



PLAN NACIONAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA,
DESARROLLO E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA
(2004-2007)

Proyecto Singular Estratégico “Desarrollo, demostración y evaluación de la producción de energía en España a partir de la biomasa de cultivos energéticos” (PSE On Cultivos)

SUBPROYECTO 8C. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON PROPIEDADES MEJORADAS Y ADITIVOS DERIVADOS DE LA GLICERINA

INFORME TÉCNICO ANUAL

Periodo: 1 de Enero a 31 de Diciembre de 2007

Madrid, Julio de 2007

Subproyecto número: 8C

Título: PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON PROPIEDADES MEJORADAS Y ADITIVOS DERIVADOS DE LA GLICERINA

Entidad responsable del informe: ECOPRODUCTOS IBÉRICOS S.A. - ECOPRIBER

Otros participantes:

Colaboradores:

Informe técnico correspondiente al periodo: 1ENERO 2007 – 31 DICIEMBRE 2007

ÍNDICE

	<u>Página</u>
0. Introducción (estado del subproyecto en 2007).....	3
1. Resumen.....	3
1.1. Optimización de la tecnología, evaluación de mezclas de biodiesel y triacetín. Diseño básico de la planta (Actividad 8C.1.).....	3
1.2. Estudio de marketing del triacetín (Actividad 8C.2).....	4
1.3. Desarrollo de la planta de demostración (Actividad 8C.3)...	5
2. Objetivos del subproyecto en 2007.....	5
3. Material y métodos.	8
3.1. Optimización de la tecnología, evaluación de mezclas de biodiesel y triacetín, diseño básico de la planta (Actividad 8C.1.).....	7
3.2. Marketing del triacetín (Actividad 8C.2).....	11
3.3. Desarrollo de la planta de demostración (Actividad 8C.3)...	12
4. Resultados y discusión.	13
4.1. Optimización de la tecnología, evaluación de mezclas de biodiesel y triacetín, diseño básico de la planta.	13
4.2. Estudio de marketing del triacetín (Actividad 8C.2).....	17
4.3. Desarrollo de la Planta de Demostración (Actividad 8C.3)..	20
5. Conclusiones.	22
5.1. Optimización de la tecnología, evaluación de mezclas de biodiesel y triacetín, diseño básico de la planta (Actividad 8C.1.).....	22
5.2. Estudio de márketing del triacetín (Actividad 8C.2).....	23
5.3. Desarrollo de la planta de demostración (Actividad 8C.3)...	24
6. Grado de cumplimiento de los objetivos previstos e identificación de desviaciones.....	24
6.1. Optimización de la tecnología, evaluación de mezclas de biodiesel y triacetín, diseño básico de la planta (Actividad 8C.1.).....	24
6.2. Estudio de márketing del triacetín (Actividad 8C.2).....	24
6.3. Desarrollo de la planta de demostración (Actividad 8C.3)...	24

0. Introducción (estado del subproyecto en 2007)

El Subproyecto 8C está dividido en 3 Actividades:

- Actividad 8C.1 “Optimización de la Tecnología, Evaluación de mezclas de Biodiesel y Triacetín, Diseño básico de la Planta”
- Actividad 8C.2 “Estudio de Marketing del Triacetín”
- Actividad 8C.3 “Desarrollo de la Planta de Demostración”

Al finalizar este informe y de acuerdo con el calendario previsto para el periodo de 2007, las actividades 8C.1 y 8C.2 se encuentran finalizadas y se ha comenzado el desarrollo de la actividad 8C.3.

1. Resumen

1.1. OPTIMIZACIÓN DE LA TECNOLOGÍA, EVALUACIÓN DE MEZCLAS DE BODIESEL Y TRIACETÍN. DISEÑO BÁSICO DE LA PLANTA (ACTIVIDAD 8C.1.)

Fruto de un convenio firmado en mayo de 2006, ECOPRIBER dispone en las instalaciones del ITQUIMA en Ciudad Real una Planta Piloto de biodiesel con la tecnología innovadora desarrollada por INMASA.

En esta Planta se han llevado a cabo los estudios y ensayos necesarios para optimizar la tecnología de INMASA, evaluar distintas mezclas de biodiesel con Triacetín (aditivo mejorador del índice de cetano y del flujo en frío) y realizar el diseño básico de la Planta de Demostración. El trabajo realizado por el ITQUIMA de la Universidad de Castilla-La Mancha ha sido el siguiente:

- En primer lugar, se ha llevado a cabo la optimización de la reacción de producción de biodiesel, utilizando aceite de soja y acetato de metilo como reactivos, hidróxido potásico como catalizador y polietilenglicol como agente de fase con el fin de mejorar el contacto catalizador-aceite-acetato de metilo.
- Una vez optimizada la reacción, se ha desarrollado un estudio cinético en las condiciones seleccionadas para establecer la ecuación cinética que ha permitido llevar a cabo el diseño de la etapa de reacción en la planta de demostración y optimizar las condiciones de operación de la misma mediante el programa de simulación HYSYS.
- Se ha estudiado y optimizado el proceso de neutralización del catalizador. Se ha estudiado la cantidad óptima de ácido adicionar y la separación de los cristales de fosfato potásico formados ya que es muy importante su total eliminación al ser el fósforo un elemento indeseable en el biodiesel.

- Se han estudiado y optimizado las separaciones necesarias para obtener un biodiesel que cumpla las especificaciones exigidas por la norma 14214 y Triacetín que pueda ser utilizado como aditivo del biodiesel y el diesel de petróleo o en otras aplicaciones.
- Una vez optimizada la reacción con aceite de soja y acetato sódico, se ha analizado la influencia que en el rendimiento de la reacción y en la calidad del biodiesel obtenido, de: Cambios en el aceite utilizado, cambios en el segundo reactivo, cambios en el catalizador.
- Se han analizado las ventajas que presenta la adición de Triacetín al biodiesel, como mejorador de su fluidez en frío y de su comportamiento en motores. Para ello se han preparado mezclas de ambos componentes con diferentes contenidos en Triacetín comprendidos entre 1 y 20%. A las mezclas se les ha medido su Punto de Obstrucción al Filtro Frío (POFF) según la Norma EN 116 y su índice de cetano según la Norma EN ISO 5165.
- Se ha realizado un estudio teórico para demostrar la viabilidad tecnológica de la fabricación de biodiesel empleando acetato de metilo. Este trabajo se ha basado en el manejo del simulador HYSYS (en su modo estacionario y dinámico).

1.2. ESTUDIO DE MARKETING DEL TRIACETÍN (ACTIVIDAD 8C.2.)

Con objeto de evaluar el mercado potencial para el Triacetín se ha llevado a cabo un estudio de marketing. El estudio de marketing del Triacetín desarrollado por COMERZIA GLOBALTRADE se apoya en los resultados obtenidos en las fases de investigación y optimización del proceso tecnológico.

Se ha desarrollado un análisis del mercado actual de los aditivos para diesel y Biodiesel: volúmenes, tendencias, productores, consumidores, características de los productos, precios.

Se han evaluado las necesidades de los consumidores de aditivos para biodiesel de origen vegetal y diesel de origen petrolífero.

Se ha llevado a cabo un contraste de los productos ofrecidos por ECOPRIBER para estudiar la valoración de sus productos por parte de los clientes potenciales.

Se ha realizado un análisis de los mercados para otras aplicaciones del Triacetín: identificando consumidores actuales, calidades demandadas, volúmenes, precios, características requeridas, tendencias.

Se ha desarrollado un estudio de la logística del Triacetín: modos de transporte y almacenamiento, manipulación, costes.

Se ha procedido igualmente al diseño de la estrategia de marketing y del plan de ventas para el Triacetín.

1.3. DESARROLLO DE LA PLANTA DE DEMOSTRACIÓN (ACTIVIDAD 8C.3)

A partir del trabajo realizado en las etapas anteriores se procede al desarrollo y construcción de la Planta de Demostración Industrial con tecnología INMASA para la producción de biodiesel con propiedades mejoradas. La planta tendrá una capacidad de producción de 10.000 TM/año de Metilésteres (biodiesel) y 2.892 TM/año de Triacetín. El proceso de desarrollo y construcción de la Planta se enmarca dentro de la Actividad 8C.3.

En primer lugar, se ha llevado a cabo la compra de la Licencia y Tecnología de INMASA para una planta de fabricación de biodiesel de propiedades mejoradas de 10.000 TM/año.

A continuación, y basada en los resultados obtenidos en la actividad 8C.1 La ingeniería ZEAN CONSULTORES, ha desarrollado la Rev. 0, del P & I de la Planta Continua de Biodiesel del Complejo Industrial para Fabricar Biodiesel y Aditivos Derivados de la Glicerina (Triacetín) con tecnología INMASA.

Una vez obtenidos los resultados en la Planta Piloto, se ha iniciado el desarrollo definitivo de la ingeniería de la Planta de Demostración que, realizado por ZEAN CONSULTORES, comprende las siguientes tareas principales:

- ✓ Definición de los Balances de Materia y Energía y del Esquema general de Proceso de la Planta Industrial.
- ✓ Diagramas de Proceso, incluyendo determinación de diámetros, calidades y tipos de tubería, así como indicación de lazos de control, de las unidades.
- ✓ Especificaciones para construcción de: Reactores, Depósitos, Columnas, Intercambiadores, Refrigerantes, Condensadores, Calderas, etc.
- ✓ Planos de Implantación, equipos, infraestructura, cimentación, tubería, eléctricos
- ✓ Especificaciones de: Montaje Mecánico (Equipos y Tuberías), Eléctrico, Instrumentación, Aislamiento y Pintura.

El resto de subactividades de la actividad 8C.3, que completan el desarrollo y puesta en marcha de la Planta de Demostración y para las que se ha solicitado financiación en la propuesta de 2008, se llevarán a cabo a lo largo del periodo correspondiente a dicho año.

2.Objetivos del subproyecto en 2007

Actividad 8C.1

Objetivo 1: Explotación de la Planta Piloto. Optimización de Unidades y Desarrollo del Proyecto de la Planta Industrial. Estudio de la Cinética de las distintas reacciones de Proceso.

Incluye los siguientes aspectos:

- Estudio de las condiciones de operación y optimización de las diferentes reacciones en el proceso.
- Determinación de las ecuaciones cinéticas de las reacciones implicadas en el proceso.

Objetivo 2: Evaluación Piloto de diferentes Materias Primas (Aceites de Colza, Girasol y Soja) y estudio de sus condiciones optimas de Operación.

Incluye los siguientes aspectos:

- Optimización de las condiciones de operación para cada M.P., considerando rendimientos y separación de FAME y TRIACETIN.
- Elección de M.P. posibles, profundización del estudio con las más adecuadas, elegidas en la fase anterior. Caracterización de los productos finales, de acuerdo con la norma EN 14214.
- Determinación de las ecuaciones cinéticas y su relación con la M.P. empleada, en función de su composición.

Objetivo 3: Preparación, en Planta Piloto, de los distintos Metilésteres de Acidos Grasos (FAME) y Aditivos Derivados de la Glicerina (Triacetín), para el estudio de los parámetros de comportamiento en frío (punto de enturbiamiento, punto de congelación y viscosidades a baja temperatura) y del índice de cetano, de las mezclas de Biodiesel y Triacetín en diferentes proporciones (0 al 20% en Triacetín).

Objetivo 4: Evaluación de los distintos Biodiesel obtenidos (tanto Metilésteres puros como mezclados con Triacetin)

Objetivo 5: Obtención de las Curvas de Potencia, Consumos de Combustible y Emisiones de los escapes, para Gasóleos Petrolíferos y Biodiesel, comparando resultados con los productos al 100%, con distintas mezclas, con y sin Aditivos Mejoradores de Cetano.

Actividad 8C.3

Objetivo 6: A partir de los datos obtenidos se procede al diseño básico y a la realización de la ingeniería de la Planta de Demostración de 10.000 Tm con tecnología INMASA.

Actividad 8C.2

Objetivo 7: Realización de un estudio de marketing del Triacetín para establecer su posicionamiento como aditivo mejorador de las propiedades del biodiesel de origen vegetal y del diesel de origen petrolífero.

3. Material y métodos

3.1 OPTIMIZACIÓN DE LA TECNOLOGÍA, EVALUACIÓN DE MEZCLAS DE BIODIESEL Y TRIACETÍN, DISEÑO BÁSICO DE LA PLANTA (Actividad 8C.1)

El trabajo realizado por el ITQUIMA de la Universidad de Castilla-La Mancha, fruto de un Convenio con ECOPRIBER, ha sido el siguiente:

Estudio cinético de la etapa de síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales y acetato de metilo

Estudio de la etapa de neutralización del catalizador

Estudio de las etapas de separación

Estudio del efecto de cambios en la alimentación y en el catalizador

Estudio del comportamiento de las mezclas Triacetín-biodiesel: Con este estudio se han analizado las ventajas que presenta la adición de Triacetín al biodiesel, como mejorador de su fluidez en frío y de su comportamiento en motores. Se han realizado igualmente caracterizaciones, según la Norma 14214, de la mezcla optimizada con el fin de asegurar que se cumple la misma.

3.1.1 Materiales empleados

Reacción de transesterificación

- Aceite de Palma: Suministrado por la empresa HENRY LAMOTTE
- Aceite de Girasol: Marca HACENDADO
- Aceite de Girasol Alto Oleico: Suministrado por EROSKI
- Aceite de Soja: Suministrado por la empresa HENRY LAMOTTE

Todos estos aceites son refinados y se ha verificado su calidad previamente mediante análisis del perfil de ácidos grasos, acidez y contenido en agua.

- Metanol anhidro Marca PANREAC
- Disolución metanólica: Marca MERK

Purificación del biodiesel

- Agua Milli-Q
- Tamiz molecular (PANREAC) para eliminar trazas de agua.

Formulación de mezclas con triacetín

- Triacetato de glicerina (99 %): Marca ALFA CAESAR.

3.1.2. Instalación piloto y condiciones de reacción

La planta piloto mencionada está constituida por cuatro elementos básicos, identificados en la Figura 1.

- ? Reactor discontinuo
- ? Manta calefactora con control de temperatura
- ? Sistema de agitación
- ? Sistema de condensación

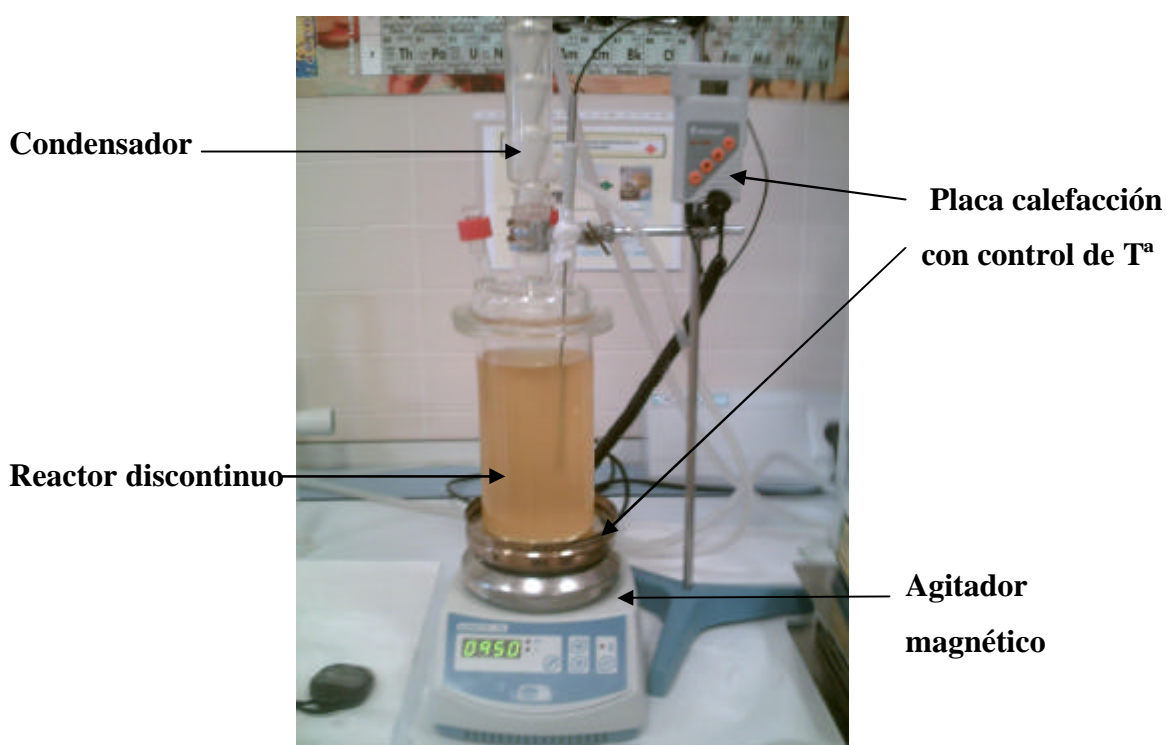


Figura 1. Instalación para la reacción de transesterificación en laboratorio

Para la realización de esta investigación se han sintetizado 2 Litros de biodiésel de las distintas materias primas que se han considerado en el estudio: aceite refinado de palma, soja, girasol normal y girasol alto oleico.

La selección de las variables de reacción de los cuatro biodiesel sintetizados, se ha realizado en base a las condiciones óptimas que indica bibliografía (Encinar y col., 1999).

Finalizada la reacción, se desconecta la agitación y la calefacción, transfiriendo seguidamente la mezcla a un embudo de decantación donde se dejan separar las fases biodiésel-glicerina.

3.1.3. Purificación del biodiesel sintetizado

En las etapas de purificación del biodiésel, deben de ser eliminados la glicerina, el catalizador y el metanol que no ha reaccionado. Para ello se dispone de dos equipos: una centrífuga y un rotavapor.

El procedimiento de purificación seguido se detalla a continuación:

1. Separación de la glicerina en un embudo de decantación y lavado de la fase biodiésel dos veces con agua destilada con el objeto de eliminar el catalizador. La eliminación del agua de lavado se realiza con ayuda de la centrífuga, en unos recipientes cónicos adaptados para ello. En la Figura 3.3 se observan estos viales y el biodiésel separado del agua tras su paso por la centrífuga.
2. A continuación, se procede a la eliminación de restos de agua y del metanol que no ha reaccionado en el rotavapor.
3. Por último, se transvasa el biodiésel a un frasco de topacio para preservarlo de la luz y se añade tamiz molecular con el objeto de eliminar completamente las trazas de agua que aún pueda contener el biodiesel.

3.1.4 Realización de ensayos de densidad, propiedades en frío y viscosidad cinemática y absoluta.

La Norma UNE-EN 14214 (Marzo 2004) “Ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo” define los parámetros que marcan la calidad del biodiésel.

Formulación de las mezclas con triacetín

Para cada uno de los cuatro biodiesel purificados, obtenidos de aceite refinado de palma, soja, girasol normal y girasol alto oleico, se formularon las siguientes mezclas: 1, 2, 5, 10, 15 y 20 % en peso de triacetín. Se prepararon volúmenes de muestra suficientes para realizar todos los ensayos que se describen en el punto 2.4. Estos ensayos indicarán el efecto que produce en el biodiésel el uso del triacetín como aditivo.

Con el objeto de estudiar el efecto del triacetín en las propiedades principales de un biocombustible, se han realizado los ensayos que se indican en la tabla 1 para los biodiésel y sus mezclas con triacetín.

Tabla .1. Ensayo y método de ensayo aplicado a las distintas mezclas formuladas

ENSAYO	MÉTODO DE ENSAYO	MEZCLAS (% p/p TA)
Densidad a 15 °C	ISO 3675	0, 2, 20, 100
Viscosidad Cinemática a 40 °C	ISO 3104	0, 2, 20, 100
Viscosidad absoluta a baja T ^a	Viscosímetro Rotacional	2, 20
Pour Point (PP)	ASTM D97	0, 1, 2, 5, 10, 15, 20
Cloud Point (CP)	UNE EN 23015	0, 1, 2, 5, 10, 15, 20
Punto de Obstrucción de Filtros en Frío (POFF)	ISO 116	0, 1, 2, 5, 10, 15, 20

3.1.5. Diseño básico de la planta de demostración. simulación estacionaria y dinámica (subactividad 8C.1.6).

Tomando como referencia los datos básicos de reacción obtenidos en la escala de laboratorio y teniendo en cuenta el diseño preliminar de la planta de demostración, se ha realizado un estudio teórico para demostrar la viabilidad tecnológica de la fabricación de biodiesel empleando acetato de metilo. Este estudio se ha utilizado para definir la ingeniería básica de la planta de demostración y calcular los tamaños de los diferentes equipos necesarios para la fabricación de biodiesel. El trabajo se ha basado en el manejo del simulador HYSYS (en su modo estacionario y dinámico).

El objetivo de esta etapa del proyecto consiste en el diseño conceptual de una planta de transesterificación de triglicéridos con acetato de metilo, obteniendo como subproducto triacetato de glicerina.

En primer lugar se modelará un reactor continuo de interesterificación para predecir el comportamiento de la reacción en régimen continuo así como las distintas configuraciones de reactor para paliar la oposición termodinámica que presenta la reacción. A continuación se realizarán los balances de materia para la alternativa más sencilla posible de una planta de 10000 Tm/año y el diseño básico de los equipos principales.

En la Figura 2, el proceso comienza en la unidad de reacción donde el aceite mezclado con el catalizador reacciona con el acetato de metilo. La corriente de salida pasa al bloque de purificación donde se recupera el acetato de metilo no reaccionado y el catalizador, ambos para su reutilización en el proceso. Finalmente en la unidad de separación se obtiene una corriente de biodiesel que cumple la normativa UNE-EN 14214, el triacetato de glicerina y una corriente residual de intermedios.

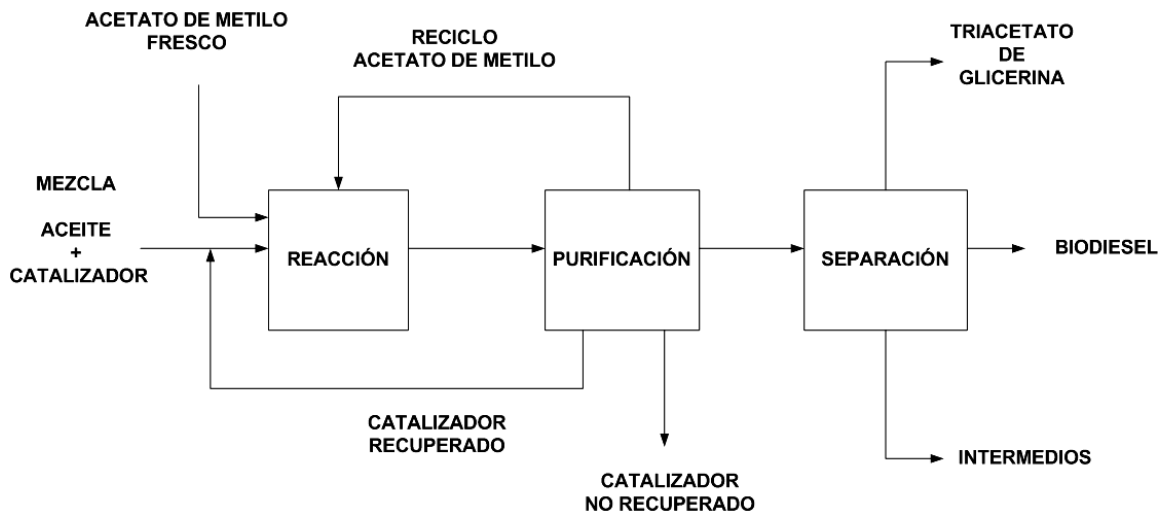


Figura 2. Diagrama de bloques del proceso propuesto.

Modelado y simulación de la planta de proceso

Una vez modelado el reactor, se ha simulado un esquema de proceso siguiendo la propuesta de ECOPRIBER. Por este motivo, se eligieron las condiciones de reacción más favorables que minimicen la producción de diacetín monoglicérido y, finalmente, se realizaron los balances de materia para una instalación de 10.000 Tm/año.

3.2 MARKETING DEL TRIACETÍN (Actividad 8C.2)

El estudio de marketing del Triacetín desarrollado por COMERZIA GLOBALTRADE se apoya en los resultados obtenidos en las fases de investigación y optimización del proceso tecnológico que se han llevado a cabo conjuntamente con la Universidad de Castilla-La Mancha en el Marco del Proyecto Singular Estratégico de Cultivos Energéticos. Las subactividades que ya han sido desarrolladas: son:

A partir de los análisis llevados a cabo en la Universidad de Castilla La Mancha de muestras de Triacetín y de distintas mezclas de biodiesel y Triacetín, se han elaborado de dosieres técnicos de los distintos productos para la realización de presentaciones y cuestionarios para las distintas aplicaciones del Triacetín.

A través de entrevistas y del estudio de la bibliografía se ha desarrollado un análisis del mercado actual de los aditivos para diesel y Biodiesel: volúmenes, tendencias, productores, consumidores, características de los productos, precios. Se ha identificado y contactado a los principales agentes del mercado y se han investigado y consultado la literatura existente y las bases de datos sobre la materia.

A través del estudio de los principales potenciales consumidores identificados de aditivos para biodiesel de origen vegetal y diesel de origen petrolífero se han evaluado las necesidades de los consumidores de aditivos para biodiesel de origen vegetal y diesel de origen petrolífero. Se han analizado las características demandadas a estos productos y el grado de cobertura que ofrece el mercado para esas necesidades.

Se ha realizado un análisis de los mercados para otras aplicaciones del Triacetín: identificando consumidores actuales, calidades demandadas, volúmenes, precios, características requeridas, tendencias.

3.3. DESARROLLO DE LA PLANTA DE DEMOSTRACIÓN (Actividad 8C.3)

A partir del trabajo realizado en las etapas anteriores se procede al desarrollo y construcción de la Planta de Demostración Industrial con tecnología INMASA para la producción de biodiesel con propiedades mejoradas.. A continuación se detalla el estado en que se encuentran las subactividades que comenzaron a desarrollarse en 2007 y para las que ya se obtuvo financiación dentro del PSE On Cultivos:

3.3.1. Compra Licencia y Tecnología (subactividad 8C.3.1). Se ha llevado a cabo la compra de la Licencia y Tecnología de INMASA para una planta de fabricación de biodiesel de propiedades mejoradas de 10.000 TM/año y 2892 t/año de triacetín..

3.3.2. Desarrollo de la Ingeniería de la Planta de Demostración (subactividad 8C. 3.2). la ingeniería ZEAN CONSULTORES, ha desarrollado la Rev. 0, del P & I de la Planta Continua de Biodiesel del Complejo Industrial para Fabricar Biodiesel y Aditivos Derivados de la Glicerina (Triacetín) con tecnología INMASA que se muestra más adelante y es la empresa responsable de la realización de la ingeniería de la Planta.

Una vez obtenidos los resultados en la Planta Piloto, el desarrollo definitivo de la ingeniería de la Planta de Demostración que realiza ZEAN CONSULTORES comprende las siguientes tareas:

- Definición de los Balances de Materia y Energía y del Esquema general de Proceso de la Planta Industrial.
- Diagramas de Proceso, incluyendo determinación de diámetros, calidades y tipos de tubería, así como indicación de lazos de control, de las unidades.
- Especificaciones para construcción de: Reactores, Depósitos, Columnas, Intercambiadores, Refrigerantes, Condensadores, Calderas, etc
- Planos de Implantación.
- Hojas de datos de Equipos.
- Planos de Implantación.
- Planos de Infraestructura.
- Planos de Cimentación.
- Planos de Tubería.
- Lista de Líneas y Listado de Materiales.
- Planos Eléctricos.
- Especificaciones de: Montaje Mecánico (Equipos y Tuberías), Eléctrico, Instrumentación, Aislamiento y Pintura.

- Manual Mecánico.
- Manual de Instrumentación.
- Manual de Procesos y Operación.
- Dirección de la Puesta en Marcha de la Planta.

El resto de subactividades de la actividad 8C.3, que completan el desarrollo y puesta en marcha de la Planta de Demostración y para las que ahora se solicita financiación, se llevarán a cabo a lo largo del año 2008.

4.- Resultados y discusión

4.1 OPTIMIZACIÓN DE LA TECNOLOGÍA, EVALUACIÓN DE MEZCLAS DE BIODIESEL Y TRIACETÍN, DISEÑO BÁSICO DE LA PLANTA

4.1.1. Estudio cinético de la etapa de síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales y acetato de metilo (Subactividad 8C.1.1)

Una vez optimizada la reacción, se ha desarrollado un estudio cinético en las condiciones seleccionadas para establecer la ecuación cinética que ha permitido llevar a cabo el diseño de la etapa de reacción en la planta de demostración y optimizar las condiciones de operación de la misma mediante el programa de simulación HYSYS.

Mediante este estudio cinético se han establecido entre otros el tiempo óptimo de reacción y el número de reactores necesarios.

En la Figura 2 se muestra un cromatograma con los picos correspondientes a (a) la glicerina, monoacetin, diacetin y triacetín , (b) los ésteres metílicos, (c) Diacetinmonoglicéridos; (d) Monoacetindiglicéridos; (e) Triglicéridos

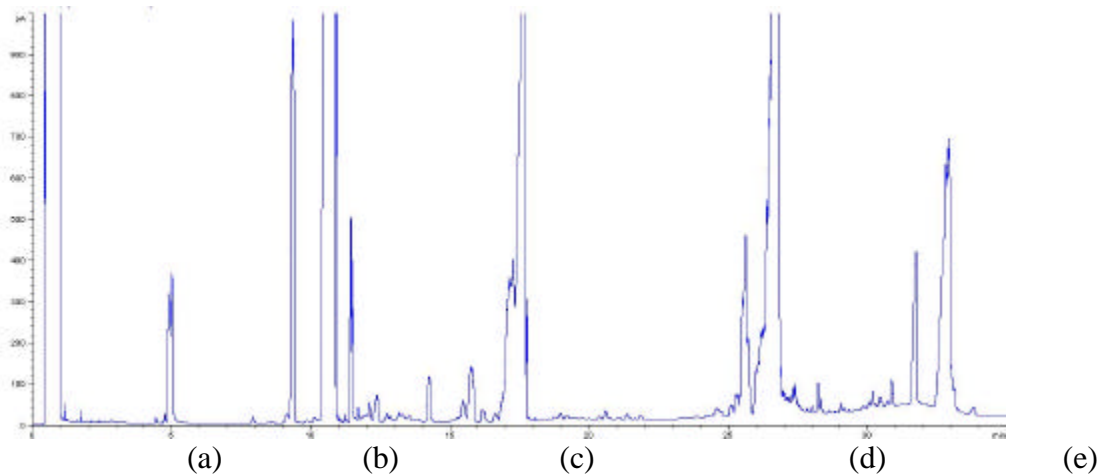


Figura 2. Cromatograma obtenido usando el método descrito en norma UNE-EN 14105. (a) Glicerina, monoacetin, diacetin y triacetin; (b) Ésteres metílicos; (c) Diacetinmonoglicéridos; (d) Monoacetindiglicéridos; (e) Triglicéridos

Algunas conclusiones obtenidas de este estudio son las siguientes:

- Debido a la reversibilidad de la reacción, un aumento en la cantidad de acetato de metilo desplaza la posición del equilibrio de la reacción hacia la formación de productos, lo que permitirá comprobar las limitaciones termodinámicas del sistema (en lo referente a la cantidad de intermedios de reacción que permanecen sin reaccionar).
- La cantidad de catalizador afecta al valor de la constante cinética, es por ello, que las constantes cinéticas están en función de la cantidad de catalizador empleada.

Relación molar aceite:catalizador

- Al emplear distinta cantidad de catalizador elevada se alcanza el equilibrio de la reacción en un tiempo de entre 3 y
- Con respecto al contenido en triglicéridos, se consigue cumplir norma UNE-EN 14214 (TG < 0,2 % peso)
- La cantidad de DAMG y MADG dependen de la relación de acetato de metilo empleado.

Mediante la modelización de los resultados experimentales se han obtenido las constantes cinéticas

Observando los resultados se comprueban también los efectos que provoca la presencia de agua en la etapa de reacción mencionados anteriormente.

Por un lado, la cinética de la reacción es mayor para los reactivos anhidros, donde se alcanza antes el equilibrio.

Por otro lado la cantidad de triacetin obtenido es mayor cuando se emplean reactivos anhidros ya que no se genera una cantidad elevada de metanol que conlleva la transesterificación de los glicéridos y el triacetin. Además dichas pérdidas se acentúan cuando la cantidad de catalizador aumenta.

4.1.2 Estudio de la etapa de neutralización del catalizador (Subactividad 8C.1.2)

Dada la elevada velocidad de la reacción (al utilizar una agente de transferencia de fase como es el polietilenglicol) es necesario que una vez transcurrido el tiempo óptimo de reacción, el catalizador sea neutralizado para evitar reacciones secundarias de formación de jabones indeseables en el proceso.

En esta etapa se ha estudiado y optimizado el proceso de neutralización del catalizador. Se ha estudiado la cantidad óptima de ácido a adicionar y la separación de los cristales de fosfato potásico formados ya que es muy importante su total eliminación al ser el fósforo un elemento indeseable en el biodiesel.

Se han estudiado otros posibles agentes neutralizadores como el ácido acético glacial o el ácido cítrico, evaluando las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos. Una vez seleccionado el más adecuado se ha procedido a la optimización de la etapa de neutralización y se han aportado los datos necesarios para el diseño de la planta de demostración.

Esta etapa se ha desarrollado con los equipos de reacción y separación (filtro de tamaño de malla adecuado y centrífuga) disponibles en el ITQUIMA

4.1.3. Estudio de las etapas de separación (Subactividad 8C.1.3)

En esta etapa se han estudiado y optimizado las separaciones necesarias para obtener un biodiesel que cumpla las especificaciones exigidas por la norma 14214 y Triacetín que pueda ser utilizado como aditivo del biodiesel y el diesel de petróleo o en otras aplicaciones..

La separación incluye una primera columna de destilación atmosférica en la que se separarán por fondo la mezcla Triacetín-biodiesel y por cabeza el acetato de metilo no reaccionado que se debe reciclar a la etapa de reacción. Este acetato de metilo puede arrastrar restos de metanol y agua por lo que debe ser tratado con tamices moleculares del tipo zeolita 4A. El diseño de esta primera etapa de separación ha incluido experimentos de destilación atmosférica en el equipo disponible en el ITQUIMA en los que se han determinado las condiciones de operación de la columna, básicamente su altura y su razón de reflujo. En cuanto al proceso de adsorción, igualmente se han determinado tanto la cantidad necesaria de adsorbente como la altura de la columna de relleno.

Posteriormente, la mezcla Triacetín-biodiesel debe ser conducida a una columna de destilación a vacío en la que se lleva a cabo la separación obteniéndose por cabeza el Triacetín y por fondo el biodiesel. Este estudio está íntimamente relacionado con el que se ha desarrollado en la etapa 5 (estudio del comportamiento de las mezclas Triacetín-biodiesel) ya que, para fijar las condiciones de operación de la columna es necesario establecer en primer lugar que cantidad de Triacetín puede permanecer en el biodiesel, con el fin de mejorar su características. Para el desarrollo de esta separación de ha

dispuesto en el laboratorio de combustibles del ITQUIMA de un equipo de destilación a vacío con vacío regulable.

4.1.4. Estudio del efecto de cambios en la alimentación y en el catalizador (Subactividad 8C.1.4.)

Una vez optimizada la reacción con aceite de soja y acetato sódico, se ha analizado la influencia en el rendimiento de la reacción y en la calidad del biodiesel obtenido, de:

- ✓ Cambios en el aceite utilizado
- ✓ Cambios en el segundo reactivo
- ✓ Cambios en el catalizador

Entre los resultados obtenidos se puede destacar que la cantidad de triacetín obtenida es mayor cuando se emplea una relación de catalizador en disolución más baja debido a que se incorpora una menor cantidad de metanol en el sistema, reduciendo las pérdidas de triacetín.

El porcentaje de triacetín se puede aumentar si se aumenta la cantidad de acetato de metilo ya que se desplaza el equilibrio hacia la formación de productos. Se han obtenido resultados para distintas relaciones de acetato de metilo y una relación de catalizador en disolución metanólica comercial de 1:0,2 y 1:0,1, respectivamente.

Además, el empleo de una menor cantidad de catalizador aumenta la cantidad de triacetín ya que disminuye la cantidad de metanol aportada al sistema.

4.1.5. Estudio del comportamiento de las mezclas Triacetín-biodiesel (Subactividad 8C.1.5.)

Con este estudio, realizado por la Unidad de Combustibles del Instituto de Tecnologías Química y Medio Ambiental (ITQUIMA), se han analizado las ventajas que presenta la adición de Triacetín al biodiesel. Para ello se han preparado mezclas de ambos componentes con diferentes contenidos en Triacetín comprendidos entre 1 y 20%. A las mezclas se les ha medido su Punto de Obstrucción al Filtro Frío (POFF), el Cloud Point, la Viscosidad, el Pour Point, según la Norma EN 116 y su índice de cetano según la Norma EN ISO 5165. Los biodiesel ensayados han sido los de soja, palma, girasol de alto oléico, girasol normal y mezclas de biodiesel de soja y palma.

El efecto de las mezclas de triacetín sobre los parámetros considerados han sido diferentes, dependiendo fundamentalmente del tipo de biodiesel, pero, en líneas generales la adición de triacetín ha sido favorable para mejorar las características de las mezclas frente a los biodiesel originales, para los parámetros considerados.

Una descripción detallada de los efectos del triacetín se realiza en el Anexo I.

4.1.6. Diseño básico de la planta de demostración. Simulación estacionaria y dinámica (Subactividad 8C.1.6)

Tomando como referencia los datos básicos de reacción obtenidos en la escala de laboratorio y teniendo en cuenta el diseño preliminar de la planta de demostración, se ha realizado un estudio teórico para demostrar la viabilidad tecnológica de la fabricación de biodiesel empleando acetato de metilo. Este estudio se ha utilizado para definir la ingeniería básica de la planta de demostración y calcular los tamaños de los diferentes equipos necesarios para la fabricación de biodiesel.

Este trabajo se ha basado en el manejo del simulador HYSYS (en su modo estacionario y dinámico). La simulación con esta herramienta permite, además, conocer los cuellos de botella y definir las estrategias de control que permiten una operación óptima de la planta de demostración. Finalmente, se ha realizado una simulación dinámica del proceso completo, incluido los controladores de proceso necesarios, con objeto de determinar las variables que más influyen en el proceso y evaluar de forma aproximada los parámetros de control que aseguren una fabricación de biodiesel dentro de especificaciones.

Los resultados de esta simulación se describen en el Anexo I.

4.2. ESTUDIO DE MARKETING DEL TRIACETÍN (Actividad 8C.2)

Con objeto de evaluar el mercado potencial para el Triacetín se ha llevado a cabo un estudio de marketing. El estudio se apoya en los resultados obtenidos en las fases de investigación y optimización del proceso tecnológico que se han desarrollado conjuntamente con la Universidad de Castilla-La Mancha en el Marco del PSE On Cultivos.

Como resultados mas relevantes se pueden citar los siguientes:

- El triacetín es un producto de alto valor añadido utilizado en la actualidad en un gran número de industrias (alimentaria, perfume, cosmética, tabaco, impresión, pesticidas, farmacéutica, explosivos). Algunas de sus aplicaciones más destacadas son:

Disolvente y fijador para perfumes

Tintas de impresión (superficies no absorbentes)

Disolvente y portador para condimentos

Plastificante para resinas de celulosa, vinilideno polímeros y co-polímeros

Cuidado de uñas

Tratamiento de infecciones fúngicas superficiales en la piel

Humectante para tabaco

Plastificante para filtros

Aditivo par alimentos (alimentos cocidos, gomas de mascar, postres lácteos, golosinas, alimentos para animales...)

Embalajes para alimentos

- El tamaño europeo de los mercados citados asciende a unas 50.000 t/año (IUCLID DATASET 2001).
- El Triacetín es un excelente aditivo ecológico para el diesel y el Biodiesel ya que, como se ha mencionado, mejora las propiedades de flujo a baja temperatura, el Cloud Point, el Pour Point y el POFF. También mejora el índice de cetano del gasóleo. El empleo del triacetín en esta aplicación incrementaría enormemente su actual mercado. En el año 2002 las ventas de aditivos para Diesel en Europa superaron las 65.000 toneladas¹. Las perspectivas de crecimiento para este mercado son muy importantes dados los nuevos requisitos medioambientales impuestos a los combustibles por la Unión Europea. En este sentido, se espera que el mercado crezca a ritmos del 5% anual en los próximos años.
- La tecnología utilizada por ECOPRIBER tiene la patente española y la solicitud de patente europea para el uso de Triacetín como aditivo para el diesel y el Biodiesel².
- El empleo del Triacetín facilita la utilización de una mayor variedad de materias primas pues para ciertos aceites o mezclas de aceites vegetales contribuye a alcanzar los parámetros establecidos en la Norma EN14214, lo cual tiene importantes connotaciones económicas.
- El uso de combustibles conteniendo oxígeno, tales como los ésteres, ayuda a la reducción de la emisión de partículas. La razón oxígeno/carbono (O/C) de un combustible afecta, significativamente, a la emisión de partículas, y para alcanzar un menor “smoke emissions” (inferior a 0,5 en el rango de Bosch), la razón O/C debe ser mayor de 0,2 (el Triacetín tiene una razón O/C de 0,888).
- El mercado objetivo en España está conformado por tres grandes tipos de clientes:
 - Compañías con refinerías de diesel petrolífero en España (principal cliente potencial)
 - Productores de Biodiesel en España.
 - Empresas de aditivos para gasóleos petrolíferos en Europa.
 - Por último, los esfuerzos de comercialización del Triacetín se deberán dirigir también a las industrias que constituyen en la actualidad los principales mercados de este producto: Alimentaria, Perfume, Cosmética, Tabaco, Impresión, Pesticidas, Farmacéutica y Explosivos.

Los detalles de este estudio se describen en el Anexo I.

¹ Fuente: BASF.

² La patente española tiene el número 2201894. La solicitud de patente europea tiene el número 02380270.5.

4.3. Desarrollo de la Planta de Demostración Actividad 8C.3

A partir del trabajo realizado en las etapas anteriores se procede al desarrollo y construcción de la Planta de Demostración Industrial con tecnología INMASA para la producción de biodiesel con propiedades mejoradas. La planta tendrá una capacidad de producción de 10.000 TM/año de Metilésteres (biodiesel) y 2.892 TM/año de Triacetín. El proceso de desarrollo y construcción de la Planta se enmarca dentro de la Actividad 8C.3. A continuación se detalla el estado en que se encuentran las subactividades que comenzaron a desarrollarse en 2007 y para las que ya se obtuvo financiación dentro del PSE:

4.3.1. Compra de Licencia y Tecnología (Subactividad 8C.3.1.).

Se ha llevado a cabo la compra de la Licencia y Tecnología de INMASA para una planta de fabricación de biodiesel de propiedades mejoradas de 10.000 TM/año.

4.3.2. Desarrollo de la Ingeniería de la Planta de Demostración. (Subactividad 8C.3.2.).

La ingeniería ZEAN CONSULTORES ha desarrollado la Rev. 0, del P & I de la Planta Continua de Biodiesel del Complejo Industrial para Fabricar Biodiesel y Aditivos Derivados de la Glicerina (Triacetín) con tecnología INMASA que se muestra más adelante y es la empresa responsable de la realización de la ingeniería de la Planta.

Una vez obtenidos los resultados en la Planta Piloto, el desarrollo definitivo de la ingeniería de la Planta de Demostración que está realizando ZEAN CONSULTORES comprende las siguientes tareas:

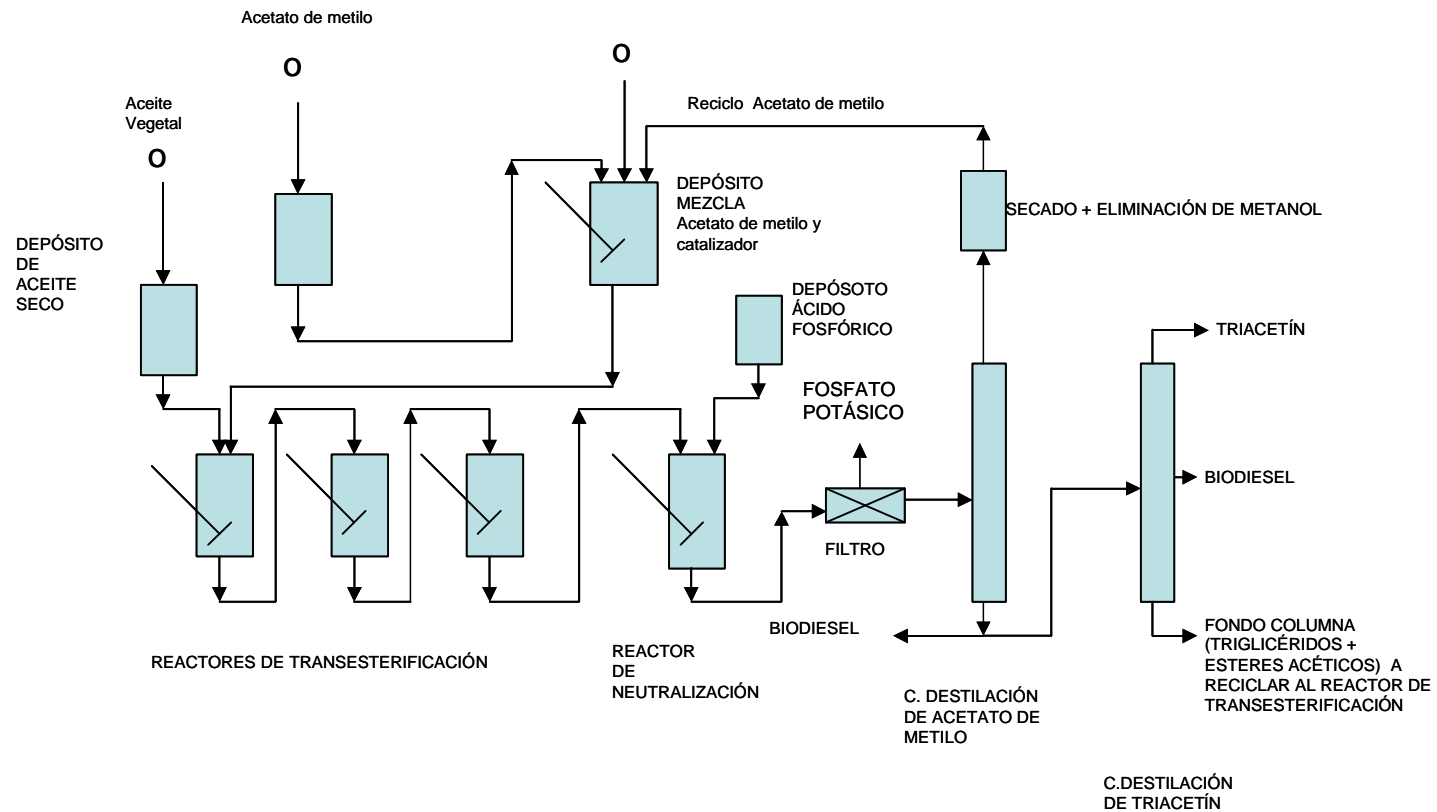
- ✓ Definición de los Balances de Materia y Energía y del Esquema general de Proceso de la Planta Industrial.
- ✓ Diagramas de Proceso, incluyendo determinación de diámetros, calidades y tipos de tubería, así como indicación de lazos de control, de las unidades.
- ✓ Especificaciones para construcción de: Reactores, Depósitos, Columnas, Intercambiadores, Refrigerantes, Condensadores, Calderas, etc.
- ✓ Planos de Implantación.
- ✓ Hojas de datos de Equipos.
- ✓ Planos de Implantación.
- ✓ Planos de Infraestructura.
- ✓ Planos de Cimentación.
- ✓ Planos de Tubería.

- ✓ Lista de Líneas y Listado de Materiales.
- ✓ Planos Eléctricos.
- ✓ Especificaciones de: Montaje Mecánico (Equipos y Tuberías), Eléctrico, Instrumentación, Aislamiento y Pintura.
- ✓ Manual Mecánico.
- ✓ Manual de Instrumentación.
- ✓ Manual de Procesos y Operación.
- ✓ Dirección de la Puesta en Marcha de la Planta.

En el Anexo I se presentan algunos de los resultados principales de los trabajos de la ingeniería omitiendo por razones de confidencialidad los datos considerados más sensibles:

En la Figura 3 se muestra el diagrama de proceso adoptado

Figura 3. Diagrama de proceso de la planta proyectada de producción de 10.000 t/año de biodiesel



5.- Conclusiones

5.1. Optimización de la Tecnología, Evaluación de mezclas de Biodiesel y Triacetín, Diseño básico de la Planta(Actividad 8C.1)

Con los datos cinéticos obtenidos se ha podido realizar un ajuste apropiado del modelo cinético de la reacción de interesterificación, sirviendo estos resultados para posteriores simulaciones de la etapa de reacción en régimen continuo.

La modelización cinética del sistema nos muestra el alto grado de reversibilidad de las reacciones implicadas en el proceso de interesterificación y pone de manifiesto que la etapa limitante de la reacción es la de conversión de DAMG a triacetín.

Se incrementa sustancialmente la velocidad de reacción ya que el metanol facilita la mutua miscibilidad entre el catalizador y el medio de reacción. Este hecho permite reducir la cantidad de catalizador empleando

La deshidratación previa de las materias primas conlleva una mejora en la actividad del catalizador y además provoca un aumento del rendimiento en triacetín.

La presencia de triacetín aumenta la densidad absoluta del biodiesel, independientemente de la materia prima. La densidad de los distintos biodiésel sintetizados depende ligeramente del perfil de ésteres metílicos, es decir, de la naturaleza del aceite utilizado. En orden decreciente de densidad es: soja, girasol normal, girasol alto oleico y palma. Por este motivo, la máxima concentración que permite cumplir norma no debe superar el 8,78 % para soja, 8,99 % para girasol normal, 10,13 % para girasol alto oleico y 11,95 % para el biodiésel de palma.

La viscosidad cinemática, a 40 °C, también se ve incrementada con la presencia de triacetín en todos los biodiésel ensayados. Sin embargo, son tolerables adiciones de hasta el 20 % p/p de este aditivo sin comprometer el cumplimiento de la norma para este parámetro.

La presencia de triacetín también incrementa la viscosidad absoluta a baja temperatura, tanto más cuanto más baja es la temperatura ensayada. Por otro lado, debido a que el triacetín disminuye el punto de congelación, la presencia de triacetín dota al biodiésel de fluidez a temperaturas en las que el biodiésel puro se congelaría.

Cloud Point. La presencia de triacetín en pequeñas proporciones mejora sustancialmente el CP del biodiesel de colza (desde -3 °C a -6 °C).. Una tendencia similar, pero más atenuada, se observa con el biodiesel de palma. En los biodiesel de girasol, soja y girasol alto oleico, la presencia de triacetín, en todo el rango de concentraciones, modifica este parámetro ligeramente.

Pour Point. La presencia de triacetín en el biodiesel de girasol no afecta a este parámetro. En el biodiesel de colza, un aumento en el porcentaje de triacetín mejora gradualmente el PP, consiguiéndose el mayor efecto en el descenso de este parámetro (desde -12 °C a -21 °C). En el biodiesel de palma, el PP se mantiene constante hasta adiciones de triacetín del 10 % en peso. Por último, para conseguir un descenso equivalente a 3 °C en

los biodiesel de girasol alto oleico y soja son necesarias concentraciones de triacetín superiores al 2 % en peso.

Punto de obstrucción al filtro en frío. La presencia de triacetín mejora de forma moderada, y gradual, el POFF del biodiesel de palma. Por último, destacar que todos los biodiesel, excepto la palma, cumplen la especificación de verano aunque sean aditivados con porcentajes de triacetín del 20 % en peso..

Es necesario utilizar una batería de 2 tanques en serie o en su defecto un reactor de flujo pistón.

El empleo de catalizador en disolución de metanol origina pérdida de triacetín, pero disminuye el contenido en diacetín monoglicérido y monoacetín diglicérido. Por otro lado, aparecen las especies monoacetín glicerina y diacetín glicerina que pasan a impurificar la corriente de triacetín. Sin embargo, estos productos pueden eliminarse por lavado con agua.

A partir de la estimación de los puntos de ebullición de los diferentes compuestos ensayados se desarrolla la separación de los mismos mediante rectificación

La gran diferencia existente entre la volatilidad del acetato de metilo y el resto de los productos de reacción, asegura que su recuperación por rectificación sea técnicamente viable. El contenido en metanol y agua debe ser controlado de forma simultánea mediante el uso de tamices moleculares.

5.2. Estudio de Marketing del Triacetín (Actividad 8C.2).

El Triacetín es un excelente aditivo ecológico para el diesel y el Biodiesel ya que mejora las propiedades de flujo a baja temperatura, el Cloud Point, el Pour Point y el POFF. La tecnología utilizada por ECOPRIBER tiene la patente española y la solicitud de patente europea para el uso de Triacetín como aditivo para el diesel y el Biodiesel³.

El Triacetín es un producto de alto valor añadido utilizado en la actualidad en un gran número de industrias (alimentaria, perfume, cosmética, tabaco, impresión, pesticidas, farmacéutica, explosivos).

El uso del triacetín como aditivo permite el uso de materias primas más económicas para la producción de biodiesel pues mejora las propiedades en frío del producto obtenido.

En el caso de la comercialización del Triacetín los esfuerzos más importantes de ECOPRIBER estarán dirigidos al desarrollo del mercado como aditivo para Biodiesel y gasóleos petrolíferos. El mercado objetivo está conformado por tres grandes tipos de clientes: Compañías con refinerías de diesel petrolífero (principales clientes potenciales), productores de Biodiesel y empresas de aditivos para gasóleos petrolíferos en Europa.

³ La patente española tiene el número 2201894. La solicitud de patente europea tiene el número 02380270.5.

5.3. Desarrollo de la Planta de Demostración (Actividad 8C.3)

El trabajo de ingeniería desarrollado permite pasar al resto de subactividades de la Actividad 8C.3, que completan el desarrollo y puesta en marcha de la Planta de Demostración y se llevarán a cabo a lo largo del año 2008.

6.- Grado de cumplimiento de los objetivos previstos e identificación de desviaciones

6.1. Optimización de la Tecnología, Evaluación de mezclas de Biodiesel y Triacetín, Diseño básico de la Planta (Actividad 8C.1)

Los trabajos desarrollados de optimización de la tecnología, evaluación de las mezclas de biodiesel-triacetín y diseño básico de la Planta han resultado enteramente satisfactorios, permitiendo llevar a cabo el estudio de Marketing del Triacetín programado en la Actividad 8C2 y la realización de la ingeniería de la Planta programada en la Actividad 8C3. De esta forma el proyecto esta listo para el lanzamiento del resto de subactividades de la Actividad 83C, el montaje y puesta en marcha de la planta.

6.2. Estudio de Márketing del Triacetín (Actividad 8C.2)

A partir de los resultados de la actividad anterior se ha evaluado el mercado potencial del triacetín y la estrategia de posicionamiento de este producto, quedando patente su alto potencial comercial.

6.3. Desarrollo de la Planta de Demostración(Actividad 8C.3)

Por último, gracias a los trabajos de la Actividad 8C.3 ha sido posible realizar la ingeniería de la Planta quedando listo el proyecto para las fases de montaje y puesta en marcha de la Planta.