

PRODUCCIÓN DE OLEATO DE METILO MEDIANTE DESTILACIÓN REACTIVA

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

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

2 [Programa de Licenciatura en Ingeniería Química Sustentable, Universidad de Guanajuato] | [lopezma2012@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

El objetivo del presente trabajo es analizar condiciones de operación de una columna de destilación reactiva (CDR) en la producción de oleato de metilo (biodiesel). Se llevaron a cabo simulaciones rigurosas en la plataforma de ASPEN PLUS indicando que los principales parámetros de operación que afectan el comportamiento del proceso respecto al estado estacionario son la relación de reflujo y el flujo de alimentación de metanol. A través de un trabajo previo de resultados de simulación (López Manriquez y col., 2017), se determinó que con la incorporación de un modelo cinético pertinente es posible obtener un diseño en el cual la cinética de la reacción controla el proceso. En este sentido, fue posible determinar zonas de alta conversión para la relación de alimentación 6:1 dentro de un intervalo de 3.29 a 8 en su relación de reflujo; además, la presencia de soluciones múltiples fue observado. A partir de nuestros resultados, es posible considerar que, bajo condiciones de operación apropiadas, la destilación reactiva podría ser considerada como una alternativa tecnológica factible para la producción de biodiesel.

Abstract

The objective of the present work is to analyze the operating conditions of a reactive distillation column (RDC) in the production of methyl oleate (biodiesel). Rigorous simulations were performed on the ASPEN PLUS platform indicating that the main operating parameters affecting the behavior of the process with respect to the steady state are the reflux ratio and the methanol feed flowrate. Through a previous work of simulation results (López Manriquez et al., 2017), it was determined that with the incorporation of a relevant kinetic model it is possible to obtain a design in which the kinetics of the reaction controls the process. In this sense, it was possible to determine high conversion zones for the 6: 1 feed ratio within a range of 3.29 to 8 in their reflux ratio; in addition, the presence of multiple solutions was observed. From our results, it is possible to consider that, under appropriate operating conditions, reactive distillation could be considered as a feasible technological alternative for the production of biodiesel.

Palabras Clave

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

INTRODUCCIÓN

Actualmente, entre los principales problemas que enfrenta la humanidad, destacan el cambio climático y la crisis energética. Una de las principales causas del acelerado deterioro en la calidad del aire ha sido la combustión de combustibles fósiles, ya que produce grandes cantidades de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 , NO_x), SO_x , hidrocarburos no quemados y cenizas finas. Además, con el déficit en la producción de petróleo se han llevado a cabo el desarrollo de fuentes de combustible alternativas más limpias. Estudios recientes indican que existen otras fuentes energéticas, las cuales presentan emisiones extremadamente bajas y que parecen tener el potencial para convertirse en fuentes de sustitución de energía para la propulsión de automóviles, entre ellas destacan: (bio)alcoholes, hidrógeno, energía nuclear, hidroelectricidad y biodiesel.

Biodiesel

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 CO_2 , 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].

Destilación reactiva (DR)

La destilación reactiva es un proceso que conceptualmente integra las operaciones unitarias de reacción química y destilación en un mismo equipo físico representando uno de los ejemplos más sobresalientes de la Intensificación de Procesos [4, 5]. El beneficio económico más importante de la DR es la reducción de inversión de capital y de costos de operación, al ser eliminada una unidad de proceso. Además, gracias a este proceso de separación reactiva es posible manipular la reacción química por medio de las condiciones de la destilación, es decir, el equilibrio químico puede ser desplazado a través de la extracción selectiva de uno de los productos deseados, mejorando de esta forma su selectividad. También, retirar uno de los productos reduce la velocidad de formación de reacciones laterales con el fin de suprimir productos indeseados. Asimismo, la DR podría eliminar aquellas separaciones impuestas por la presencia de azeótropos, y el calor generado por una reacción exotérmica puede aprovecharse como fuente de vaporización, lo que conlleva a una disminución de la carga térmica en el rehervidor. DR ha sido considerada como una nueva alternativa para diversas aplicaciones a nivel industrial [6, 7]. Tal es el caso del conocido proceso para la producción de acetato de metilo diseñado por la compañía química Eastman. La producción de éteres como MTBE, TAME y ETBE (empleados como aditivos en las gasolinas) son auténticos prototipos exitosos de esta tecnología.

En el marco de tecnologías de químicos finos, Omota, Dimian & Bliet [8] propusieron un proceso innovador de destilación reactiva para la esterificación de ácido láurico con alcohol metílico y 2-etilhexanol. La factibilidad de este proceso se consiguió usando una combinación inteligente del análisis termodinámico y simulación de procesos;

posteriormente, el diseño final fue evaluado en régimen cinético por Omota, Dimian & Bliék [9]. Además, fue posible superar la limitante impuesta por el equilibrio químico debido a que el subproducto (agua) es removido de forma continua y selectivamente. Así, el uso de grandes cantidades de alcohol no es necesario, ya que la columna pudiera operar a bajas relaciones de reflujo de alcohol. Steinigeweg & Gmehling [10] analizaron vía destilación reactiva, el proceso reaccionante de alcohol metílico y ácido láurico para producir laurato de metilo empleando un catalizador heterogéneo (resina de intercambio iónico ácida Amberlyst-15). Los autores descubrieron que conforme aumenta la relación de reflujo, la conversión del ácido disminuye; mientras que, al incrementarse la relación de alimentación de metanol a ácido láurico, la conversión del ácido es mayor. Asimismo, obtuvieron una expresión para la cinética de la reacción que fue implementada y evaluada en el simulador de procesos ASPEN PLUS®. Los resultados indicaron que dicho modelo cinético fue capaz de describir los perfiles de la columna cuantitativamente.

Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo de investigación es analizar las condiciones de operación de un proceso de destilación reactiva en la producción de oleato de metilo (biodiesel). Para lograr dicho objetivo, se llevarán a cabo simulaciones rigurosas en la plataforma de ASPEN PLUS indicando aquellos parámetros de operación que afecten el comportamiento del proceso respecto al estado estacionario.

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 un alcohol en presencia de un catalizador. La reacción reversible es conocida como transesterificación (Imagen 1), donde R1, R2 y R3 son diferentes cadenas largas de ácidos grasos esterificados en la molécula de glicerol.

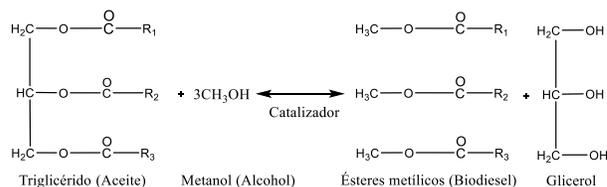


Imagen 1: Esquema de la reacción de transesterificación.

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 [11]; 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 (Imagen 2) en presencia de catalizadores ácidos, con lo que se genera el éster orgánico (biodiesel).

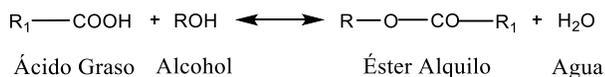


Imagen 2: Esquema de la reacción de esterificación.

Para selección el catalizador más apropiado en las reacciones de esterificación, se han estudiado diferentes estructuras catalíticas [12]. 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 H₂SO₄, 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 destilación reactiva

Para llevar a cabo la operación real de la columna reactiva, la plataforma computacional ASPEN PLUS® y el trabajo previo de López Manriquez, Medina Jurado & Cárdenas Guerra [13] fueron la base para comenzar la simulación. En este sentido, consideramos solamente las condiciones de: i) operación y ii) las corrientes de alimentación de los reactivos (ver Tabla 1). El cálculo de equilibrio de fases se determina utilizando el modelo NRTL.

Tabla 1: Especificaciones de diseño.

Parámetro	Alimentación de MeOH	Alimentación de AcOI	CDR
Temperatura (°K)	298.15	333.15	-----
Presión (bar)	1	1	1
Número de etapas totales	-----	-----	20

Flujo de entrada (kmol/h)	0.015	0.015	-----
Etapas de alimentación	14	7	-----
Flujo de destilado (kmol/h)	-----	-----	0.0152
Relación de reflujo (molar)	-----	-----	0.01

Por lo tanto, la producción de biodiesel se lleva a cabo en una CDR (Imagen 3) mediante la esterificación entre el ácido oleico (AcOI) y MeOH. Es conveniente señalar que, en el presente trabajo, se descarta la reacción de transesterificación porque se desea evitar la formación de jabón. Por otro lado, la simulación de la CDR para la obtención de oleato de metilo implica necesariamente la disponibilidad de una expresión que revele numéricamente la evolución de las diversas reacciones químicas que se verifican en el proceso a través del tiempo.

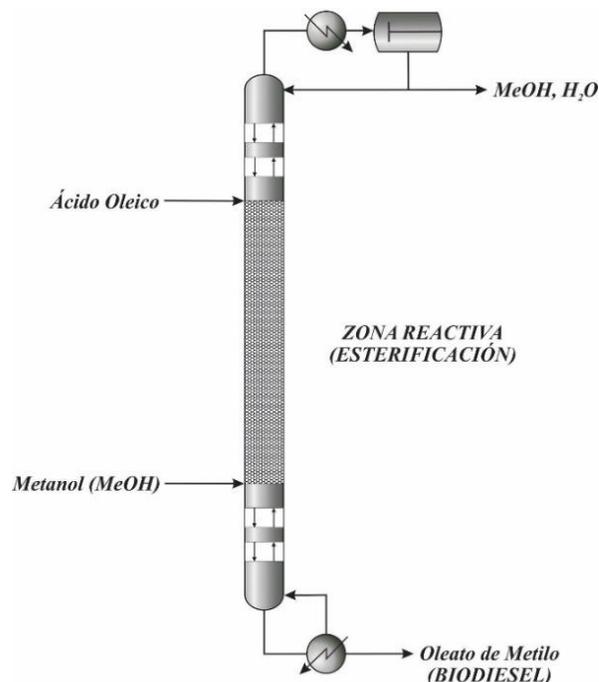


Imagen 3: CDR (columna de destilación reactiva) para la producción de biodiesel.

En este sentido, la reacción química está controlada cinéticamente y su velocidad de reacción es determinada suponiendo un equilibrio pseudohomogéneo de segundo orden, mediante la siguiente ecuación:

$$r = C_{cat}(k_1x_{AO}x_{MeOH} - k_2x_{OM}x_{Agua})$$

Donde x_{AO} , x_{MeOH} , x_{OM} y x_{Agua} son las fracciones mol en la fase líquida de ácido oleico, metanol, oleato de metilo y agua, respectivamente, C_{cat} es la concentración (masa/volumen de la reacción) del catalizador sólido y r está expresada como (moles)/(masa de catalizador·tiempo)⁻¹. Los factores pre-exponenciales y las energías de activación para las reacciones directa (k_1) e indirecta (k_2) en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros cinéticos para el sistema reactivo.

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 relación de reflujo 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

En la Imagen 4 se muestra el comportamiento de la conversión de AcOI con diversas relaciones de alimentación (AcOI:MeOH) así como la influencia de la relación de reflujo en un intervalo de $0.01 \leq RR \leq 8$.

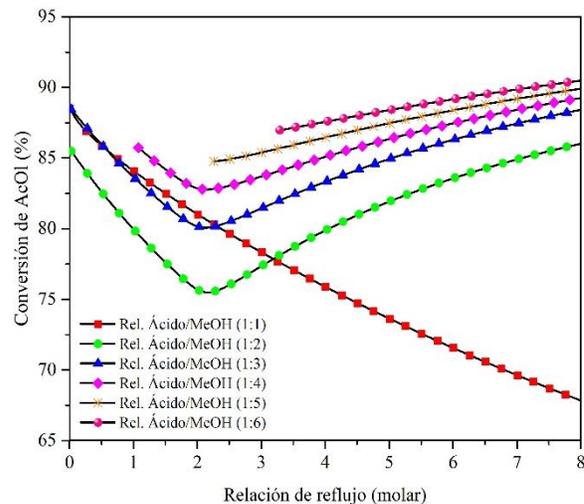


Imagen 4: Diagrama de bifurcación para la conversión de AcOI con la variación de la relación de reflujo y la relación de alimentaciones.

Se puede observar que para ciertas relaciones de alimentación (1:2, 1:3 y 1:4) existe una multiplicidad de entrada, es decir, para la misma conversión de AcOI se obtienen dos diferentes valores de relación de reflujo donde la condición de operación que corresponden a la RR más baja es estable. Las relaciones de AcOI:MeOH (1:5, 1:6) muestra solamente la presencia de únicos estados estacionarios. Además, se presentaron problemas de convergencia numérica debido a que el balance de masa no se cumplía en su totalidad reflejando una influencia incompleta en las diversas relaciones de alimentación; no obstante, la única relación de alimentación que cumplió con la restricción del balance de masa fue la relación 1:1, pero al aumentar la relación de reflujo la conversión disminuye notablemente.

La Imagen 5 muestra que los componentes involucrados en el sistema reactivo son consumidos en las etapas 7 y 14, las cuales son las etapas de entrada a las zonas reactivas. Además, se observa que las composiciones máximas de componente (MeOH y agua) se localizan en la etapa de alimentación del ácido graso (etapa 7). En este punto, la concentración alta de AcOI se debe a la cantidad de este componente en la corriente de la alimentación y a su alta temperatura de ebullición. También, la Imagen 5 muestra como los compuestos se dirigen hacia la zona reactiva

ocasionando que las concentraciones de los reactivos desaparezcan instantáneamente.

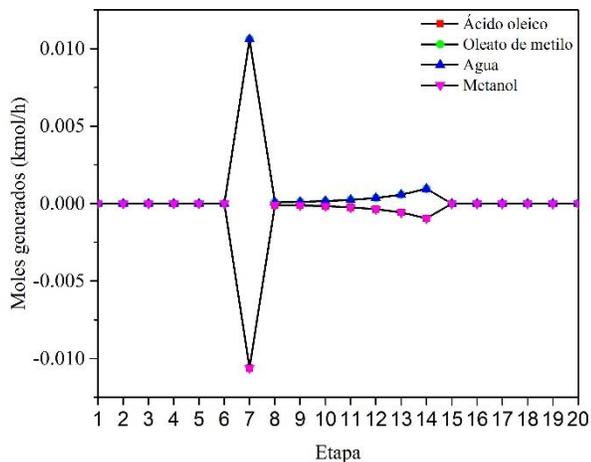


Imagen 5: Perfil de la CDR para el estado estacionario RR=3.76 y relación de alimentación 1:6. (velocidades de generación).

La Imagen 6 muestra los perfiles de composición líquida para el AcOI, MeOH, oleato de metilo y H₂O. Se puede ver el exceso de MeOH presente en la CDR. En particular, el perfil de composición líquida apunta que el H₂O está concentrada principalmente en la zona reactiva, lo cual sugiere que la velocidad de vaporización del H₂O sea mayor en la sección de agotamiento. De esta manera, es importante resaltar que la inhibición de la actividad catalítica debido a la presencia del H₂O en la fase líquida es altamente reducida en la sección de agotamiento produciendo una alta conversión del ácido graso.

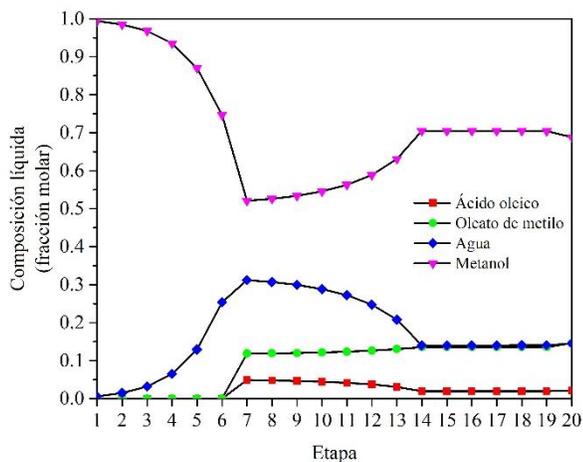


Imagen 6: Perfiles de composición líquida de la CDR para el estado estacionario RR=3.76 y relación de alimentación 1:6.

CONCLUSIONES

La producción de oleato de metilo en una CDR vía esterificación fue estudiada. Por medio de un análisis de sensibilidad se construyeron diagramas de bifurcación para determinar altas conversiones de AcOI. 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, la relación de reflujo deberá ser demasiada baja o muy alta; además. El flujo de alimentación de MeOH deberá ser 7 veces mayor al de AcOI. El diagrama de bifurcación con la combinación de parámetros de operación presentó tanto multiplicidad de entrada como estados estacionarios únicos. En la práctica, usar una cantidad muy pequeña de MeOH en exceso (arriba del 1%) o una estructura de control eficiente para garantizar la relación estequiométrica de los reactivos, es suficiente para la conversión completa de ácidos grasos. A partir de nuestros resultados, es posible considerar que, bajo un diseño conceptual y condiciones de operación apropiadas, la destilación reactiva podría ser considerada como una alternativa tecnológica factible para la producción de biodiesel; sin embargo, la validación experimental es requerida.

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(3), 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] Stankiewicz, A. & Moulijn, J.A. (2000). Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, 96(1), pp. 22-34.
- [5] Taylor, R. & Krishna, R. (2000). Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, 55(22), pp. 5183-5229.
- [6] Sharma, M.M. & Mahajani, S.M. (2003). Industrial applications of reactive distillation. En K. Sundmacher & A. Kienle (Eds.), *Reactive distillation: Status and future directions* (pp. 3-29). Weinheim: Wiley-VCH.
- [7] Ng, F.T.T. (2006). Recent advances in catalytic distillation. En S. Lee (Ed.), *Encyclopedia of chemical processing* (pp. 2599-2611). New York: Taylor & Francis Group.
- [8] Omota, F., Dimian, A.C. & Bliet, A. (2003). Fatty acid esterification by reactive distillation Part 1: Equilibrium-based design. *Chemical Engineering Science*, 58(14), pp. 3159-3174.
- [9] Omota, F., Dimian, A.C. & Bliet, A. (2003). Fatty acid esterification by reactive distillation Part 2: Kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts. *Chemical Engineering Science*, 58(14), pp. 3175-3185.
- [10] Steinigeweg, S. & Gmehling, J. (2003). Esterification of a fatty acid by reactive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(15), pp. 3612-3619.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] López Manriquez, A., Medina Jurado, M.E. & Cárdenas Guerra, J.C. (2017). Producción de oleato de metilo en un reactor de tanque agitado continuo. Sometida a revisión en *Jóvenes en la Ciencia*.