

BIODIESEL SUSTENTABLE: ESTUDIO CINETICO Y MODELADO DE LA ESTERIFICACION CATALITICA DE ACEITES VEGETALES USADOS COMO PRIMERA ETAPA DEL PROCESO PRODUCTIVO

Verónica Rodríguez⁴, Fernanda Laborde^{1,2,3,4}, Cristina Gely^{2,3,4}, Ana M. Pagano^{2,3,4}

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

²Programa Redes Interuniversitarias Internacionales VIII (SPU)

³Núcleo TECSE, Depto. Ing. Química

⁴Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Av. del Valle 5737, 7400 Olavarría, Argentina. Email:

apagano@fio.unicen.edu.ar

INTRODUCCION

El biodiesel –un combustible alternativo generado a partir de recursos renovables– puede obtenerse a partir la transesterificación catalítica de aceites vegetales usados (AVUs) resolviendo de esta manera dos problemáticas actuales: la reutilización de residuos y la obtención de biocombustibles sustentables a partir de materias primas no convencionales evitando la utilización de aceites comestibles. Sin embargo, los AVUs tienen el inconveniente de su elevada acidez libre (FFA) generada por elevadas temperaturas de los procesos de cocción a los que se los somete, lo cual hace necesario un proceso de esterificación previo a la producción del biodiesel.

El interés económico y ambiental de la utilización de los AVUs para la producción de biodiesel, la necesidad ineludible de disminuir la acidez libre para evitar la saponificación en la transesterificación, y la importancia de la caracterización de la cinética de la reacción para optimizar el dimensionamiento del reactor de esterificación necesario, son los aspectos que llevan a plantear este estudio. El objetivo general es examinar la influencia de variables operacionales (temperatura, tiempo, concentración de catalizador) sobre el proceso de esterificación de FFA en AVUs a fin de optimizar el proceso y desarrollar un modelo cinético validado experimentalmente que se incorpora al modelo de simulación del equipo de reacción que forma parte del proceso productivo de biodiesel desarrollado previamente en Aspen Plus[®] (Laborde et al., 2015).

METODOLOGÍA

Se trabaja con AVUs con una acidez superior al 1% p/p. Se consideran compuestos por una mezcla de aceites de soja (77%) y de girasol (23%), siendo éstos constituidos mayoritariamente por trilinoleína y trioleína, en un 70% y 30% para el aceite de soja, y un 78% y 22% para el de girasol, respectivamente. El valor de acidez expresado como porcentaje de FAA se determina por el método AOCS (1980). Se trabaja en base a un diseño factorial considerando los parámetros temperatura de reacción (3 niveles), concentración del catalizador homogéneo (2 niveles) y tiempo de reacción (5 niveles). El proceso se lleva a cabo en un reactor batch con agitación magnética termostatazo a distintas temperaturas (50, 60 y 70°C). Se trabaja con una relación molar metanol/aceite de 6:1 (Zhang, 2003) empleando ácido sulfúrico como catalizador a distintas concentraciones (5 y 10% p/p respecto al aceite). Los ensayos se realizan por duplicado para cada tratamiento. A cada intervalo prefijado (15, 30, 60, 90 y 120 minutos) se extraen muestras del medio reaccionante, se detiene la reacción mediante

el agregado de un exceso de agua, se centrifuga para separar las fases y se determina el valor de acidez remanente mediante titulación.

Los resultados experimentales se analizan estadísticamente mediante ANOVA (análisis de la varianza) con el paquete SYSTAT V12 para evaluar la significancia de las variables operativas sobre la cinética de esterificación. Se aplica el modelo de superficie de respuesta a fin de modelar y optimizar las condiciones operativas del proceso que permitan lograr la máxima calidad del producto (mayor grado de esterificación). Las curvas temporales de concentración de FFA se ajustan con un modelo matemático de tipo potencial dependiente de la temperatura mediante análisis de regresión no lineal con SYSTAT V12. Este modelo cinético validado experimentalmente se incorpora al diseño del reactor de esterificación en estado estacionario del diagrama de flujo del proceso desarrollado previamente (Laborde et al., 2015) en el entorno ASPEN Plus®.

RESULTADOS

A partir de los datos experimentales se obtuvieron las curvas de concentración de FAA en función del tiempo, las cuales variaron en función de la temperatura y de la concentración de catalizador empleada. Para una concentración inicial de FAA en los AVUs de $3,270 \pm 0,011$ % p/p y la menor concentración de catalizador, se observó efecto significativo ($\alpha=0,05$) del tiempo de reacción, de la temperatura y de su interacción sobre la concentración remanente de FAA. Las curvas temporales de concentración de FFA se ajustaron con un modelo matemático de tipo potencial dependiente de la temperatura mediante análisis de regresión no lineal con SYSTAT V12. Este modelo cinético validado experimentalmente se incorporó al diseño del reactor de esterificación en estado estacionario del diagrama de flujo del proceso desarrollado previamente (Laborde et al., 2015) en el entorno ASPEN Plus®. Este modelo general de simulación del proceso de esterificación de los aceites vegetales usados constituye una potente herramienta para el estudio y análisis de sensibilidad del efecto de los parámetros operativos sobre las variables fundamentales del proceso (calidad final del producto representada por el grado de conversión de los FAA, requerimientos energéticos de los servicios externos, parámetros económicos de viabilidad del proceso, entre otros).

REFERENCIAS

- Berrios M., Martín M.A., Chica A.F., Martín A. (2010). Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal*, 160: 473–479.
- Lee S., Posarac D., Ellis N. (2011). Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(12): 2626-2642.
- Nasir N.F., Daud W.R.W., Kamarudin S.K., Yaakob Z. (2013). Process system engineering in biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22(0): 631-639.
- West A.H., Posarac D., Ellis N. (2008). Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresource Technology*, 99(14): 6587-6601.