

Producción de biodiesel a escala de planta piloto utilizando catálisis ácida y básica

J. Andrés Hernández, Gamaliel Zambrano & Cristián Rossi

Centro de Procesos Industriales, Instituto de Investigaciones, Universidad del Valle de Guatemala
jahernandez@uvg.edu.gt / zambrano@uvg.edu.gt / crossi@uvg.edu.gt

RESUMEN: Actualmente se cuenta con la capacidad de producir 45 galones de biodiesel cada 24 horas en la planta piloto de producción de biodiesel, del Departamento de Ingeniería Química, de la Universidad del Valle de Guatemala. La eficiencia promedio de la planta hasta el momento ha sido de 84.79 %. Para la transesterificación se utiliza una catálisis ácida previa y posterior una catálisis básica, esto mejora el rendimiento de la reacción ya que convierte en alquil ésteres a los ácidos grasos libres. Por último el sistema de lavado se ha mejorado hasta disminuir en un 10 % de pérdidas de biodiesel que forman una emulsión con el agua. Todo el biodiesel producido ha sido sometido a diferentes pruebas de calidad que fueron implementadas a partir de normas ASTM, asegurando el buen desempeño del vehículo experimental del departamento.

PALABRAS CLAVE: Transesterificación, catalizador, ácidos grasos libres, emulsión.

Pilot plant biodiesel production employing basic and acid catalysis

ABSTRACT: At present, the Pilot Plant of the Chemical Engineering Department of the University del Valle de Guatemala has a production capacity of 45 gallons of biodiesel in 24 hours. The average yield of biodiesel obtained was 84.79 %. To improve yield acidic catalysis was used followed by a basic catalysis, this increased the conversion of free fatty acids in the oil into alkyl esters.

Finally the washing process was improved decreasing losses of biodiesel due to emulsification with water up to 10 %. All the production of biodiesel was tested with different quality procedures implemented from ASTM standards, guaranteeing the good performance of the experimental car of the department.

KEY WORDS: Transesterification, catalyst, free fatty acids, emulsion.

Introducción

La producción de biodiesel ha adquirido un gran auge a nivel mundial por diferentes razones. Dentro de las principales, se encuentra que es un recurso renovable y genera menos dióxido de carbono en la combustión (EPA, 2002).

El biodiesel es un alquil éster proveniente de los ácidos grasos en una molécula de aceite al combinarlo con un alcohol en un medio básico (Knothe et al, 2005). Al ser el aceite una materia prima de la producción de biodiesel, se debe tener cuidado de no seleccionar una fuente de materia prima que sea un alimento ya que se crearía un conflicto entre la alimentación y la producción de combustible, como el caso del etanol proveniente de maíz.

El biodiesel puede ser producido de una diferente gama de materias primas: aceite proveniente de cualquier tipo de semilla oleaginosa, aceite proveniente de levaduras o algas o aceite industrial para freír reciclado (Sercheli et al, 1998).

Dada la actual tendencia en el incremento del parque vehicular de Guatemala, el incremento en los precios del diésel y la alta contaminación que generan los vehículos diésel en Guatemala, al no tener un mantenimiento adecuado, la investigación y desarrollo de la industria del biodiesel es una opción ecológica viable que puede ayudar a mitigar el consumo del diésel y disminuir la generación de CO₂ en el país. (Pérez Zamora, 2012)

En Guatemala se cuenta con el espacio disponible para destinar la producción de ciertas semillas oleaginosas de las cuales no se obtiene un aceite comestible. Se cuentan con diferentes opciones que tienen un gran potencial: semilla de piñón (*Jathropa curcas*) la cual se utiliza en Guatemala principalmente para cercos (Azurdia. et al, 2008) y la semilla de hule, cuyo producto principal es de gran interés en el país y donde se puede obtener como sub-producto, aceite de sus semillas y por ende biodiésel.

El potencial de Guatemala para producir biodiesel es alto, sin embargo muy pocas instituciones se encuentran realizando

investigación para desarrollar la producción en el país, hay muy pocos inversionistas dispuestos a invertir en la industria del biodiésel y poco apoyo del gobierno para impulsar este combustible.

Se tiene estimado que para el 2040 el aporte de los combustibles fósiles a la red energética mundial haya disminuido a un 20 % y el consumo de los combustibles renovables haya aumentado en un 100 % comparado con el consumo actual (Shell International BV, 2009). Al ser Guatemala un país con abundantes recursos renovables, la producción de combustible y energía renovable tienen grandes ventajas, que de ser desarrolladas con tiempo, pueden lograr en un futuro no muy lejano, convertir a Guatemala en un proveedor importante de los mismos.

Metodología

Los diferentes resultados de producción de biodiesel que se presentan en este artículo se obtuvieron a partir de aceite reciclado de dos diferentes industrias. Una de ellas de un restaurante donde principalmente se frien vegetales y la otra proveniente del restaurante de un hotel. Estos aceites son aceites industriales para freír, cuyos principales componentes son aceite de soya y canola y ya han sido sometidos a varias horas de uso, temperatura, y al ambiente, lo cual tiende a aumentar su acidez.

La calidad del aceite se verifica antes de ser ingresado, a través de dos pruebas. La primera determina la acidez del mismo a través de una titulación potenciométrica la cual utiliza un medidor de pH (*Fisher Scientific, modelo AB15 Plus*) y un electrodo (*Metrom 6.0239.100*) Se toman de dos a tres gotas de aceite las cuales se pesan en una balanza analítica (*BOECO modelo BBA31*) y se procede a titular la muestra con una solución de KOH 0.1 N.

La segunda es una prueba de humedad por medio de calentamiento. Para esto se agrega 25 mL de aceite en un beaker de 50 mL, completamente seco de peso conocido, y se calienta a 110 °C por una hora. Por último se deja enfriar cubriéndolo con papel *parafilm* y se pesa utilizando la misma balanza mencionada anteriormente.

La planta piloto se encuentra automatizada y se puede controlar la operación de la misma a través de una computadora. La planta cuenta con válvulas automáticas ON/OFF y dos reguladoras, así como sensores de presión, temperatura, humedad, conductividad, nivel y pH.

La planta consta de tres áreas principales. En el tratamiento de materias primas, se cuenta con un contenedor de 1 m³ de capacidad, en donde se almacena el aceite recolectado previamente filtrado a través de un filtro en Y de 1/2". También se cuenta con una marmita enchaquetada de 80 litros de capacidad la cual permite eliminar la humedad del aceite. Si el aceite cuenta con demasiados sólidos en suspensión, estos se eliminan utilizando un filtro prensa.

El área de reacción cuenta con dos reactores. Un reactor cilíndrico con fondo cónico de 0.64 m diámetro y una capacidad nominal de 250 litros (reactor I). Y el otro es un reactor cilíndrico con fondo y tope circular de 0.21 m de diámetro y una capacidad nominal de 60 litros (reactor II). Ambos reactores son enchaquetados y cuentan con agitación. En el reactor I se lleva a cabo la reacción de transesterificación y en el reactor II se lleva a cabo la recuperación del exceso de alcohol utilizado para la reacción.

La reacción de transesterificación se lleva a cabo a 60 ° y el catalizador depende de los valores que se reporten de la acidez. De 0 a 2 % de acidez se procede únicamente con una catálisis básica utilizando 0.1 % (p/p) de hidróxido de sodio por peso de aceite, de 2 a 5 % se agrega más base para compensar la formación de jabones, 0.15 % (p/p) de hidróxido de sodio por peso de aceite y de 5 % en adelante es necesario realizar una catálisis ácida previa, donde se utiliza 0.027 % (p/p) de ácido sulfúrico por peso de aceite.

Por último se cuenta con un tanque cilíndrico con fondo cónico de 0.64 m de diámetro y una capacidad nominal de 250 litros (tanque I), enchaquetado, el cual se utiliza para el proceso de lavado del biodiesel. Para ingresar el agua al sistema, se utiliza una boquilla de plástico, de un atomizador de líquido para limpieza, adaptada a una manguera. El proceso de lavado consta de dos repeticiones, en donde se ingresa agua por una hora y se deja sedimentar por una hora, para luego proceder a decantar. Una vez terminado de lavar se procede a secar el biodiesel a través de calor.

Para verificar la calidad del biodiesel se realizan una serie de pruebas adaptadas de las normas ASTM: número ácido D 664-95 empleando el medidor de pH (*Fisher Scientific, modelo AB15 Plus*) y un electrodo (*Metrom 6.0239.100*), viscosidad cinemática D 445-96 (viscosímetro de Ostwald (*Cannon Instrument Company, Size I*)), agua y sedimentos D 2709-88, densidad o gravedad específica D 1298-85 (*picnómetro Blaubrand NS10/19*) y pH.

Resultados

En el Cuadro 1 a continuación se presenta una serie de lotes de producción de biodiesel. Este grupo de datos fue seleccionado por poseer características muy similares en su forma de producción aunque no la misma. Las demás producciones realizadas a lo largo del 2012 y 2013 no se tomaron en cuenta al tener condiciones muy diferentes y haber sido utilizadas para determinar condiciones adecuadas para aumentar el rendimiento de producción.

No se observa una tendencia establecida en las diferentes producciones de biodiesel, esto puede deberse a los diferentes experimentos realizados para establecer las condiciones óptimas de producción de biodiesel.

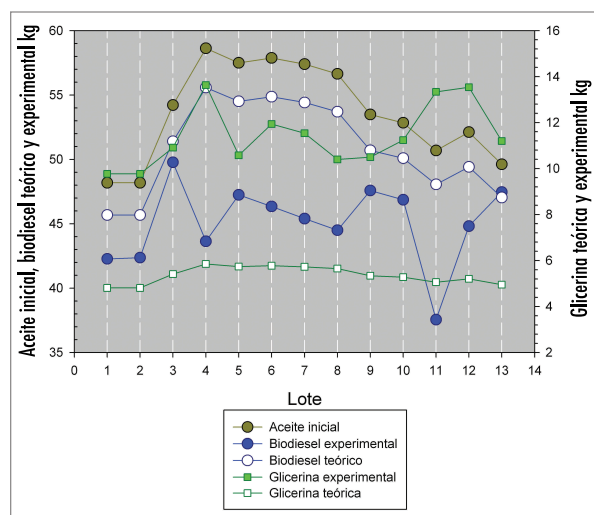
En la Gráfica 1 puede observarse la cantidad de aceite utilizado en los diferentes lotes producidos y las cantidades de biodiesel

Cuadro 1. Datos de producción de diferentes lotes de producción (2012-2013)

Lote	Peso aceite (kg)	Peso NaOH (kg)	Peso metanol (kg)	Peso total del lote (kg)	Peso final biodiésel (kg)	Glicerina (kg)	Rendimiento (% p/p)
1	48.18	0.35	8.86	57.39	42.27	9.77	87.73
2	48.18	0.35	8.86	57.39	42.37	9.77	87.94
3	54.22	0.39	9.83	64.44	49.77	10.91	91.79
4	58.63	0.42	10.76	69.81	43.63	13.63	74.42
5	57.5	0.40	10.32	68.22	47.24	10.58	82.16
6	57.88	0.42	10.64	68.94	46.34	11.94	80.06
7	57.40	0.42	10.56	68.38	45.40	11.54	79.09
8	56.64	0.41	10.41	67.46	44.50	10.40	78.57
9	53.48	0.39	9.83	63.70	47.58	10.50	88.97
10	52.84	0.38	9.72	62.94	46.86	11.24	88.68
11	50.69	0.51	9.35	60.55	37.55	13.34	74.07
12	52.12	0.52	9.61	62.25	44.81	13.54	85.97
13	49.62	0.47	9.15	59.24	47.46	11.20	95.60
			TOTAL ANALIZADO	695.14	492.43	117.55	84.79

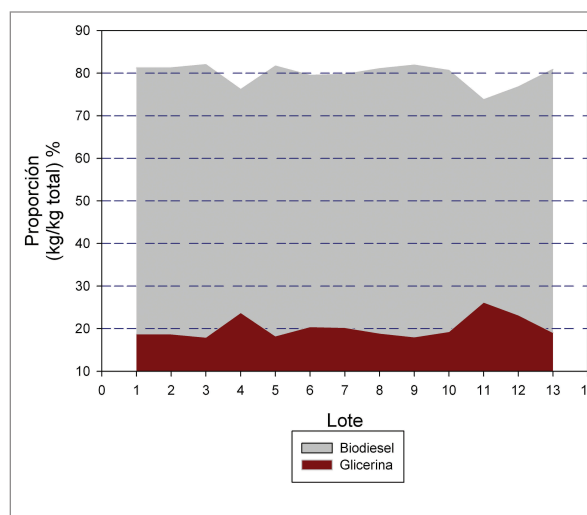
y glicerina obtenidas experimentalmente y las teóricas. Las curvas teóricas son la cantidad de biodiesel o glicerina que se debería de haber formado estequiométricamente si todo el aceite hubiera reaccionado. Como se puede observar, solamente algunos lotes presentan rendimientos muy elevados, los cuales son los que presentan en la curva de biodiesel obtenido, un punto muy cercano a la curva de biodiesel estequiométrico. La curva fue calculada utilizando como ácido graso promedio el ácido oleico y como alcohol, el metanol.

En la Gráfica 2 se puede observar que se ha obtenido una proporción muy similar a lo que la teoría menciona, es decir, un 80 % de biodiesel y un 20 % de glicerina cruda.

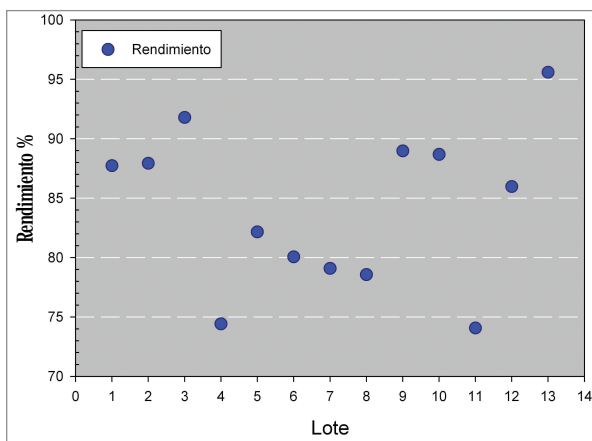


Gráfica 1. Comparación de las cantidades obtenidas de biodiesel y glicerina vs la cantidad de aceite utilizada.

Por último se presentan, en la Gráfica 3, los rendimientos obtenidos para los diferentes lotes. Como se puede observar aún se encuentran algo disperso los datos, esto es debido a que el proceso aún no se ha estandarizado por completo y se han realizado diferentes experimentaciones en tiempos, temperaturas, presiones, formas de lavado, y concentraciones de reactivo. Sin embargo al observar los últimos lotes se puede observar una tendencia al aumento del rendimiento debido a que el sistema de producción se encuentra en la fase de estandarización del proceso según las propiedades que presente el aceite obtenido.



Gráfica 2. Proporción obtenida de biodiesel y glicerina.



Gráfica 3. Rendimiento de producción (peso biodiésel/peso de aceite).

Discusión

La planta piloto de producción de biodiésel del Laboratorio de Operaciones Unitarias tiene la capacidad de procesar 200 litros de aceite por lote en el reactor principal y 55 litros de aceite en el reactor secundario. Esta capacidad está basada en la cantidad de metanol que se debe agregar a cada reactor para que no sobrepasen los 250 litros y 60 litros respectivamente de capacidad real. Se utiliza una reacción de transesterificación con catalizadores ácidos o básicos dependiendo del número ácido del aceite. Los reactores cuentan con chaquetas de calentamiento por vapor y agitación eléctrica o de aire.

Se decidió analizar trece lotes con características similares en cantidad de aceite utilizada y tipo de reacción para que fueran comparables, ya que los otros lotes realizados presentaban variaciones y no serían comparables. Los lotes analizados fueron realizados en el reactor II utilizando únicamente una catálisis básica. El procedimiento de lavado si varía en las últimas muestras y presenta una variación apreciable en el rendimiento ya que al mejorar el sistema de lavado se evitaban pérdidas de biodiésel en el agua de lavado.

En todas las pruebas se utilizó una relación molar de 6:1 de metanol:aceite y un porcentaje de 0.1% (p/p) de hidróxido de sodio/aceite, una temperatura de reacción de 60° C y en su mayoría de los lotes dos horas de tiempo de reacción. El lavado es una parte vital para asegurar la calidad del biodiésel, sin embargo el método de lavado utilizado inicialmente generaba muchas pérdidas de biodiésel. Esto se debía a que el agua no se atomizaba al tanque de lavado y este era agitado, lo cual generaba emulsiones en la mezcla, y los tiempos de decantación de las fases eran muy cortos, lo cual no permitía una adecuada separación de las fases y por ende perdiendo mucho biodiésel en la fase acuosa. Al modificar el método, se implementó una boquilla en una manguera la cual atomiza el agua y se eliminó



Gráfica 4. Planta piloto de producción de biodiésel (capacidad: 200 litros de aceite por lote).

la agitación, esto mejoró el rendimiento considerablemente ya que se evitaba la formación de emulsiones y el tiempo de decantación disminuyó considerablemente.

En el proceso actual se realizan dos lavados por lote, dando una hora para atomizar agua al tanque y una hora para el proceso de decantación. El rendimiento se incrementó alrededor de un 10 % y el proceso resultó menos complicado.

La Gráfica 1 permite observar que tan alejadas se encuentran las cantidades de biodiésel obtenidas y glicerina de las teóricas. En los lotes 4 y 11 se puede observar una disminución considerable en el rendimiento de biodiésel y un incremento en la cantidad de glicerina que sale de la producción, está glicerina aún contiene aceite que no reacciono (mono, di y triglicéridos) y bastante alcohol, lo cual explica el aumento en el peso de glicerina obtenida y la disminución en el peso de biodiésel obtenido, en este caso la disminución del rendimiento se debe a reacciones incompletas ya sea a que no se le dio suficiente tiempo de reacción, o la temperatura no se mantuvo en el rango de 55 a 60 ° C, el tiempo de reacción no fue el adecuado o no se contaba con agitación. En el caso de los lotes 6, 7 y 8, el rendimiento de biodiésel está alrededor del 80 %, sin embargo la cantidad de glicerina obtenida se mantiene en un rango aceptable para un lote de esa cantidad, lo cual indica que se tuvieron grandes pérdidas de biodiésel en el lavado, debido a emulsiones y poco tiempo de decantación.

En la Gráfica 2 se observa que la proporción de biodiésel obtenido versus la cantidad de glicerina producida se mantiene alrededor de un 80 % de biodiésel y un 20 % de glicerina cruda.

La glicerina cruda contiene alrededor de un 80 % de glicerina (Knothe et al 2005), sin embargo, para poder obtenerla, debe ser sometida a un tratamiento de neutralización y destilación.

Se pudo determinar una serie de condiciones que generan rendimientos altos, aunque no necesariamente maximicen la utilidad de la producción. Este proceso se podría aplicar a

Cuadro 2. Datos promedio de los diferentes resultados de laboratorio obtenidos para el biodiésel

pH	No. ácido (gKOH/g Aceite)	Densidad (g/ml)	Viscosidad cinématica (cst)	Prueba 3 27	Agua y sedimentos (mL)
8.54	0.293	0.881	4.351	Sin residuos de aceite	En ninguna muestra se observó presencia de agua o sedimentos

cualquier tipo de aceite obteniendo altos rendimientos, aunque dependiendo del aceite puede ser o no, necesaria la catálisis ácida.

Para el proceso antes mencionado se realizó una catálisis ácida previa de dos horas de duración a 60 °C, agregando únicamente ácido sulfúrico al 96 %, utilizando una relación 0.148 (mL H₂SO₄/kg aceite). Una vez finalizada la catálisis ácida se procedió a realizar la catálisis básica a 60 °C, por dos horas. Para esto se agregó una solución de metóxido compuesta por 0.49 kg de hidróxido de sodio y 10.03 kg de metanol al 99 %. Durante toda la reacción se estuvo agitando con un agitador de aire de dos palas.

La planta piloto se muestra en la Gráfica 4 y en el Cuadro 2 se ofrecen algunos resultados de las propiedades del biodiesel producido.

Menos del 10 % de los lotes analizados fueron rechazados debido a problemas de calidad. Sin embargo el pH promedio de los lotes de producción se encontraba ligeramente básico a pesar el lavado realizado al mismo. Al cambiar el método de lavado, este parámetro mejoró considerablemente.

Conclusiones

Se determinó que las condiciones de operación ideales para la producción de biodiesel en la planta piloto del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad del Valle de Guatemala son: relación molar de 6:1 de metanol:aceite, porcentaje de 0.1% (p/p) de hidróxido de sodio/aceite, temperatura de reacción de 60° C con agitación y un promedio de dos horas de reacción por lote.

La catálisis ácida aumentó el rendimiento de la producción, sin embargo también incrementó el tiempo de reacción y la utilización de insumos.

La calidad del biodiesel cumple los estándares establecidos en el departamento, y ha demostrado tener un buen desempeño en el vehículo experimental (*Nissan Frontier*, 2012) y una reducción de las emisiones de CO₂.

Bibliografía

- Azurdia C, R Asturias, E Barillas & L Montes. 2008. Caracterización Molecular de las Variedades de *Jatropha curcas* León Guatemala con fines de Mejoramiento Informe Final Proyecto AGROCYT 12-2005, CONCYT, MAGA, OCTAGON S.A. & AGEXPORT. pp. 46
- EPA (2002) A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions Draft Technical Report, EPA document number EPA420-P-02-001, USA
- Knothe G, Van Gerpen J; Krahl J (2005). The Biodiesel Handbook. AOCS Press. 1: 1 – 303
- Pérez Zamora A (2012) Perfil de la caracterización del parque vehicular de Guatemala año base 2010 1era edición, Guatemala
- Sercheli R; Vargas R (1998). Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J.Braz.Chem. Soc. 9: 199 – 210
- Shell International BV (2009) Shell scenarios to 2050 2008 VMS The Hague H8259. 4th edition