



Tecnología, Ciencia, Educación

ISSN: 0186-6036

imiqac@sercom.com.mx

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C
México

López-Guajardo, Enrique A.; Treviño, Fernando E.; Ortiz, Enrique; Montesinos-Castellanos, Alejandro
Intensificación del proceso de producción de biodiesel utilizando un micro-reactor tubular
Tecnología, Ciencia, Educación, vol. 26, núm. 1, enero-junio, 2011, pp. 45-50
Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C
Monterrey, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48219771007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Intensificación del proceso de producción de biodiesel utilizando un micro-reactor tubular

Process intensification for biodiesel production using a micro-tubular reactor

Enrique A. López-Guajardo, Fernando E. Treviño, Enrique Ortiz, Alejandro Montesinos-Castellanos*

Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Monterrey, Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Col. Tecnológico C.P. 64849, Monterrey, México. Correo-e (e-mail): eortiz@itesm.mx

RESUMEN

En esta investigación se explora la intensificación de la etapa de reacción para producir biodiesel utilizando un micro-reactor tubular (MRT) de 5 m de largo y 76 μm de diámetro interno. Se presenta una comparación experimental entre las velocidades de reacción en un reactor por lotes agitado y las que se obtienen en el MRT para la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol. Los resultados de este trabajo muestran que mientras que en un reactor por lotes agitado se requieren de 60 minutos a 60°C para obtener conversiones de 99%, el MRT es capaz de obtener una conversión de 99% en sólo 4 minutos para el aceite de girasol a la misma temperatura de 60°C. En este mismo sentido, el MTR manifiesta mejor funcionamiento cuando la velocidad de reacción observada es afectada por fenómenos difusionales.

ABSTRACT

The intensification of the reaction step for production of biodiesel using a micro-tubular reactor (MTR) – 5 m long and 76 μm of internal diameter – was explored. This paper presents an experimental comparison of the reaction rate between a mixed batch reactor and the observed one in the MTR for the production of biodiesel from sunflower oil. Results showed that, in a mixed batch reactor, to obtain a 99% conversion of sunflower oil to biodiesel a 60 minutes time is required at 60°C, while the same

conversion is attained in only 4 minutes (residence time) in a MTR at the same temperature. MTR appears to have a better performance when the observed reaction speed is mass transfer limited.

INTRODUCCIÓN

La producción del biodiesel a partir de aceites vegetales ha tomado importancia en los últimos años. El proceso de producción del biodiesel involucra una etapa de reacción donde se logra la transesterificación de ácidos grasos contenidos en el aceite con un alcohol en presencia de un catalizador. De esta reacción se producen principalmente una mezcla de alquil-ésteres (biodiesel) y glicerina (Knothe y col., 2005). La reacción se lleva a cabo típicamente en un tanque agitado donde las dos fases (aceite y alcohol-catalizador) se mezclan para que reaccionen. Para alcanzar conversiones aceptables (>90%), es necesario operar a temperaturas del orden de 60°C y con tiempos de reacción del orden de una hora (Bambase y col., 2007; Knothe y col., 2005). Los tiempos de reacción largos se atribuyen principalmente a limitaciones de transferencia de masa y no tanto a la velocidad con la que ocurre la reacción (Bambase y col., 2007). Se han utilizado con éxito dispositivos en microescala para llevar a cabo esta reacción, aprovechando que a esta escala se favorecen los procesos de transferencia de masa entre las dos fases reaccionantes (Jovanovic, 2011). En este trabajo se explora la intensificación de la etapa de reacción para producir biodiesel utilizando un micro-reactor tubular (MRT) de 5 m de largo y 76 μm de diámetro interno. El objetivo de esta investigación es realizar una comparación experimental entre las velocidades

Palabras clave: Process intensification, biodiesel, micro-tubular reactor

Key Words: Producción intensificada, biodiesel, micro-reactor tubular

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia
(Recibido: Abril 20, 2011,
Aceptado: Mayo 16, 2011)

de reacción en un reactor por lotes agitado y las que se obtienen en el MRT para la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales utilizados

Los siguientes reactivos fueron utilizados en la producción de biodiesel, así como en los procesos de análisis por cromatografía de líquidos:

- Aceite comestible de girasol grado comercial
- Metanol grado reactivo (99.9%)
- Hidróxido de sodio grado reactivo (escamas, 99%)
- Agua destilada
- Agua grado cromatográfico (HPLC, en inglés)
- Metanol grado cromatográfico
- 2-Propanol grado cromatográfico
- Hexano grado cromatográfico

Métodos experimentales

El biodiesel se produjo haciendo reaccionar aceite comestible de girasol con metóxido de sodio. El metóxido de sodio se obtuvo disolviendo hidróxido de sodio en metanol. La proporción de hidróxido–metanol utilizada para producir el metóxido de sodio fue de 26 g de NaOH por cada litro de metanol. Ambos compuestos se utilizaron grado reactivo con al menos 99% de pureza. Se utilizó una proporción 4:1 v/v aceite – metóxido, la cual es aproximadamente equivalente a una proporción molar de 1 mol de aceite por 6 moles de metóxido. Esta proporción representa un 100% de exceso de metanol de acuerdo con la estequiometría de la reacción y ha probado ser la proporción adecuada para lograr buenas conversiones sin utilizar excesivas cantidades de metóxido operando a 60°C (Knothe y col., 2005).

La reacción de producción de biodiesel se llevó a cabo, tanto en un reactor por lotes como en el micro-reactor tubular (MTR). A continuación se describen las características y condiciones de cada uno de estos experimentos.

Reactor por lotes

Se utilizó un matraz de bola de tres bocas con capacidad de 500 mL al cual se le instaló en la parte superior (boca central) un condensador para evitar la evaporación del

metanol. Agua corriente fue empleada como medio de enfriamiento en el condensador. El matraz se colocó sobre una plancha de calentamiento con capacidad de agitación por medio de un agitador magnético. De las dos bocas restantes del matraz, una se utilizó para instalar un termómetro de mercurio y la otra para la carga de los reactivos. Ambas bocas permanecieron cerradas con tapones de hule durante la reacción. El reactor se cargó inicialmente con 250 mL de aceite el cual se calentó hasta 60°C. Una vez alcanzada la temperatura deseada y manteniendo la agitación operando, se agregaron 62.5 mL de metóxido. Se tapó el reactor y la reacción se llevó a cabo durante 60 minutos, teniendo cuidado que la temperatura se mantuviera en 60°C. Este tiempo de reacción es el recomendado en la literatura para alcanzar conversiones de 90% o más a esta temperatura (Knothe y col., 2005).

Una vez transcurridos los 60 minutos, se detuvo la agitación y se suspendió el calentamiento del reactor (en este caso se retiró la plancha de calentamiento, dejando el matraz suspendido en el soporte universal utilizado para sostener el matraz con su condensador). Al suspenderse la agitación, inmediatamente se inició la separación de las dos fases inmiscibles. Una vez que el contenido del reactor se enfrió a 50°C o menos, se pasó el contenido del reactor a un embudo de separación, donde se dejó reposar hasta la separación completa de las fases. Después se retiró la fase pesada (esta fase contenía principalmente la glicerina formada y el exceso de metanol–metóxido). La fase ligera contenía principalmente los metil-ésteres formados durante la reacción y que componen el biodiesel. A la fase ligera se adicionó un volumen equivalente de agua destilada y se agitó en el embudo de separación, con la finalidad de remover cualquier residuo de la fase pesada que pudiera quedar en el biodiesel. Se dejó nuevamente para que las fases se separaran y una vez separadas, se retiró la fase pesada (acuosa). La fase ligera se centrifugó a 4000 rpm por 15 minutos para eliminar cualquier cantidad de agua presente y este biodiesel fue el utilizado para la cuantificación de la conversión por cromatografía de líquidos (Holcapek y col., 2001).

Micro-reactor tubular, MRT

El MRT consiste de un tubo de acero inoxidable de 0.16 mm de diámetro exterior (1/16”) con 76 µm (0.03”) de diámetro interno y con una longitud de 5 m. El MRT se alimentó por medio de un conector T (1/16” inoxidable) que mezclaba las corrientes de aceite y metóxido de sodio. El aceite y el metóxido se alimentaban al sistema por medio de dos bombas de pistón de flujo controlable.

Se manejaron diferentes flujos volumétricos para lograr varios tiempos de residencia distintos en el MRT, manteniéndose siempre la relación 4:1 v/v de aceite – metóxido de sodio. Los flujos manejados en el MRT estuvieron en el rango de 0.5 a 4 mL/min para dar tiempos de residencia entre 0.5 a 4 min. El MRT se colocó (formando una espiral) dentro de un baño de agua de temperatura controlada, con el cual se hicieron pruebas a 40, 50 y 60°C. El agua del baño contenía etilenglicol en un 30% de acuerdo con las recomendaciones del fabricante del baño (LabTech modelo LCB-220). Solamente una sección de aproximadamente 15 cm del MRT estaba fuera del baño para permitir la recolección de muestras a la salida del MRT.

Una vez que las condiciones de operación (flujos y temperatura) deseadas se alcanzaban, se dejaban transcurrir 5 minutos adicionales y se procedía a tomar las muestras a la salida del MRT. La muestra se tomaba en tubos de centrifuga donde se recolectaban aproximadamente 5 mL del efluente del reactor. Estos tubos se cargaron previamente con 5 mL de agua destilada para el lavado del efluente. La muestra recolectada y el agua se mezclaban manualmente y se enviaba a centrifugación a 4000 rpm por 15 minutos. Una vez centrifugada la muestra, de la fase superior se tomaba la muestra para el análisis por cromatografía de líquidos.

La Figura 1 muestra de forma esquemática el sistema utilizado para la reacción del biodiesel utilizando el MRT.

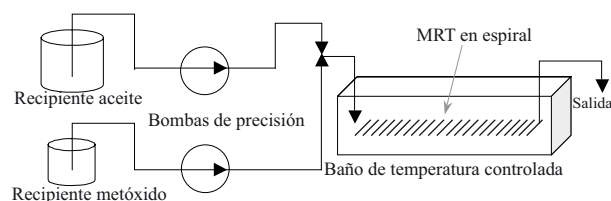


Figura 1. Esquema del equipo experimental MRT

Método analítico

Con el fin de cuantificar la conversión de los glicéridos contenidos en el aceite hacia los metil-ésteres que forman el biodiesel, se utilizó la cromatografía de líquidos. El método analítico utilizado se basa en la técnica reportada por Holcapek y colaboradores (2001). Se utilizó un cromatógrafo de líquidos Agilent de la serie 1100 que cuenta con bomba cuaternaria y desgasificador de solventes, inyección manual, compartimiento de temperatura controlada para la

columna y un detector de longitud de onda variable. La columna utilizada es de la marca Vydac con fase reversa C18 de 250 mm de longitud, 4.6 mm de diámetro interno y 5 μ m de tamaño de partícula. Se utilizaron dos solventes para el análisis cromatográfico. El primer solvente (Solvente A) consistió de 100% metanol grado cromatográfico (*HPLC*, en inglés), mientras que el segundo solvente (Solvente B) consistió de una mezcla de 2-propanol y hexano (ambos grado cromatográfico) en proporción volumétrica de 5:4. Estos solventes se utilizaron en un gradiente lineal de elución donde se utiliza 100% del Solvente A a 0 minutos hasta llegar a 50% Solvente A y 50% Solvente B en el minuto 15. El flujo manejado durante el análisis fue de 1 mL/min y la cantidad de muestra inyectada fue de 20 μ L. El detector de longitud de onda variable se operó a 205 nm, mientras que la temperatura de la columna se mantuvo en 40°C. La muestra inyectada se preparó disolviendo 10 μ L del biodiesel (o aceite vegetal) en 5 mL del Solvente B. A la mezcla resultante se le hizo pasar por un filtro de 0.45 μ m antes de ser inyectada al cromatógrafo.

Resultados y discusión

El proceso de producción de biodiesel requiere el contacto de dos fases inmiscibles y el transporte de los reactivos y producto a través de dichas fases. A bajas conversiones se ha demostrado que la velocidad de reacción observada es relativamente rápida y no se tienen evidencias de dominio por transferencia de masa (Bambase y col., 2007; Komers y col., 2002). Sin embargo, el éxito económico del proceso implica la necesidad de alcanzar conversiones tan altas como el 90% de los glicéridos presentes. En estas condiciones es evidente que lo procesos de transferencia de reactivos y productos es más importante. Con el fin de comparar el desempeño en la reacción de transesterificación para producir biodiesel se realizaron experimentos exploratorios y comparativos del sistema convencional (reactor por lotes) y un sistema continuo de microrreacción (micro-reactor tubular de flujo continuo). Para simplificar el análisis de los resultados, el contenido de glicéridos en el aceite y de ésteres en el producto fue determinado analíticamente por cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR, como se expuso antes. La conversión se calculó con base en los glicéridos totales alimentados y los ésteres totales obtenidos. Un cromatograma representativo de la muestra de reacción se muestra en la Figura 2 donde se puede distinguir claramente la presencia de glicéridos y ésteres.

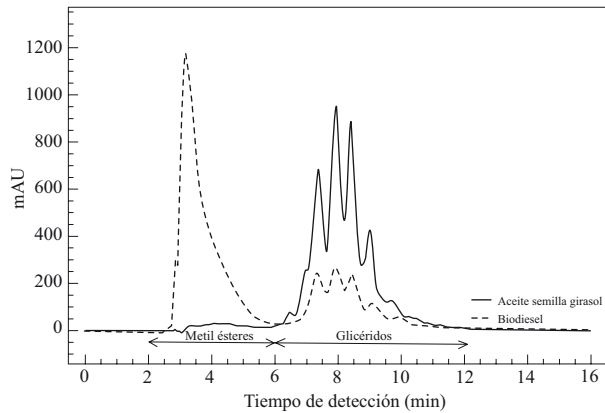


Figura 2 Cromatograma obtenido por cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (HPLC, en inglés) del aceite de girasol y el producto de reacción

El reactor por lotes se caracteriza por ser un equipo donde la concentración de reactivo cambia en función del tiempo de reacción. La Figura 3 expone los resultados de conversión vs tiempo en un reactor por lotes a escala de laboratorio.

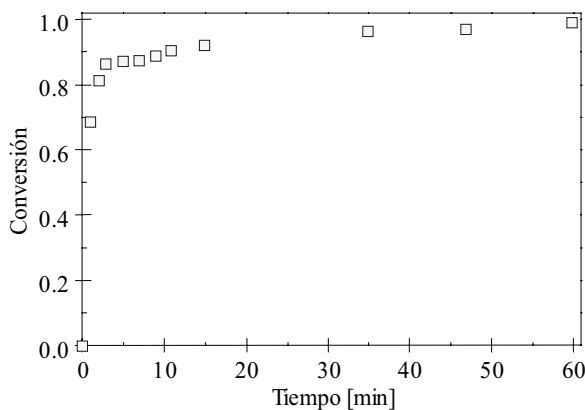


Figura 3. Evolución de conversión vs tiempo de los glicéridos en la reacción de producción de biodiesel en un reactor por lotes a 60°C

Como se puede observar en la Figura 3, la conversión de glicéridos a ésteres alcanza un valor relativamente alto (>60%) desde los primeros 10 minutos. Sin embargo, para conversiones mayores (>90%) se

requiere de hasta 1 hora de reacción. Este resultado es el esperado dado que la velocidad de reacción es función de la concentración de reactivos y, en este caso, al tratarse de una reacción donde el mezclado es fundamental, es común que los incrementos en la conversión sean el resultado de una velocidad observada donde la transferencia de masa domina. Después de una hora de reacción la conversión máxima alcanzada es de 98.51%.

La Figura 4 muestra el comportamiento de la conversión vs tiempo de retención para la producción de biodiesel utilizando un micro-reactor de flujo continuo (MRT). Los experimentos se realizaron con una proporción 4/1 (v/v) aceite/metóxido tal y como se describe en la sección experimental. Las conversiones alcanzadas fueron de aproximadamente 99% cuando se tiene tiempos de residencia mayores a 4 minutos.

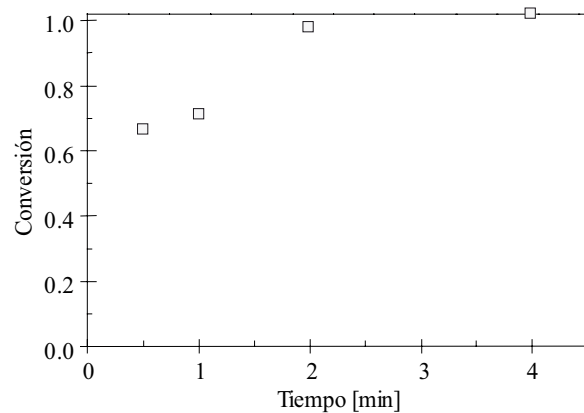


Figura 4 Evolución de conversión vs tiempo de residencia de los glicéridos en la reacción de producción de biodiesel en un micro-reactor continuo a 60°C

Con el fin de realizar una comparación con bases independientes al tipo de reactor, se realizaron cálculos de velocidad de reacción para todos los sistemas empleados y los resultados se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar en la Tabla 1, la velocidad de reacción observada (R_A) desciende conforme la conversión aumenta, como era de esperarse dado que es una función de la concentración de reactivos. Es interesante observar que cuando la conversión es alrededor de 60%, las velocidades de reacción son prácticamente las mismas. Sin embargo, a conversiones mayores las velocidades tienen diferenciales descendentes particulares para cada tipo de reactor.

Tabla 1
Velocidades de reacción calculadas a diferentes conversiones mediante el método diferencial de análisis para reactores por lotes y continuo

Reactor	Conversión [%]	$-R_A$ [mol/l min]x 10 ³
Lotes	68	189.8
	96	7.61
	99	4.6
Micro-reactor	69	192.8
	95	131.7
	99	68.7

Estos resultados sugieren que, en el reactor por lotes, el dominio de la velocidad de transferencia de masa se hace más evidente cuando la conversión es mayor, como es común en este tipo de reactores y con la mayoría de las reacciones en fase líquida. Por otra parte, las velocidades de reacción observadas en el micro-reactor muestran que el efecto del dominio por transferencia de masa se hace más evidente a conversiones mayores; de tal manera que, a conversiones de aproximadamente 99%, la velocidad de reacción es 14 veces mayor en el MRT que en el reactor por lotes.

Un análisis más profundo en torno al MRT se realizó mediante la producción de biodiesel a diferentes temperaturas. La Tabla 2 muestra los resultados de tales experimentos con tiempos de residencia de un minuto.

Tabla 2
Velocidades de reacción calculadas a diferentes temperaturas mediante el método diferencial de análisis para el MRT

Temperatura [°C]	Tiempo de residencia [min]	Conversión promedio [%]	Velocidad de reacción [mol/L min]
60	1	69	0.19
50	1	33	0.09
40	1	29	0.08

De acuerdo con los resultados obtenidos y los datos reportados por otros investigadores (Bambase y col., 2007; Lifka y Ondruschka, 2004) la velocidad de reacción para producir biodiesel está íntimamente ligada con la transferencia de masa. En el caso del reactor por lotes, la velocidad de agitación es un punto fundamental para formar una emulsión, como se describe en la Figura 5a donde pequeñas burbujas de una fase interactúan

en el interior de la otra fase. Dado que la cantidad de metóxido está en exceso, el reactivo limitante son los glicéridos del aceite. En el reactor por lotes el contacto entre fases depende del diámetro y forma de las burbujas de una fase en el seno de la otra. Este diámetro está determinado por la velocidad de agitación y de las dimensiones de reactor utilizado, de tal manera que la velocidad de agitación debe ser muy alta para lograr un buen contacto entre las fases. Adicionalmente, conforme avanza la reacción, la concentración de glicérido disminuye dando como resultado efectos difusivos para altas conversiones. Por otro lado, en el MRT el diámetro del reactor es el factor determinante en la formación de la micro-emulsión (Figura 5b).

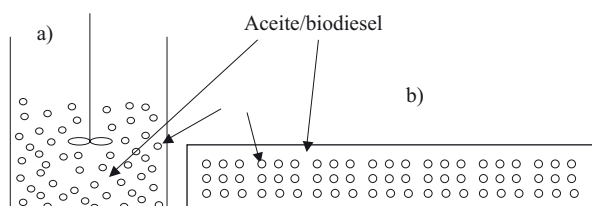


Figura 5. Diagrama esquemático de la interacción entre fases en (a) reactor por lotes y (b) micro-reactor continuo MRT

Los resultados sugieren que en este sistema la interacción entre fases es mayor debido probablemente a la formación de burbujas de diámetro menor que permiten mayores velocidades difusionales. Sin embargo, es necesario establecer un modelo fenomenológico que describa la interacción entre fases en ambos reactores.

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo muestran que la utilización del MRT en el proceso de transesterificación de aceite vegetal para producir biodiesel logra dar velocidades promedio de reacción significativamente mayores a las observadas en un sistema de reacción en un tanque agitado por lotes. Operando a 60°C y bajo la misma relación molar metóxido-aceite, se lograron obtener conversiones del 99% en un tiempo de residencia de 4 minutos al utilizar el MRT, en contraste con el reactor por lotes donde se requirió de un tiempo de residencia de 60 minutos para alcanzar una conversión similar. Estos resultados sugieren que la utilización de un MRT logra mejorar la transferencia de masa en el sistema reactivo debido posiblemente al micromezclado de las fases que se logra dentro del MRT. El uso de un MRT para llevar a cabo la reacción de producción de biodiesel, no sólo logra

la intensificación del proceso al lograr velocidades de reacción observadas 14 veces mayores a las de un reactor por lotes, sino que provee la conveniencia de poder operar el proceso de transesterificación de forma continua. Es necesario realizar trabajo adicional de investigación para comprender los mecanismos de micromezclado que ocurren en el MRT y cómo este tipo de dispositivos se pueden llevar a una escala de producción industrial y las implicaciones que esto tendría.

NOMENCLATURA

CLAR (*HPLC*) Siglas para cromatografía de líquidos de alta resolución (en inglés, *high performance liquid chromatography*)

MRT Micro-reactor tubular

BIBLIOGRAFÍA

- Bambase, M. E., Nakamura, N., Tanaka, J., Matsumura, M. 2007. Kinetics of hydroxide-catalized methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**:273-280.
- Holcapek, M., Jandera, P., Fischer, J. 2001. Analysis of acylglycerols and methyl esters of fatty acids in vegetable oils and in biodiesel. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **31**:53-56.
- Jovanovic, G. 2011. Archivo electrónico. Oregon State University: <http://classes.engr.oregonstate.edu/cbee/spring2011/che581/LECTURES/Lecture%20A%20Intro-Advantages.pdf>
- Knothe, G., Gerpen, J. V., Krahl, J. 2005. The biodiesel handbook. AOCS Press. Champaign, Illinois, EEUU.
- Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J. 2002. Kinetics and mechanism of the KOH-catalized methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **104**:728-737.
- Lifka, J., Ondruschka, B. 2004. Influence of mass transfer on the production of biodiesel, *Chem. Eng. Technol.* **27**(11):1156-1159.