

**ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA CON
ETANOL EN UN SISTEMA DE REACTORES DE FLUJO CONTINUO PARA LA
PRODUCCION DE BIODIESEL**

**VLADIMIR PLATA CHAVEZ
LADY JOHANA BLANCO VARGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2008

**ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE PALMA CON
ETANOL EN UN SISTEMA DE REACTORES DE FLUJO CONTINUO PARA LA
PRODUCCION DE BIODIESEL**

Autores:

**VLADIMIR PLATA CHAVEZ
LADY JOHANA BLANCO VARGAS**

Director:

Dr. VIATCHESLAV KAFAROV

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

*A DIOS POR GUIAR Y ACOMPAÑAR EL TRASCURRIR DE MI
VIDA, DÁNDOLE FORTALEZA Y SABIDURÍA.*

A MI FAMILIA POR SU APOYO INCONDICIONAL.

A MI HIJA POR SER LA FUERZA Y LA ILUSIÓN DE TRIUNFAR.

A VÍCTOR POR ACOMPAÑARME Y APOYARME.

LADY JOHANA BLANCO VARGAS

DEDICATORIA

A DIOS POR SU FIDELIDAD, QUE ES ETERNA.

*A MIS PADRES POR SU APOYO, CONFIANZA Y PACIENCIA
INCONDICIONAL.*

*A TATIANA, MI ESPOSA, POR REGALARME LOS MEJORES
AÑOS DE SU VIDA.*

*A MIS HIJOS, QUE SON LA LUZ DE MIS OJOS, Y MI MAYOR
MOTIVACIÓN PARA NUNCA CLAUDICAR.*

A MIS HERMANOS.

VLADIMIR PLATA CHAVEZ

CONTENIDO

	Pág
1. INTRODUCCION	1
1.1. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL	1
1.1.1. Reacción de transesterificación	1
1.1.1.1. Aceites vegetales	2
1.1.1.2. Alcoholes	2
1.1.2. Procesos de producción	4
1.2 Objetivo	5
1.3. Antecedentes	6
2. MARCO TEORICO	7
2.1. Mecanismo de reacción	7
2.2. Modelo matemático	8
2.3. Calidad del biodiesel	10
3. DESCRIPCION METODOLÓGICA	12
3.1. Resolución del sistema de ecuaciones no lineales para un reactor CSTR	12
3.2. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para un reactor PFR	13
3.3. Resolución del sistema de ecuaciones no lineales para n reactores CSTR en serie	13
3.4. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para n reactores PFR en serie	13
3.5. Determinación del % de pureza del biodiesel	13
3.6. Cálculo del % de disminución del tiempo de residencia	14
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	15

5. CONCLUSIONES	21
6. RECOMENDACIONES	22
7. BIBLIOGRAFIA	23
8. ANEXOS	25

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Transesterificación de un aceite vegetal con etanol	1
Figura 2. Diagrama de un sistema de reacción constituido por n CSTRs en serie intercalados por separadores de fase	5
Figura 3. Mecanismo de reacción de la transesterificación de un aceite vegetal	7
Figura 4. Metodología desarrollada en el estudio de la etanólisis del aceite de palma	12
Figura 5. % de pureza predicha para la etanólisis del aceite de palma en un PFR y un CSTR, con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y 50°C	15
Figura 6. % de pureza predicha para la transesterificación del aceite de palma con etanol en un PFR y un CSTR, con una relación molar 9:1 alcohol a aceite y 50°C	15
Figura 7. % de pureza predicha para la etanólisis del aceite de palma en un sistema de n CSTRs en serie, con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y 50°C	16
Figura 8. % de pureza predicha para la transesterificación del aceite de palma con etanol en un sistema de n CSTRs en serie, con una relación molar 9:1 alcohol a aceite y 50°C	17
Figura 9. % de pureza predicha para la etanólisis del aceite de palma en un sistema de n PFRs en serie, con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y 50°C	17
Figura 10. % de pureza predicha para la transesterificación del aceite de palma con etanol en un sistema de n PFRs en serie, con una relación molar 9:1 alcohol a aceite y 50°C	18

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Composición del aceite de palma	2
Tabla 2. % de disminución del tiempo de residencia para un sistema de n CSTRs en serie y 96,5% de pureza	19
Tabla 3. % de disminución del tiempo de residencia para un sistema de n PFRs en serie y 96,5% de pureza	19

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A. Masa molecular de los ácidos carboxílicos constituyentes de los triglicéridos presentes en el aceite de palma	25
Anexo B. Constantes de la ecuación $\ln k = A + \frac{B}{T} + C \ln k$	26
Anexo C. Normas EN 14214 y A.S.T.M. D 6751-02	27

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA TRANSESTERIFICACION DEL ACEITE DE PALMA CON ETANOL EN UN SISTEMA DE REACTORES DE FLUJO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE BIODIESEL*.

AUTORES: LADY JOHANA BLANCO VARGAS, VLADIMIR PLATA CHAVEZ**

PALABRAS CLAVES: Transesterificación, aceite de palma, etanol, biodiesel, glicerina, reactores de flujo continuo, tiempo de residencia, pureza.

DESCRIPCION:

En este trabajo se estudió la producción de biodiesel a partir de aceite de palma y etanol, empleando relaciones molares 6:1 y 9:1 alcohol a aceite, 50 grados centígrados e hidróxido de sodio como catalizador, en un sistema de reactores CSTR (continuous stirred tank reactor) y PFR (plug flow reactor) configurados en serie. Se estableció el número de reactores necesarios para alcanzar una pureza mínima de 96,5%, analizando la disminución en el tiempo de residencia como consecuencia de la inclusión de un reactor adicional a cada sistema de reacción. Este número corresponde a 12 y 11 reactores en el caso del sistema constituido por CSTR, y a 11 y 9 reactores, en el caso del sistema configurado por PFR.

Se resolvió inicialmente el sistema de ecuaciones no lineales que describe el proceso para un reactor CSTR y el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para un PFR. Luego se resolvieron los mismos sistemas para 15 reactores CSTR y 15 PFR, extrayendo en ambos casos la glicerina producida en cada reactor antes de agregar el resto de componentes de la mezcla reaccionante a los subsecuentes reactores. Posteriormente, se determinó la pureza del biodiesel obtenido con base en el parámetro contenido de ésteres de la norma 14214 de la comisión europea de normalización. Finalmente, se calculó el porcentaje de disminución del tiempo de residencia para una pureza de 96,5%.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química. Director. Viatcheslav Kafarov.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF OIL PALM TRANSESTERIFICATION WITH ETHANOL IN A SYSTEM OF REACTORS OF CONTINUOUS FLOW FOR BIODIESEL PRODUCTION.*

AUTHORS: LADY JOHANA BLANCO VARGAS, VLADIMIR PLATA CHAVEZ**.

KEY WORDS: Transesterification, oil palm, ethanol, biodiesel, glycerin, reactors of continuous flow, residence time, purity.

DESCRIPTION

This thesis studies the production of biodiesel from palm oil and ethanol, using molar ratios 6:1 and 9:1 alcohol to oil, 50 Celsius degrees and sodium hydroxide as catalyst in a system of reactors CSTR (continuous stirred tank reactor) and PFR (plug flow reactor) configured in series. The number of reactors needed to reach a minimum purity of 96.5% was established analyzing the decline in the residence time as a result of the inclusion of an additional reactor to each system reaction. This number corresponds to 12 and 11 reactors in the case of the system consists of CSTR, and 11 and 9 reactors, under the system set up by PFR.

The system of nonlinear equations describing the process for a reactor CSTR and the system of ordinary differential equations for a PFR were initially solved. Then the same systems for 15 reactors CSTR and 15 PFR were solved, extracting in both cases the glycerin produced in each reactor before adding the remaining components of the reacting mixture to the subsequent reactors. Subsequently, the purity of biodiesel produced based on the parameter of esters content of the standard 14214 of the European standardization committee was determined. Finally, the rate of decline of the residence time for a purity of 96.5% was calculated.

* Graduation Project.

** Physicochemical Faculty Chemical. Engineering School Dir. Viatcheslav Kafarov.

1. INTRODUCCION

En años recientes el biodiesel ha venido ganando cada vez una mayor importancia como combustible alternativo. La necesidad de desarrollar fuentes de energía renovables que reduzcan el impacto ambiental causado por el uso de combustibles fósiles, el incremento en el precio del barril de petróleo, el agotamiento de los yacimientos de crudo, entre otros factores, han creado una atmósfera favorable para la producción a gran escala de este biocombustible [5,14].

Si bien su utilización comercial se ha limitado a la oxigenación del diesel convencional, sus efectos en la disminución de emisiones contaminantes son considerables: para una mezcla de 20% de biodiesel con diesel, se alcanza una reducción de 10,1% de materia particulada, 21,1% de hidrocarburos y 11% de monóxido de carbono, mientras que cuando se utiliza 100% biodiesel, la disminución puede llegar a ser de 41%, 31% y 32,2%, respectivamente [1].

1.1. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

1.1.1. Reacción de transesterificación

El proceso comúnmente empleado para la obtención de biodiesel es la transesterificación, llamada también alcoholólisis, mediante la cual reaccionan un aceite vegetal o grasa animal y un alcohol en un medio catalizado, produciéndose esteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina. La figura 1 muestra la reacción general de etanolólisis [15].

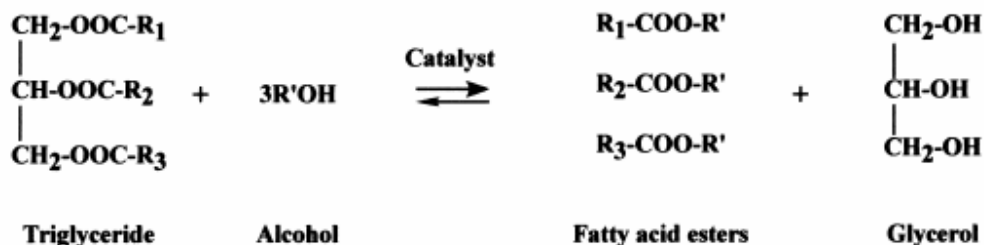


Figura 1. Transesterificación de un aceite vegetal con etanol

1.1.1.1. Aceites vegetales

Los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la soya, y los de frutos oleaginosos como la palma, han servido principalmente como materia prima para la producción de biodiesel [7]. Estos aceites consisten básicamente en una mezcla de ácidos grasos libres, triglicéridos y humedad, además de algunas impurezas. La tabla 1 muestra la composición del aceite de palma, considerando únicamente los tres triglicéridos de mayor proporción [9]. También se han utilizado residuos de fritura.

Triglicerido	%Masa
Tripalmitina	43%
Trioleina	45%
Trilinoleina	12%

Tabla 1. Composición del aceite de palma

1.1.1.2. Alcoholes

Entre los alcoholes que pueden ser usados se encuentran el metanol, el etanol, el propanol y el butanol, siendo el más empleado el metanol debido a su bajo costo [5]; sin embargo, actualmente existe un marcado interés en la implementación del etanol como precursor del biodiesel, ya que puede ser derivado a partir de biomasa (bioetanol), obteniéndose un producto 100% renovable. La utilización de ambos alcoholes posee sus propias ventajas y desventajas:

Etanol:

Ventajas

- Produce biodiesel con mayor índice de cetano y mayor lubricidad comparado con el biodiesel metílico.
- Se obtiene a partir de biomasa.
- Produce un combustible 100% renovable.

- Genera ocupación y renta en el medio rural.
- No es tan toxico como el metanol.

Desventajas

- Los esteres etílicos poseen mayor afinidad con la glicerina dificultando la separación.
- Presenta azeotropía con el agua.
- El volumen de los equipos de proceso de la ruta metílica es cerca de un cuarto del volumen de los equipos de la ruta etílica, para una misma producción.

Metanol:

Ventajas

- El costo del metanol es cercano a la mitad del precio del etanol.
- Considerando una misma conversión, el tiempo de reacción utilizando metanol es apenas la mitad del empleado cuando se trabaja con etanol.
- Para la misma producción, el consumo de metanol en el proceso es 45% menor que el de etanol anhidro, el consumo de vapor en la ruta metílica es cerca del 20% del consumo en la ruta etílica, y el consumo de electricidad es menor que la mitad.

Desventajas

- Aunque se puede obtener también a partir de biomasa, es tradicionalmente un producto fósil.
- Es bastante tóxico.
- Su transporte es controlado por la policía por tratarse de una materia prima para la extracción de drogas.

- Presenta mayor riesgo de incendio que el etanol.

1.1.2. Procesos de producción

Los procesos de obtención de biodiesel pueden ser por lotes o continuos. Los primeros, han sido ampliamente estudiados tanto a nivel de laboratorio como industrial, y en diferentes referencias se reportan condiciones de operación detalladas [1,4]. No obstante la comercialización en continuo provee un menor costo de producción y un producto con características más uniformes que los procesos batch [13].

Los procesos continuos pueden emplear reactores de tanque agitado (CSTR) como tubulares (PFR). Aunque un CSTR puede producir biodiesel con una pureza que cumpla los estándares de calidad exigidos por normas internacionales, éste requiere un tiempo de residencia largo: es el caso de la metanólisis del aceite de palma a 60°C y una relación molar 6:1 alcohol a aceite, en presencia de NaOH como catalizador [13]. La implementación de un sistema de mezclado de alta eficiencia permite obtener este mismo biodiesel en un menor tiempo, lográndose una mayor capacidad de producción por unidad de volumen; como resultado de esto, los costos de capital y de operación disminuyen. Con todo, los sistemas de mezclado de alta eficiencia son una desventaja. En general, estos sistemas tienen una forma compleja, necesitan un mayor equipamiento, su operación y su sistema de control son también complejos, aumentando los costos [13]. La implementación de un sistema de reacción constituido por reactores de flujo continuo dispuestos en serie aparece entonces como una opción viable de aumentar la pureza del biodiesel disminuyendo el tiempo de residencia. Si bien un PFR comporta el perfil de un sistema de n CSTRs en serie, cuando n tiende a infinito, en el caso particular de la transesterificación del aceite de palma con etanol, la pureza lograda con este reactor está por debajo del límite inferior establecido por la norma EN 14214, cuando se utilizan relaciones molares alcohol a aceite 6:1 y 9:1. Se requiere por tanto una configuración especial del sistema de reacción para alcanzar tal valor de la pureza. La figura 2 presenta un esquema de esta

1.3. Antecedentes

Un número considerable de reactores de transesterificación de flujo continuo ha sido desarrollado. Darnoko y Cheryan evaluaron un CSTR para la transesterificación de aceite de palma [3].

Leevijit et al estudiaron la metanólisis del aceite de palma en presencia de NaOH como catalizador (1% en peso de aceite), a 60°C y una relación molar 6:1 alcohol a aceite, según lo reportado como condiciones ideales en trabajos preliminares [11]. Posteriormente, desarrollaron un reactor de flujo continuo cuya configuración geométrica equivale a seis etapas consecutivas dispuestas verticalmente, cada una separada de sus adyacentes por platos perforados [12]. Este reactor se modeló previamente como una secuencia de 6 CSTRs en serie [13].

Ávila et al estudiaron la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol, utilizando la misma relación molar 6:1 alcohol a aceite y temperaturas en el rango de 30 a 60°C. Como resultado de su investigación, determinaron las constantes de velocidad de reacción de cada una de las reacciones que tienen lugar durante la etanólisis de la oleína y la conversión máxima de triglicéridos para cada temperatura [1]. Asimismo, simularon la transesterificación del aceite de palma con etanol en continuo empleando HYSYS; el porcentaje de etil ésteres alcanzado fue 65.84% [9].

2. MARCO TEORICO

Este capítulo expone los principales fundamentos teóricos y la normatividad técnica internacional vigente requeridos para el desarrollo del estudio de la etanolisis del aceite de palma en un sistema de reactores de flujo continuo para la producción de biodiesel.

2.1. Mecanismo de reacción

En la figura 3 se muestran de manera general las diferentes reacciones que tienen lugar durante la transesterificación de un aceite vegetal, la cual consiste químicamente en tres reacciones reversibles y consecutivas, todas de segundo orden.

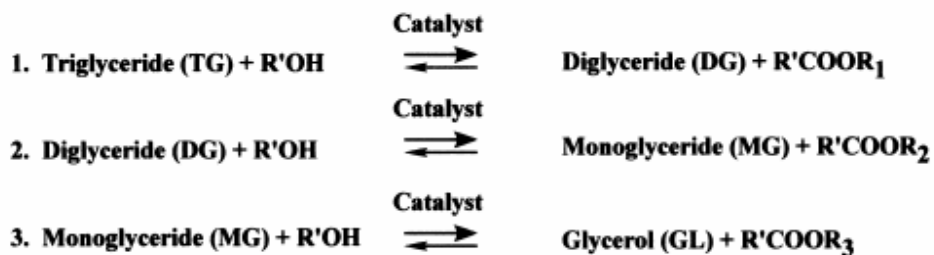
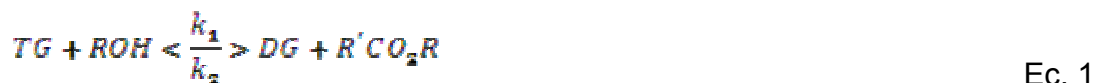
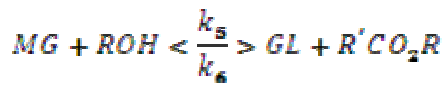


Figura 3. Mecanismo de reacción de la transesterificación de un aceite vegetal

Los triglicéridos son convertidos consecutivamente en diglicéridos, monoglicéridos y glicerina, de acuerdo con las ecuaciones a continuación. En cada reacción un mol de éster alquílico es liberado [7].





Ec. 3

donde TG, DG, MG, ROH, GL, R'CO₂R denotan triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, alcohol, glicerina y alquil ésteres, respectivamente, y k₁, k₃, y k₅, son las constantes de velocidad de reacción correspondientes a las reacciones hacia adelante (kmol/m³*s), y k₂, k₄, y k₆ son las constantes de velocidad de reacción que corresponden a las reacciones hacia atrás (kmol/m³*s).

2.2. Modelo matemático

El sistema de ecuaciones que describe la transesterificación del aceite de palma llevada a cabo en un CSTR, se construye con base en su ecuación de diseño en estado estacionario [6] y considerando las siguientes suposiciones y simplificaciones:

- La concentración de ácidos grasos libres en el aceite es despreciable.
- Tanto el aceite como el etanol son anhidros.
- La única reacción que procede para formar productos es la etanólisis del aceite.
- El volumen de la mezcla reaccionante permanece constante.
- La concentración de la mezcla reaccionante es uniforme en todo el volumen e idéntica a la concentración de la corriente de salida.

El sistema así obtenido se presenta seguidamente:

$$C_{TG} + (k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_{EE})\tau = C_{TGin} \quad \text{Ec. 4}$$

$$C_{DG} + (-k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_{EE} + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_{EE})\tau = C_{DGin} \quad \text{Ec. 5}$$

$$C_{MG} + (-k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_{EE} + k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_{EE})\tau = C_{MGin} \quad \text{Ec. 6}$$

$$C_{GL} + (-k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_{EE})\tau = C_{GLin} \quad \text{Ec. 7}$$

$$C_{EE} + (-k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_{EE} - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_{EE} - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_{EE})\tau = C_{EEin}$$

Ec.8

$$C_A + (k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_{EE} + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_{EE} + k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_{EE})\tau = C_{Ain}$$

Ec. 9

donde A, EE indican etanol y ésteres etílicos, respectivamente; C es concentración molar (kmol/m³), τ es tiempo de residencia (s) y el subíndice *in* denota entrada.

De igual manera, el sistema de ecuaciones que describe la etanólisis del aceite de palma llevada a cabo en un reactor PFR, se construye con base en su ecuación de diseño [6] y teniendo en cuenta las siguientes suposiciones y simplificaciones:

- La concentración de ácidos grasos libres en el aceite es despreciable.
- Tanto el aceite como el etanol son anhidros.
- La única reacción que procede para formar productos es la etanólisis del aceite.
- El flujo es altamente turbulento.
- No hay variación radial de la concentración.

El sistema así obtenido se muestra a continuación:

$$\frac{dC_{TG}}{d\tau} = -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_{EE}$$

Ec. 10

$$\frac{dC_{DG}}{d\tau} = k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_{EE} - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG}$$

Ec. 11

$$\frac{dC_{MG}}{d\tau} = k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_{EE} - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_{EE}$$

Ec. 12

$$\frac{dC_{GL}}{d\tau} = k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_{EE}$$

Ec. 13

$$\frac{dC_{EE}}{dt} = k_1 C_{TG} C_A - k_2 C_{DG} C_{EE} + k_3 C_{DG} C_A - k_4 C_{MG} C_{EE} + k_5 C_{MG} C_A - k_6 C_{GL} C_{EE}$$

Ec.14

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_{TG} C_A + k_2 C_{DG} C_{EE} - k_3 C_{DG} C_A + k_4 C_{MG} C_{EE} - k_5 C_{MG} C_A + k_6 C_{GL} C_{EE}$$

Ec.1

5

Las constantes de velocidad de reacción se determinan a partir de un modelo modificado de la ecuación de Arrhenius que predice con mayor exactitud el efecto de la temperatura [8]:

$$\ln k = A + \frac{B}{T} + C \ln k$$

Ec. 16

donde A, B y C son constantes y k es la constante de velocidad de reacción (l/mol*min) correspondiente a la temperatura T (K).

2.3. Calidad del biodiesel

La norma EN 14214 enuncia los estándares establecidos por el Comité Europeo de Normalización C.E.N. aplicables al biodiesel; asimismo, la norma A.S.T.M. D 6751-02 especifica los valores aceptables en los Estados Unidos, definidos por la American Society for Testing and Materials [16]. Tomando en cuenta esta normatividad, la pureza del biodiesel se expresa como un porcentaje en peso de etil ésteres presentes en la mezcla producida:

$$\% \text{ Pureza} = \frac{W_{EE}}{W_{EE} + W_{TG} + W_{DG} + W_{MG}}$$

Ec. 17

donde W representa el porcentaje en peso sobre una base libre de glicerina, en la salida del n-ésimo reactor. Para el cálculo de estos porcentajes se requiere conocer los pesos moleculares promedio de las mezclas de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos y el biodiesel; estos valores se determinan mediante las siguientes ecuaciones:

$$M_{TG} = 3 \sum X_i M_i + M_{GL} - 3M_{H_2O}$$
Ec. 18

$$M_{DG} = 2 \sum X_i M_i + M_{GL} - 2M_{H_2O}$$
Ec. 19

$$M_{MG} = \sum X_i M_i + M_{GL} - M_{H_2O}$$
Ec. 20

$$M_{EE} = \sum X_i M_i + M_{C_2H_5} - M_{H_2O}$$
Ec. 21

donde X_i es la fracción másica y M_i es el peso molecular del ácido carboxílico que corresponde a cada uno de los triglicéridos presentes en el aceite de palma (kg/kmol), M_{TG} , M_{DG} , M_{MG} y M_{EE} son los pesos moleculares promedio de las mezclas de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres etílicos (kg/kmol), respectivamente, M_{H_2O} es masa molecular del agua y $M_{C_2H_5}$ es masa molecular del etanol.

3. DESCRIPCION METODOLÓGICA

En este capítulo se presenta la metodología implementada durante el desarrollo del estudio de la transesterificación del aceite de palma con etanol en un sistema de reactores de flujo continuo para la producción de biodiesel. Se trabajó en primer lugar con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y una temperatura de 50°C para la cual se alcanza la mayor conversión de triglicéridos [1]; se cambió luego la relación molar a 9:1, manteniendo constante la temperatura. La figura 4 esquematiza los principales pasos que se siguieron.

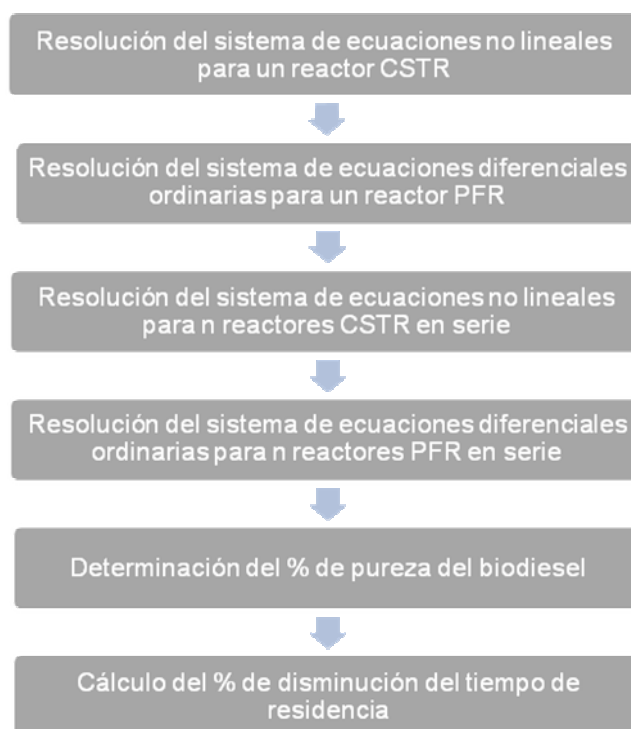


Figura 4. Metodología desarrollada en el estudio de la etanólisis del aceite de palma

3.1. Resolución del sistema de ecuaciones no lineales para un reactor CSTR

El sistema constituido por las ecuaciones 4 a 9 se resolvió para cada tiempo de residencia y las mismas condiciones de entrada. El método numérico que se utilizó

para la resolución del sistema fue Newton Raphson multivariable, el cual se programó en Matlab. Los tiempos de residencia se establecieron iguales a 5, 10, 15, 25, 40, 65, 105, 170, 275, 445, 720, 1165, 1885, 3050, 4935, en segundos.

3.2. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para un reactor PFR

Para la resolución del sistema formado por las ecuaciones 10 a 15, se empleó el método de Runge Kutta de cuarto orden con un paso igual a 5 segundos, en el intervalo de 0 a 4935 segundos. Este método se programó también en Matlab.

3.3. Resolución del sistema de ecuaciones no lineales para n reactores CSTR en serie

El sistema constituido por las ecuaciones 4 a 9 se resolvió 15 veces consecutivas para $5 \leq \tau \leq 4935$ segundos de la siguiente manera: las concentraciones de salida del primer tanque, obtenidas en la primera etapa, se utilizaron como las concentraciones de entrada del segundo reactor; del mismo modo, las concentraciones de salida del segundo tanque se emplearon como las concentraciones de entrada del tercer reactor, y así sucesivamente, desechando las corrientes de glicerina producida en cada CSTR del sistema de reacción; es decir, no se introdujeron como corrientes de entrada en los subsecuentes reactores.

3.4. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para n reactores PFR en serie

Para la resolución del sistema formado por las ecuaciones 10 a 15, se procedió de manera semejante que en la etapa anteriormente descrita, retirando las corrientes de glicerina producida en cada PFR.

3.5. Determinación del % de pureza del biodiesel

La pureza del biodiesel obtenido se calculó inicialmente para un CSTR y un PFR. Posteriormente se determinó para un sistema de n CSTRs en serie en el rango de 2 a 15 reactores. Finalmente se calculó para un sistema de n PFRs en serie, en el mismo intervalo de valores de n.

3.6. Cálculo del % de disminución del tiempo de residencia

Se estableció para cada sistema de reacción el tiempo de residencia correspondiente a una pureza igual a 96,5%. El porcentaje de disminución se calculó entonces aplicando la ecuación a continuación:

$$\% \text{ Disminución del tiempo de residencia} = \left(\frac{\tau_{n-1} - \tau_n}{\tau_{n-1}} \right)_{96,5\%} \cdot 100 \quad \text{Ec. 22}$$

donde n denota el n-ésimo reactor.

Los pasos previamente detallados se repitieron variando la relación molar de 6:1 a 9:1.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Este capítulo ilustra los principales resultados derivados del estudio de la etanolisis del aceite de palma en un sistema de reactores de flujo continuo para la producción de biodiesel.

Las figuras 5 y 6 muestran la pureza del biodiesel obtenido con un PFR y un CSTR para cada tiempo de residencia comprendido en el rango de 0 a 60 minutos.

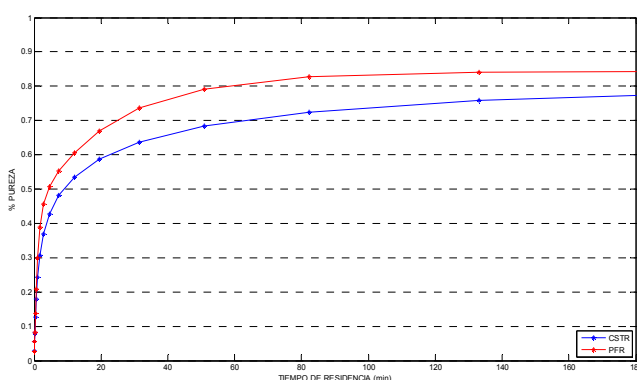


Figura 5. % de pureza predicha para la etanolisis del aceite de palma en un PFR y un CSTR, con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y 50°C

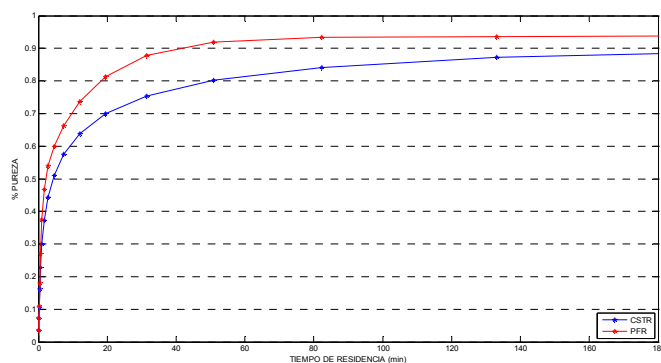


Figura 6. % de pureza predicha para la transesterificación del aceite de palma con etanol en un PFR y un CSTR, con una relación molar 9:1 alcohol a aceite y 50°C

La pureza que se alcanzó con el PFR utilizando una relación molar 6:1 es 84,41% y la conseguida con el CSTR es 78,55%; ambos valores están por debajo del límite menor establecido en la norma EN 14214, el cual es 96,5%. Para una relación molar 9:1, el máximo valor que se obtuvo sigue estando por debajo de 96.5%, aunque la pureza que se alcanzó esta vez con el PFR es 93,7% y la conseguida con el CSTR es 89,38%.

En las figuras 7 y 8 se presenta la pureza obtenida con el sistema de reacción constituido por n CSTRs empleando una relación molar 6:1 y 9:1, respectivamente. En la primera gráfica se observa que para $n > 5$ la pureza supera el 96,5 %, mientras que en la segunda se aprecia que se necesitan más de dos reactores para cumplir esta condición.

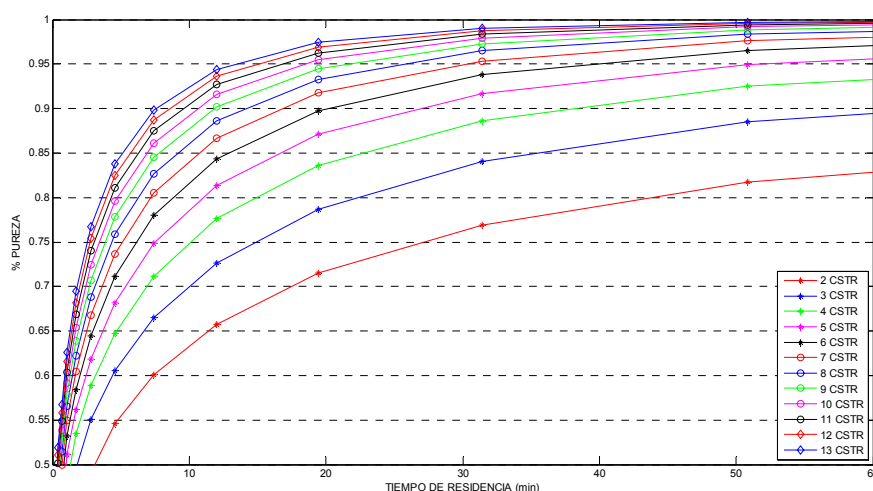


Figura 7. % de pureza predicha para la etanólisis del aceite de palma en un sistema de n CSTRs en serie, con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y 50°C

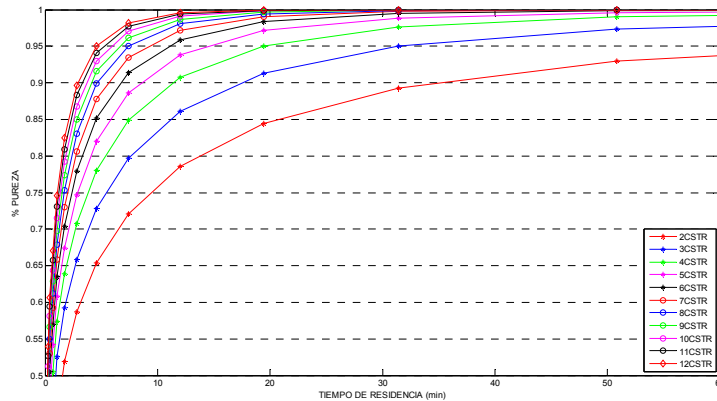


Figura 8. % de pureza predicha para la transesterificación del aceite de palma con etanol en un sistema de n CSTRs en serie, con una relación molar 9:1 alcohol a aceite y 50°C

Las figuras 9 y 10 muestran la pureza calculada para el sistema de reacción conformado por n PFRs utilizando las mismas relaciones molares 6:1 y 9:1. En la primera gráfica se observa que para $n > 3$ la pureza supera el 96,5%, mientras que en la segunda se aprecia que se necesitan al menos dos reactores para cumplir esta condición.

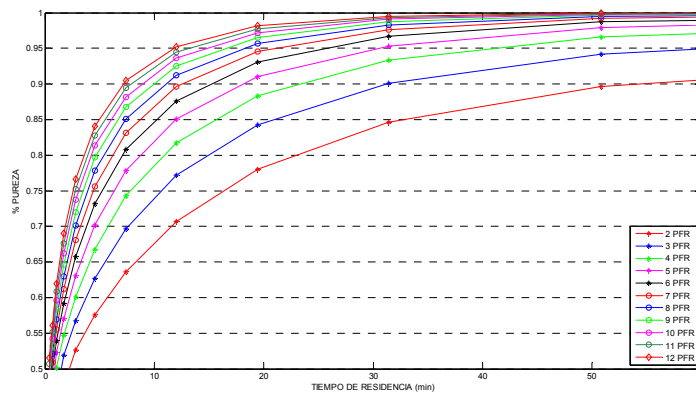


Figura 9. % de pureza predicha para la etanolísis del aceite de palma en un sistema de n PFRs en serie, con una relación molar 6:1 alcohol a aceite y 50°C

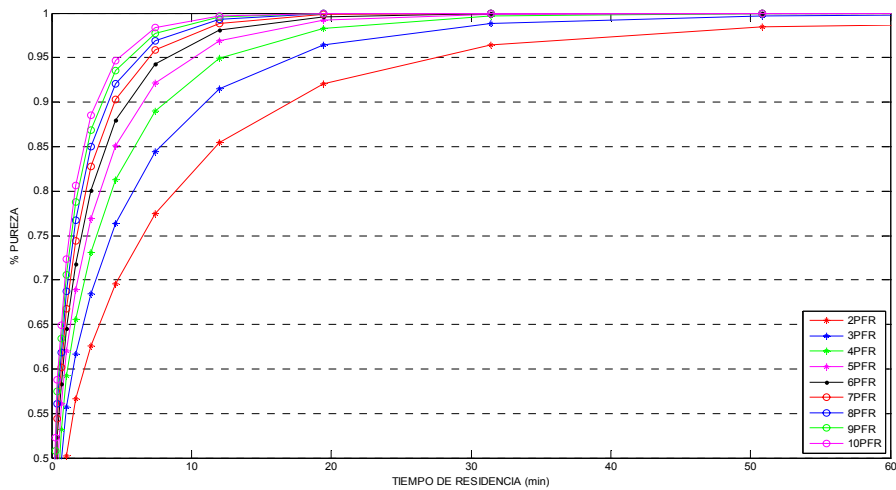


Figura 10. % de pureza predicha para la transesterificación del aceite de palma con etanol en un sistema de n PFRs en serie, con una relación molar 9:1 alcohol a aceite y 50°C

En cada una de las anteriores gráficas se detalla que en la medida en que aumenta el número de reactores que configuran cualquiera de los sistemas de reacción descritos, la pureza del biodiesel producido crece significativamente para un determinado tiempo de residencia. Asimismo se observa que el tiempo de residencia disminuye como consecuencia de la adición de un nuevo reactor al sistema, para un mismo valor de la pureza.

El porcentaje de disminución del tiempo de residencia calculado para cada relación molar y tipo de reactor, manteniendo la pureza constante e igual a 96,5%, se reporta en las tablas 2 y 3. Aun cuando las ecuaciones 4 a 9 y 10 a 15 se resolvieron 15 veces para $5 \leq \tau \leq 4935$ segundos, únicamente se consignaron en las tablas 2 y 3 los resultados correspondientes a los valores de n cuyos porcentajes de disminución fueran inferiores a 10%.

n	CSTR			
	τ (min)	6:1	τ (min)	9:1
		% disminución τ		% disminución τ
3	-	-	41	-
4	-	-	24,5	40,244
5	-	-	17,3	29,387
6	50	-	13,3	23,121
7	39	22	10,8	18,796
8	31,5	19,230	9	16,666
9	26,5	15,873	7,8	13,333
10	23	13,207	6,8	12,820
11	20,2	11,956	6,1	10,294
12	18,1	10,617	5,5	9,836
13	16,4	9,668	-	-

Tabla 2. % de disminución del tiempo de residencia para un sistema de n CSTRs en serie y 96,5% de pureza

n	PFR			
	τ (min)	6:1	τ (min)	9:1
		% disminución τ		% disminución τ
2	-	-	32	-
3	-	-	19,7	38,4375
4	50,5	-	14,3	27,411
5	37,5	25,742	11,4	20,279
6	30,6	18,666	9,4	17,543
7	25,5	16,393	8	14,893
8	22	13,725	7	12,5
9	19,5	11,363	6,2	11,428
10	17,3	11,282	5,6	9,677
11	15,4	10,404		
12	14	9,354		

Tabla 3. % de disminución del tiempo de residencia para un sistema de n PFRs en serie y 96,5% de pureza

Según lo registrado en la tabla 2 se puede afirmar que adicionar un decimotercer reactor al sistema constituido por CSTRs empleando una relación molar 6:1 trae una disminución de τ igual a 9,668%, con respecto al tiempo empleado operando

12 de estos reactores. Al cambiar la relación molar a 9:1, la inclusión de un decimosegundo reactor disminuye el tiempo de residencia en un 9,836%. Lo anterior revela que añadir un nuevo reactor produce como resultado una disminución de τ inferior a 10%; éste será el criterio que se tendrá en cuenta para establecer el número ideal de reactores en cada sistema de reacción, de acuerdo con lo concluido por Leevijit et al en su estudio sobre la metanólisis del aceite de palma [13].

En cuanto al sistema configurado por PFRs y según lo consignado en la tabla 3, cuando se trabaja con las mismas relaciones molares 6:1 y 9:1, la adición de un decimosegundo y décimo reactor, respectivamente, trae una disminución del tiempo de residencia igualmente por debajo de 10%.

5. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior, se concluye que para producir biodiesel mediante la transesterificación del aceite de palma con etanol, con una pureza mínima igual a 96,5%, trabajando con relaciones molares 6:1 y 9:1 alcohol a aceite, se requiere implementar un sistema de reacción constituido por reactores de flujo continuo en serie, de los cuales se extraiga la glicerina producida en cada reactor antes de ser introducido el resto de los componentes de la mezcla de reacción a los subsecuentes reactores, ya que para ambas relaciones molares la pureza alcanzada con un PFR no supera el límite inferior estipulado en la norma EN 14214.

Adicionalmente, el número ideal de reactores CSTRs en serie necesarios y suficientes para obtener biodiesel con una pureza mínima igual a 96,5% empleando las mismas relaciones molares 6:1 y 9:1, es 12 y 11, respectivamente, debido a que la adición de un nuevo reactor produce una disminución en el tiempo de residencia inferior al 10%. En cuanto al sistema configurado por PFRs, el número ideal de estos reactores es 9 y 11, respectivamente.

6. RECOMENDACIONES

En el desarrollo del estudio de la etanolisis del aceite de palma en un sistema de reactores de flujo continuo, se asumió que tanto el aceite como el alcohol eran anhidros. Esta suposición distancia de la realidad, sobretodo en cuanto al etanol, debido a que éste forma con el agua un azeótropo de difícil y costosa separación. Se recomienda por tanto tomar en cuenta el efecto del agua sobre el equilibrio de esta reacción, el cual, en el caso de la transesterificación del aceite de semilla de algodón con etanol, puede llegar a desplazarse hasta un 50% hacia la izquierda para una misma relación molar alcohol a aceite con la presencia de tan solo un 4% adicional de agua [2].

Se recomienda también replantear el modelo que describe la transesterificación del aceite de palma con etanol para incluir las reacciones de formación de alcóxidos y saponificación que pueden tomar lugar simultáneamente a la etanolisis del aceite. Existe ya un modelo desarrollado que considera estas reacciones paralelas a la transesterificación del aceite de palma con metanol [10].

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] AVILA, Adrian; BULA, Antonio y SANJUAN, Homero. Cinética de la transesterificación de la oleína de palma africana con etanol. *Interciencia*, 33 (2008) 232-236.
- [2] BIKOU, Elena; LOULOUDI, Argiro y PAPAYANNAKOS, Nikos. The effect of water on the transesterification kinetics of cottonseed oil with ethanol
- [3] DARNOKO, D. y CHERYAN, M. Continuous production of palm methyl esters, *JAACS*, 77 (2000) 1269-1272.
- [4] DARNOKO, D. y CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAACS*, 12 (2000) 1263-1267.
- [5] FANGRUI, Ma. y MILFORD A, Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70 (1999) 1-15.
- [6] FOGLER, H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3ª edición. Pearson educación, México (2001) 307-314.
- [7] GARCÍA CAMUS, Juan Manuel y GARCÍA LABORDA, José Ángel. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. VT MI+D Informe de vigilancia tecnológica, Madrid, (2006).
- [8] GARCIA, Jaime; GIRALDO Jorge; BULA Antonio; SANJUAN, Marco y AVILA, Adrián. Extended Arrhenius kinetic model for the transesterification reaction of biodiesel from palm oil and ethanol. ASME International mechanical engineering congress and exposition, Seattle, Washington, (2007).
- [9] GARCIA, Jaime; GIRALDO Jorge y BULA Antonio, Simulation of a biodiesel continuous production process using Hysys. ASME International mechanical engineering congress and exposition, Seattle, Washington, (2007).

[10] LAWRENCE TURNER, Timothy. Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production. A thesis submitted to the graduate faculty of North Carolina State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science in mechanical engineering. Raleigh, (2005).

[11] LEEVIJIT, Theerayut; WISUTMETHANGOON, Worawut; PRATEEPCHAIKUL, Gumpon; TONGURAI, Charktir y ALLEN, Michael. A second order kinetics of palm oil transesterification. The joint international conference on sustainable energy and environment, Hua Hin, Tailandia, 1 (2004) 277-281.

[12] LEEVIJIT, Theerayut; WISUTMETHANGOON, Worawut; PRATEEPCHAIKUL, Gumpon; TONGURAI, Charktir y ALLEN, Michael. Design and test of a continuous reactor for palm oil transesterification. Songklanakarin Journal science technology, 28 (2006) 791-802.

[13] LEEVIJIT, Theerayut; WISUTMETHANGOON, Worawut; PRATEEPCHAIKUL, Gumpon; TONGURAI, Charktir y ALLEN, Michael. Transesterification of palm oil in series of continuous stirred tank reactors The joint international conference on sustainable energy and environment, Hua Hin, Tailandia, 1 (2006) 272-276.

[14] MEHER, L.C; VIDYA SAGAR, D. y NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. Renewable and sustainable energy reviews, 10 (2006) 248-268.

[15] ZAPATA, Carlos David; MARTINEZ, Iván Darío; ARENAS, Erika y HENAO, Carlos Andrés. Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. Diseño y simulación de dos procesos continuos. Dyna, 151 (2007) 71-82.

[16] http://www.abcbiodiesel.com.ve/abcbiodiesel_A_Inicio_Normas.htm

8. ANEXOS

Anexo A. Masa molecular de los ácidos carboxílicos constituyentes de los triglicéridos presentes en el aceite de palma

Triglicerido	Ácido carboxílico	Masa molecular (kg/kmol)
Tripalmitina	Ácido palmítico	256,42
Trioleina	Ácido oléico	282,47
Trilinoleina	Ácido linoléico	280,44

Anexo B. Constantes de la ecuación $\ln k = A + \frac{B}{T} + C \ln k$

A	-99.66	300.94	861.7	2549.6	-800.24	-3805.1
B	6927.8	-12216	-39539	-117400	37673	178450
C	13.325	-45.772	-128.11	-378.41	117.69	561.94

Anexo C. Normas EN 14214 y A.S.T.M. D 6751-02

		EN 14214-03	A.S.T.M D 6751 -02
Contenido de esteres	% masa	Mín. 96,5	-----
Densidad a 15 °C	g/cm ³	0,86 – 0,90	-----
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,50 – 5,00	1,90 – 6,00
Punto de Inflamación	°C	Mín. 120	Mín. 130
Azufre total	% masa	Máx. 0,001	Máx. 0,05
Residuo carbonoso Conradson al 100%	% masa	Máx. 0,05	Máx. 0,05
Número de cetano	----	Mín. 51	Mín. 47
Contenido en cenizas	% masa	Máx. 0,03	Máx. 0,02
Contenido en agua	mg/Kg.	Máx. 500	-----
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0,50	Máx. 0,80
Contenido en monoglicéridos	% masa	Máx. 0,80	-----
Contenido en diglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en triglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Glicerol libre	% masa	Máx. 0,02	Máx. 0,02
Glicerol total	% masa	Máx. 0,25	Máx. 0,24
Índice de yodo	----	Máx. 120	-----
Fósforo	ppm.	Máx. 10	Máx. 10