no están unidos a otra molécula, se les conoce como ácidos grasos libres. Asimismo, los aceites vegetales y grasas pueden contener pequeñas cantidades de agua y ácidos grasos libres como impurezas. Cuando el triglicérido reacciona con un catalizador básico en presencia de agua da lugar a la formación de jabones, y a un descenso del rendimiento del catalizador [9]; asimismo, esta reacción indeseable de saponificación inhibe la separación entre el éster y el glicerol. Por otro lado, el agua proveniente, ya sea de los aceites, grasas o formada durante la saponificación, retarda la transesterificación debido a la reacción de hidrólisis que se presenta entre el triglicérido y el agua. Una forma más eficaz de aprovechar un alto contenido de ácidos grasos libres es mediante la esterificación en presencia de catalizadores ácidos, con lo que se genera el éster orgánico (biodiesel).

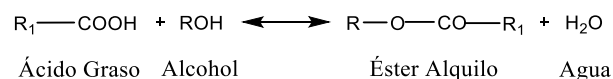


Imagen 2: Esquema de la reacción de esterificación.

Para selección el catalizador más apropiado en las reacciones de esterificación, se han estudiado diferentes estructuras catalíticas [10]. Por ejemplo, los catalizadores homogéneos alcalinos (NaOH, KOH) presentan una velocidad de reacción muy rápida y condiciones de reacción moderadas; sin embargo, son sensibles al contenido de ácidos

grasos libres. Los catalizadores homogéneos ácidos son insensibles a la cantidad de ácidos grasos libres presentes en la materia prima y tienen condiciones de reacción moderadas; no obstante, la velocidad de reacción es muy lenta y el uso de catalizadores corrosivos, como el H_2SO_4 , puede dañar los equipos.

En contraste, los catalizadores heterogéneos, ácidos y básicos, tienen la ventaja de que pueden separarse fácilmente del producto, amplias posibilidades de regenerarse y reutilizarse; pero, la síntesis del catalizador es complicada, costosa y presenta una actividad catalítica menor a los catalizadores homogéneos.

Simulación rigurosa del proceso de reacción

Para llevar a cabo la operación real del reactor, la plataforma computacional ASPEN PLUS® ofrece un ejemplo de producción de biodiesel vía transesterificación en fase líquida. En este sentido, consideramos solamente las condiciones de: i) operación del CSTR y ii) las corrientes de alimentación de reactivos (ver Tabla 1) para crear una simulación base. El cálculo de equilibrio de fases se determina utilizando el modelo termodinámico NRTL.

Tabla 1: Especificaciones de diseño.

Parámetro	Alimentación de MeOH	Alimentación de AcOI	CSTR
Temperatura (°K)	298.15	333.15	333.15
Presión (bar)	1	4	4
Tiempo de residencia (h)	-----	-----	1
Flujo de entrada (kmol/h)	0.015	0.015	-----

Por lo tanto, la producción de biodiesel se lleva a cabo en un CSTR (Imagen 3) mediante la esterificación entre el ácido oleico (AcOI) y MeOH.

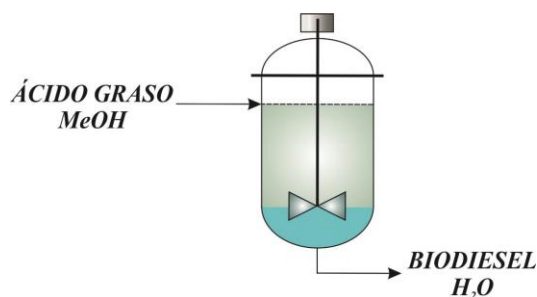


Imagen 3: CSTR para la producción de biodiesel.

En la reacción de esterificación (donde R_1 representa al ácido graso), comúnmente, se utiliza MeOH debido a su bajo costo y alta disponibilidad. Es conveniente señalar que, en el presente trabajo, se descarta la reacción de transesterificación porque se desea evitar la formación de jabón.

Dos casos de estudio son examinados: i) equilibrio químico (EQ) y ii) control cinético (CC). Por ello, nos referimos al CSTR sujeto a EQ, cuando su estudio omite la importancia de la transferencia de masa y de la velocidad con la que sucede la reacción, es decir, se supone idealmente que el sistema, independientemente del tiempo, alcanza plenamente el equilibrio físico y químico. Se asume solamente equilibrio de fases y la reacción es controlada por un modelo cinético para el consumo del reactivo clave. Esto es, cuando hablamos de un CSTR controlado cinéticamente descartamos la ocurrencia del EQ, incluimos una expresión cinética y mantenemos el criterio de que el equilibrio físico se logra completamente.

Para el caso de estudio 2 (ver Tabla 2), se emplearon los valores de las constantes de velocidad (k_1 y k_2) así como los valores de la energía de activación (E_1 y E_2) por Banchemo, Kusumaningtyas & Gozzelino [10].

Tabla 2: Parámetros cinéticos para el caso de estudio 2 (intervalo de temperatura de 323.15-358.15°K).

Parámetro	Valor
k_1 (mol cm ³ g _{cat} ⁻² min ⁻¹)	412503.51
k_2 (mol cm ³ g _{cat} ⁻² min ⁻¹)	6374.11
E_1 (kcal/mol)	14.00

E_2 (kcal/mol)	11.32
Concentración de catalizador (kg/l)	0.32

La multiplicidad de estados estacionarios es analizada mediante diagramas de bifurcación, de tal forma que se traza el estado estacionario del proceso cuando el valor de un parámetro, llamado de bifurcación, se incrementa o disminuye. En este sentido, nuestras variables de entrada o parámetros de operación son sinónimos de parámetros de bifurcación; por lo tanto, el flujo de alimentación de MeOH, así como la temperatura del CSTR fueron considerados como parámetros de bifurcación. Además, la conversión del AcOI fue la variable de salida a través de la cual se visualiza regiones de: i) estados estacionarios únicos, y/o ii) múltiples estados estacionarios. Conjuntamente, la herramienta denominada *sensibilidad* de ASPEN PLUS® fue empleada de manera que los resultados actuales sean usados como estimados iniciales en la próxima solución del estado estacionario; así, solamente un parámetro de bifurcación y los estimados iniciales son las variables de entrada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caso de estudio 1

En la imagen 4 se muestra el comportamiento de la conversión de AcOI con varias relaciones de alimentación (AcOI:MeOH) y modificando la temperatura de operación en un rango de 298.15 a 512.5°K. Se puede observar un aumento en la conversión al incrementar la temperatura y el flujo de MeOH; sin embargo, la diferencia entre las relaciones de alimentación no presenta un aumento significativo para desplazar el equilibrio hacia los productos (oleato de metilo y agua). El caso 1 no incorpora las no linealidades de un modelo cinético, esto es, en el cálculo de la simulación del reactor sólo se asume EQ.

Caso de estudio 2

La influencia combinada de la temperatura de operación y la relación de alimentaciones como parámetros de bifurcación es presentada en la Imagen 5. Cabe señalar que las expresiones cinéticas fueron consideradas en la determinación de este diagrama de bifurcación. En la Imagen 5 se observa que la conversión de AcOI aumenta notablemente en comparación con el caso 1. Aunque el intervalo de temperatura de la cinética es sobrepasado no hay regiones donde esta no sea válida; no obstante, por arriba de los 333.15°K se presentan regiones de alta conversión para relaciones de alimentación mayores de 1:4.

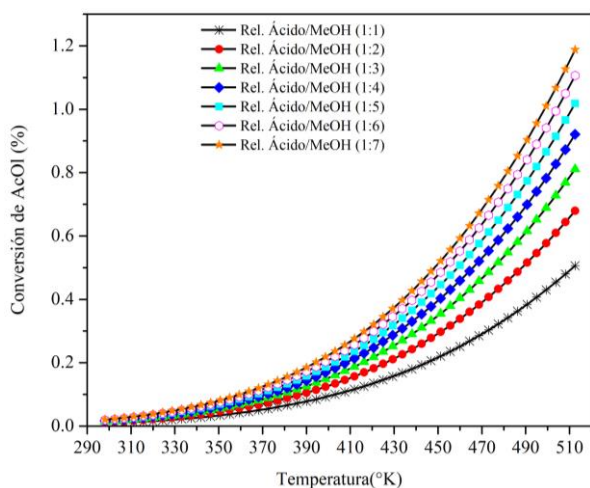


Imagen 4: Diagrama de bifurcación para la conversión de AcOI (caso 1) con la variación de la temperatura de operación y la relación de alimentaciones.

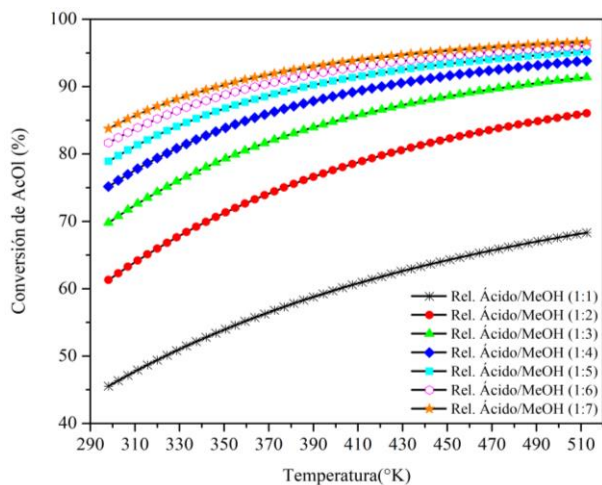


Imagen 5: Diagrama de bifurcación para la conversión de AcOI (caso 2) con la variación de la temperatura de operación y la relación de alimentaciones.

CONCLUSIONES

La producción de oleato de metilo en un CSTR vía esterificación fue estudiada bajo condiciones de EQ y CC. Por medio de un análisis de sensibilidad se construyeron diagramas de bifurcación para determinar altas conversiones del producto. El MeOH debe ingresarse en exceso para desplazar la reacción hacia la derecha a través de la extracción de los productos e incrementar así la formación del oleato de metilo y agua.

Para garantizar una alta conversión de AcOI, el flujo de alimentación de MeOH deberá ser 7 veces mayor al de AcOI y a una temperatura mayor a 333.15 K. Los diagramas de bifurcación mostrados en la Imagen 4 y 5 no presentan regiones de multiplicidad, solamente estados estacionarios únicos. También, se muestra que los estados estacionarios con alta conversión son estables, lo que significa que su operación a lazo abierto podrá ser factible.

REFERENCIAS

- [1] Neumann, K., Werth, K., Martín, A. & Górak, A. (2016). Biodiesel production from waste cooking oils through esterification: Catalyst screening, chemical equilibrium and reaction kinetics. *Chemical Engineering Research and Design*, 107, pp. 52–62.
- [2] Gerpen, J. V. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), pp. 1097–1107.
- [3] SAGARPA (2011). Generación de los biocombustibles. <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/introduccion/generacion-es-de-los-biocombustibles.html>.
- [4] Van Heerden, C. (1953). Autothermic Processes. Properties and reactor design. *Industrial and Engineering Chemistry*, 45(6), pp. 1242-1247.
- [5] Uppal, A., Ray, W.H. & Poore, A.B. (1974). On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science*, 29(4), pp. 967-985.

[6] Balakotaiah, V. & Luss, D. (1982). Structure of the steady-state solutions of lumped-parameter chemically reacting systems. *Chemical Engineering Science*, 37(11), pp. 1611-1623.

[7] Benavides, P.T. & Diwekar, U. (2012). Optimal control of biodiesel production in a batch reactor Part I: Deterministic control. *Fuel*, 94, 211-217.

[8] Regalado-Méndez, A., Romero-Romero, R., Natividad-Rangel, R. & Skogestad, S. (2015). Biodiesel production in stirred tank chemical reactors: A numerical simulation. En K.Elleithy & T.Sobh (Ed.), *New trends in Networking, computing, E-learning, Systems Sciences, and Engineering, Lectures notes in electrical engineering 312* (pp. 109-116). Switzerland: Springer International Publishing.

[9] Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D & Kates. M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89(1), pp. 1-16.

[10] Banchemo, M., Kusumaningtyas, R.D. & Gozzelino, G. (2014). Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification with methanol – A simulation case-study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), pp. 4242–4249.