

Segundas Jornadas Sobre Biocombustibles

Universidad Nacional de Cuyo

Mendoza – 21-23 de Abril de 2009

Calidad de biocombustibles:
del autoconsumo a las grandes plantas.
Uso de materias primas alternativas

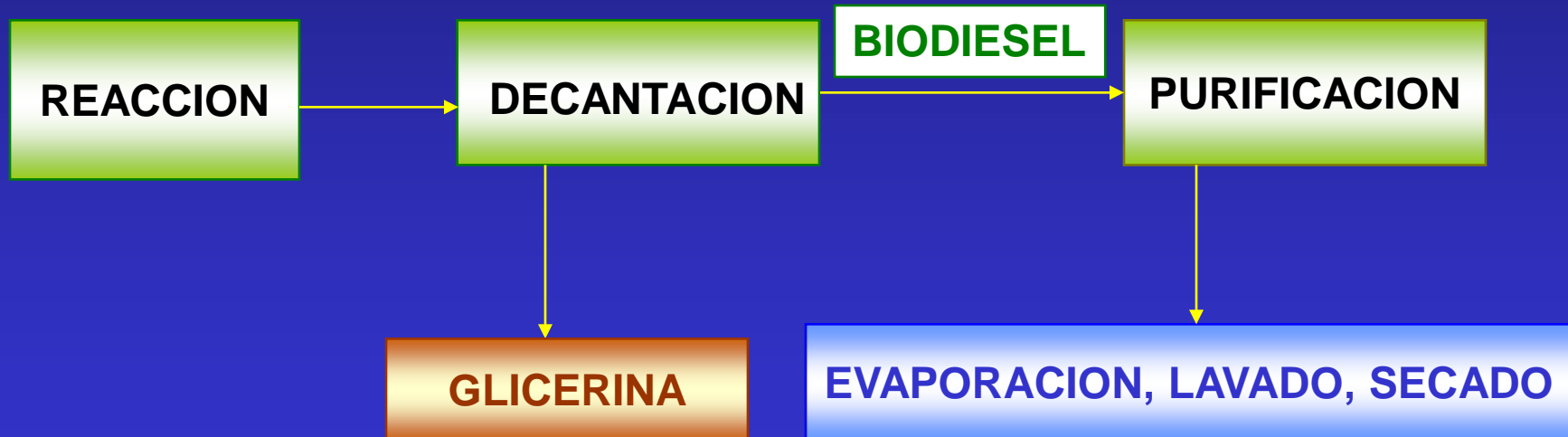
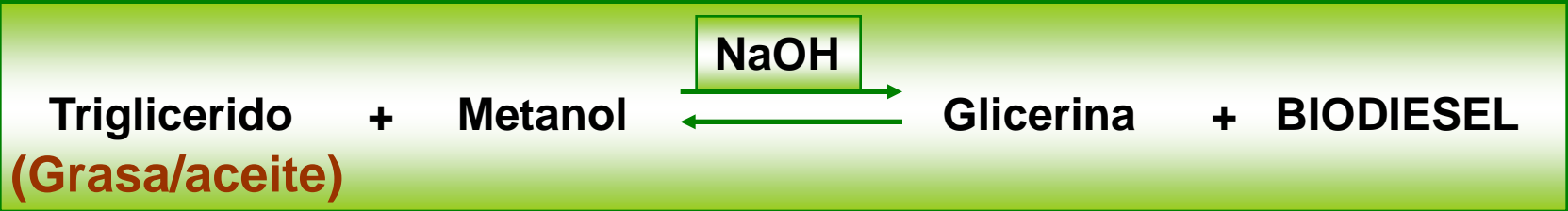
Carlos Querini



Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
Facultad de Ingeniería Química - UNL - CONICET
Santa Fe

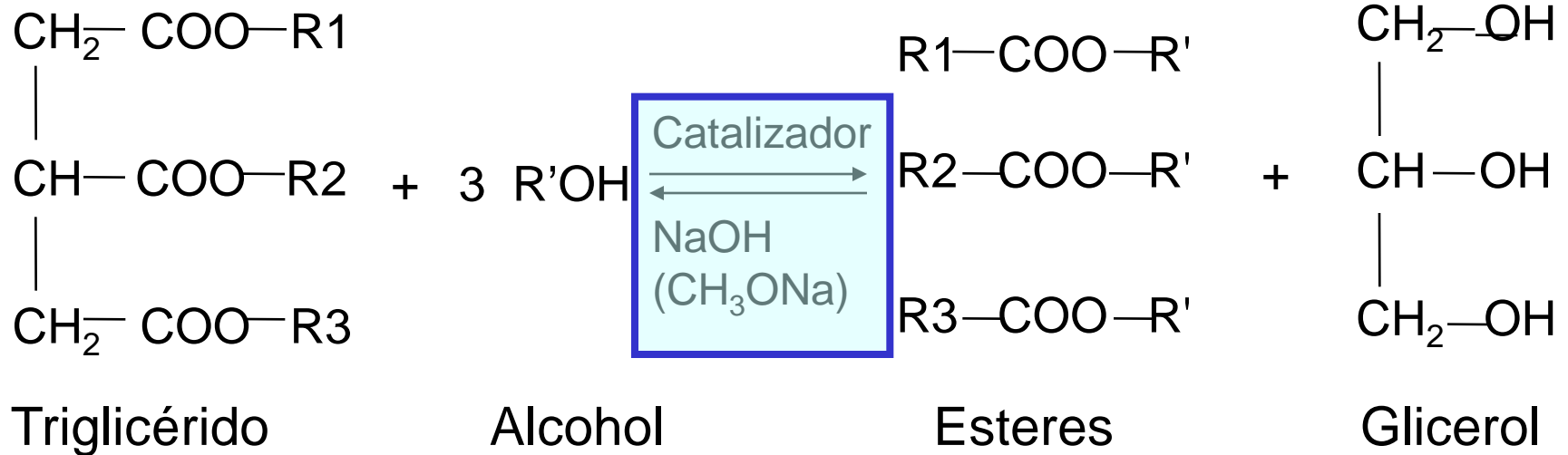


Producción de biodiesel



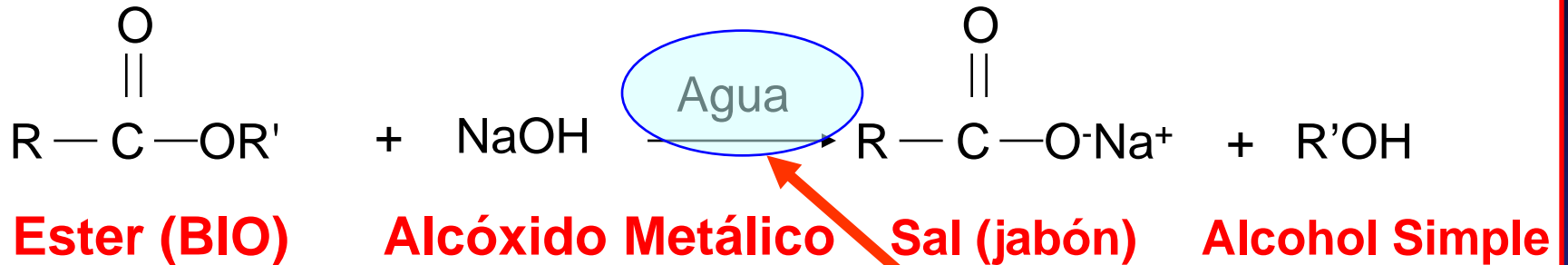
QUIMICA DEL SISTEMA

Transesterificación de triglicérido con alcohol



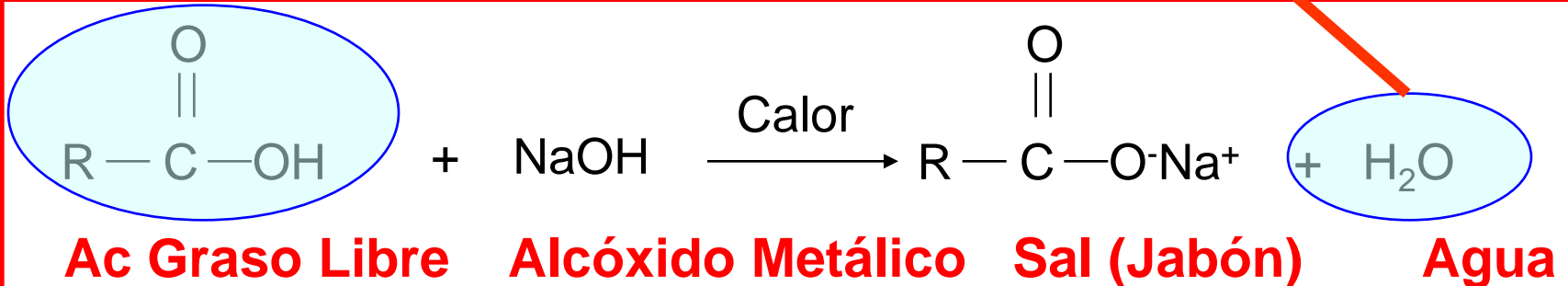
Metanol
Etanol

Saponificación de un éster



Agua en el sistema: pérdida de rendimiento.....

Saponificación de un ácido graso libre



Acidez de la materia prima: genera agua.....

Propiedades del Biodiesel

Dependen de la materia prima

Densidad
Viscosidad
Punto Inflamación
Punto Obturación filtro en frio
Número de Cetanos
Estabilidad a la oxidación
Contenido de esteres
Indice de iodo

Dependen del proceso

Viscosidad
Punto inflamación
Residuo Carbonoso
Cenizas sulfatadas
Acidez
Punto obturación filtro frío
Número de cetanos
Agua
Corrosión al Cobre
Metanol
Mono, di, triglicéridos
Glicerina libre
Estabilidad a la oxidación
Fósforo
Metales Alcalinos
Contenido de estere

Luego de la reacción..

Punto inflamación
menor a 30°C!!!

Metanol: 3%
Glicerina: 0.08%
Metóxido (sodio)
Alcalino
Jabones
(generan acidez
al neutralizar)

REACCION

IMPACTO EN EL PRODUCTO

Glicerina total (mono-, di-, tri-gliceridos)
Contenido de Esteres (biodiesel)
Viscosidad

DECANTACION

IMPACTO EN EL PRODUCTO

Acidez
Eficiencia de producción

Luego de la evaporación, neutralizado y lavado..

Agua

NEUTRALIZADO - LAVADO
IMPACTO EN EL PRODUCTO

A
Glicerina Libre
Metanol (Punto Inflamación)
Acidez
Fósforo (aceites crudos)
Jabones
Sodio
Cenizas sulfatadas

Metanol

Glicerina

Metóxido (sodio)

Jabones

Agua

Luego del secado..

SECADO IMPACTO EN EL PRODUCTO

Agua

Metanol

Estabilidad oxidación (...)






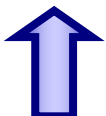
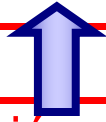

Las materias primas y el biodiesel

Las materias primas y las propiedades del biodiesel

ESTERES BIOLÓGICOS PARA PROPOSITOS TECNICOS

	Punto de Fusión °C		Número de	Número de	
	Aceite or grasa	Metilester	Yodo	Cetano	
		Etilester			
Aceites:					
Colza	-5	-10	-12	110 to 115	58
Girasol	-18	-12	-14	125 to 135	52
Soja	-12	-10	-12	125 to 140	53
Algodón	0	-5	-8	100 to 115	55
Maíz	-5	-10	-12	115 to 124	53
Oliva	-12	-6	-8	77 to 94	60
Coco	20 a 24	-9	-6	8 to 10	70
Semilla de Palma	20 a 26	-8	-8	12 to 18	70
Aceite de palma	30 a 38	14	10	44 to 58	65
Oleina de palma	20 a 25	5	3	85 to 95	65
Estearina de Palma	35 a 40	21	18	20 to 45	85
Fats:					
Grasa de vaca	35 a 40	16	12	50 to 60	75
Grasa de cerdo	32 a 36	14	10	60 to 70	65

Las materias primas y las propiedades del biodiesel

	Saturados	Monoinsat	Poliinsat
Acido Graso	12:0 14:0 16:0	16:1 18:1	18:2 18:3
Núm. Cetano	Alto 	Medio	Bajo 
Punto Niebla	Alto 	Medio	Bajo 
Estabilidad	Alto 	Medio	Bajo 
Emisiones NOx	Reducción	Pequeño aumento	Gran Aumento

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS

4:0 6:0 8:0 10:0 12:0 14:0 16:0 18:0 20:0 16:1 18:1 20:1 18:2 18:3

	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	16:1	18:1	20:1	18:2	18:3
Soja					11		4				24		54	7
Maiz					11		2				28		58	1
Algodon					1	22	3			1	19		54	1
Palma					1	45	4				40		10	
Maní						11	2	1			48	2	32	
4-5% 22:0 y 24:0														
Canola						4	2				62		22	10
Cartamo						7	2				13		78	
Cartamo rico oleico						5	2				80		12	
Lino						6	4				25		15	50
Girasol						7	5				19		68	1
Girasol rico oleico						4	4				81		9	
Coco			1	8	6	47	18	9	3		6		2	
Ricino								1	1		86 OH		4	1
											7			
Tung											7		9	79

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS

4:0 6:0 8:0 10:0 12:0 14:0 16:0 18:0 20:0 16:1 18:1 20:1 18:2 18:3

Sebo Vacuno

2% C15:0 C17:0

2% C14:1 C17:1

3

24

19

4

43

3

1

Cerdo

2

26

14

3

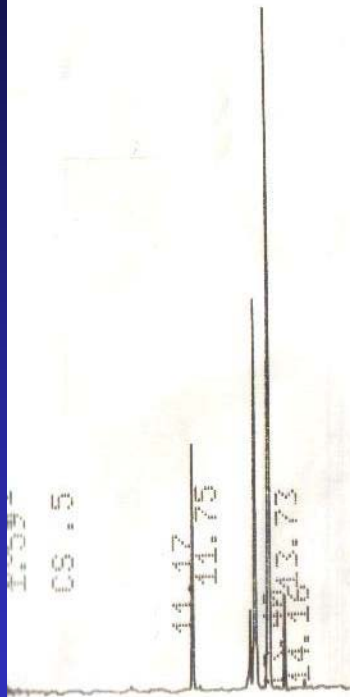
44

1

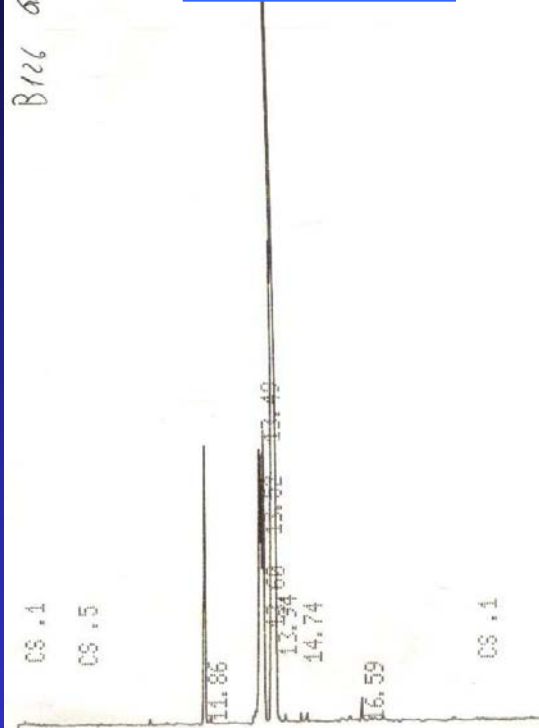
10

Esteres en el Biodiesel

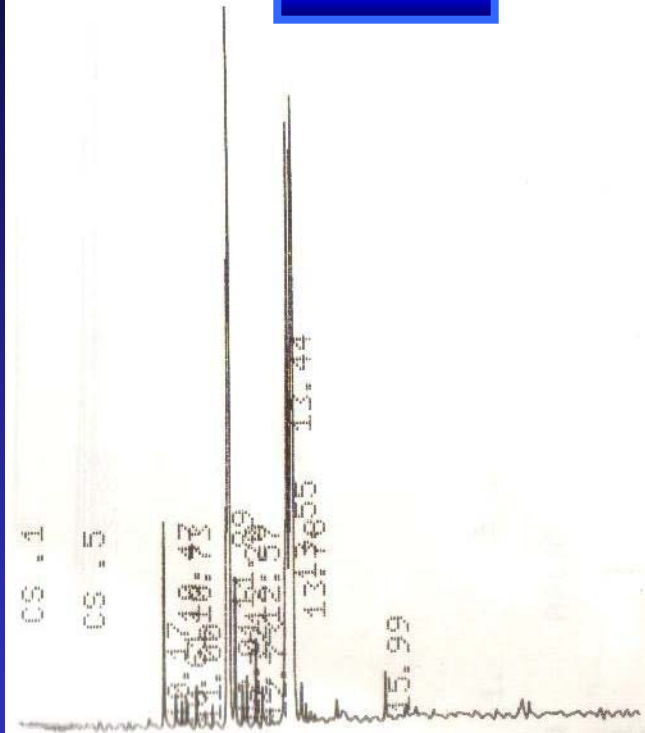
SOJA



GIRASOL

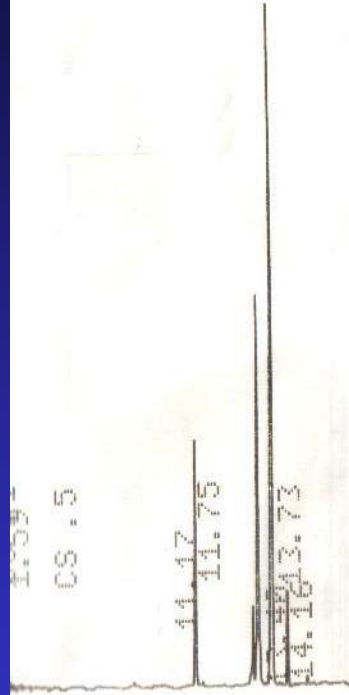


HUESO

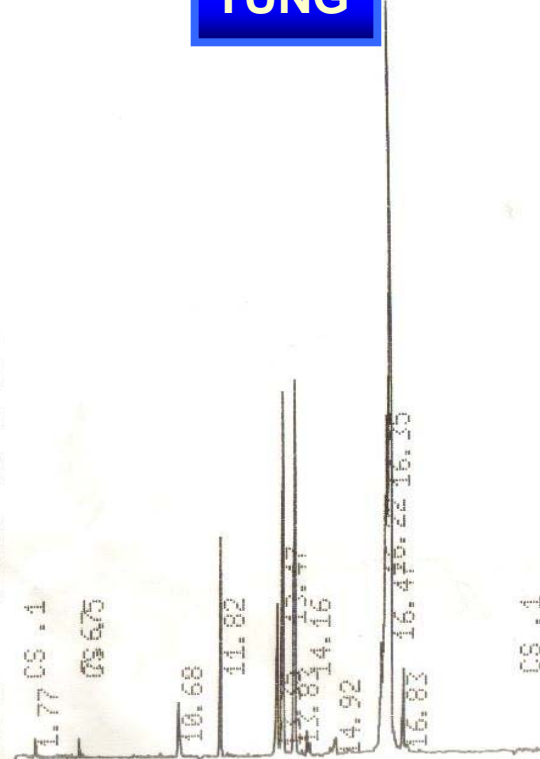


Esteres en el Biodiesel

SOJA

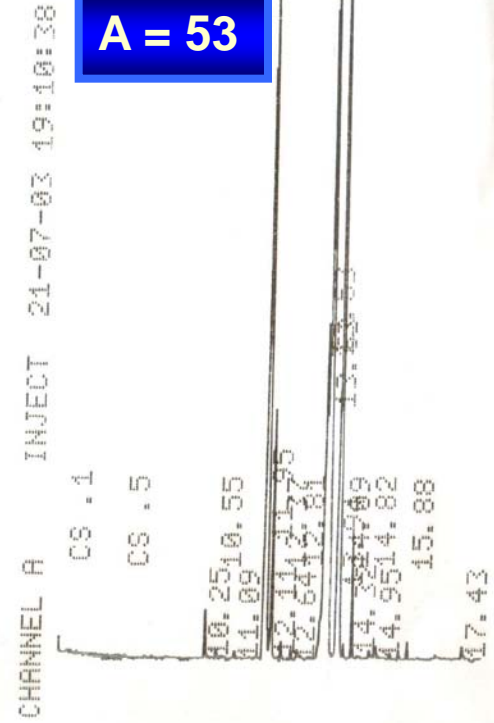


TUNG



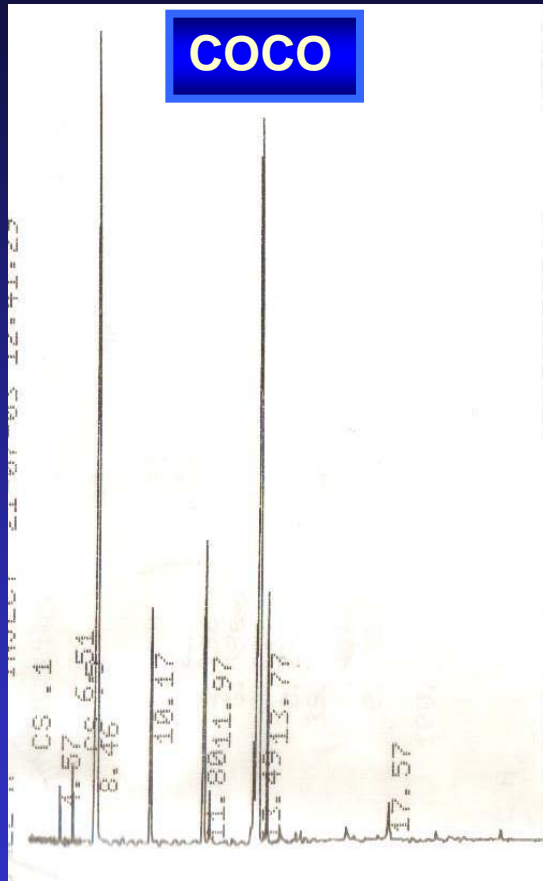
GRASA

A = 53

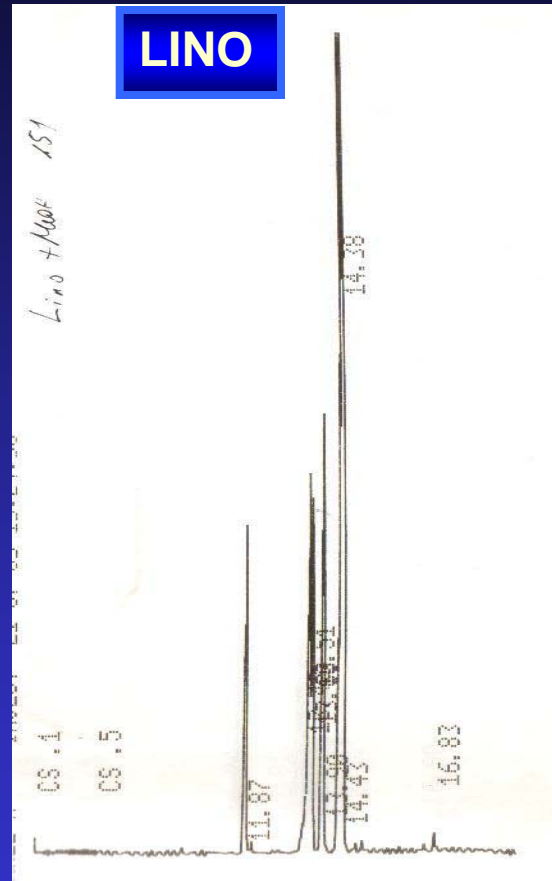


Esteres en el Biodiesel

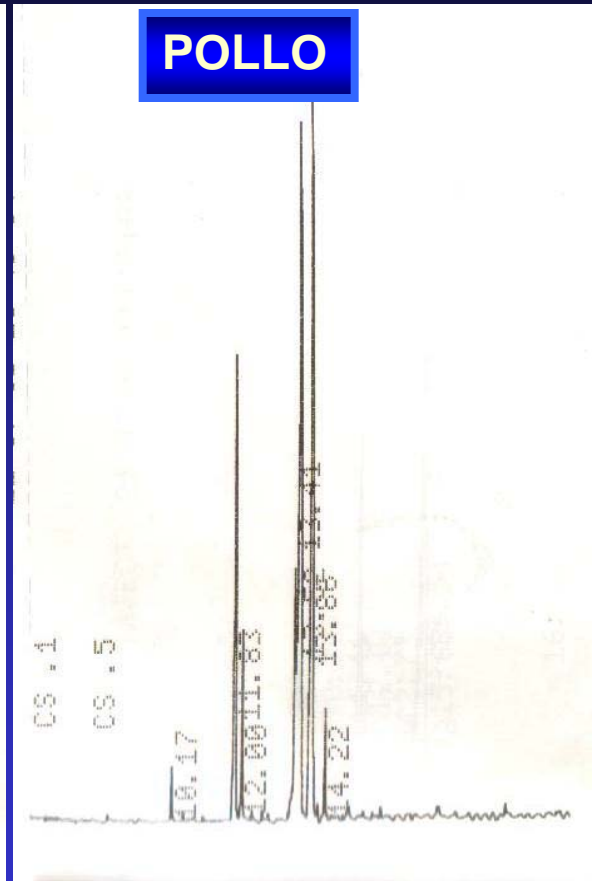
COCO



LINO



POLLO



	Punto Fusión (°C)	Punto Ebullic (°C)	Número Cetano
--	----------------------	-----------------------	------------------

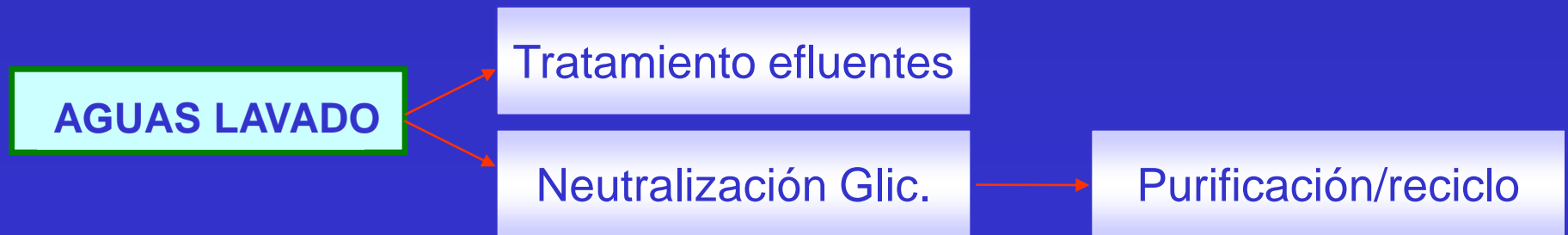
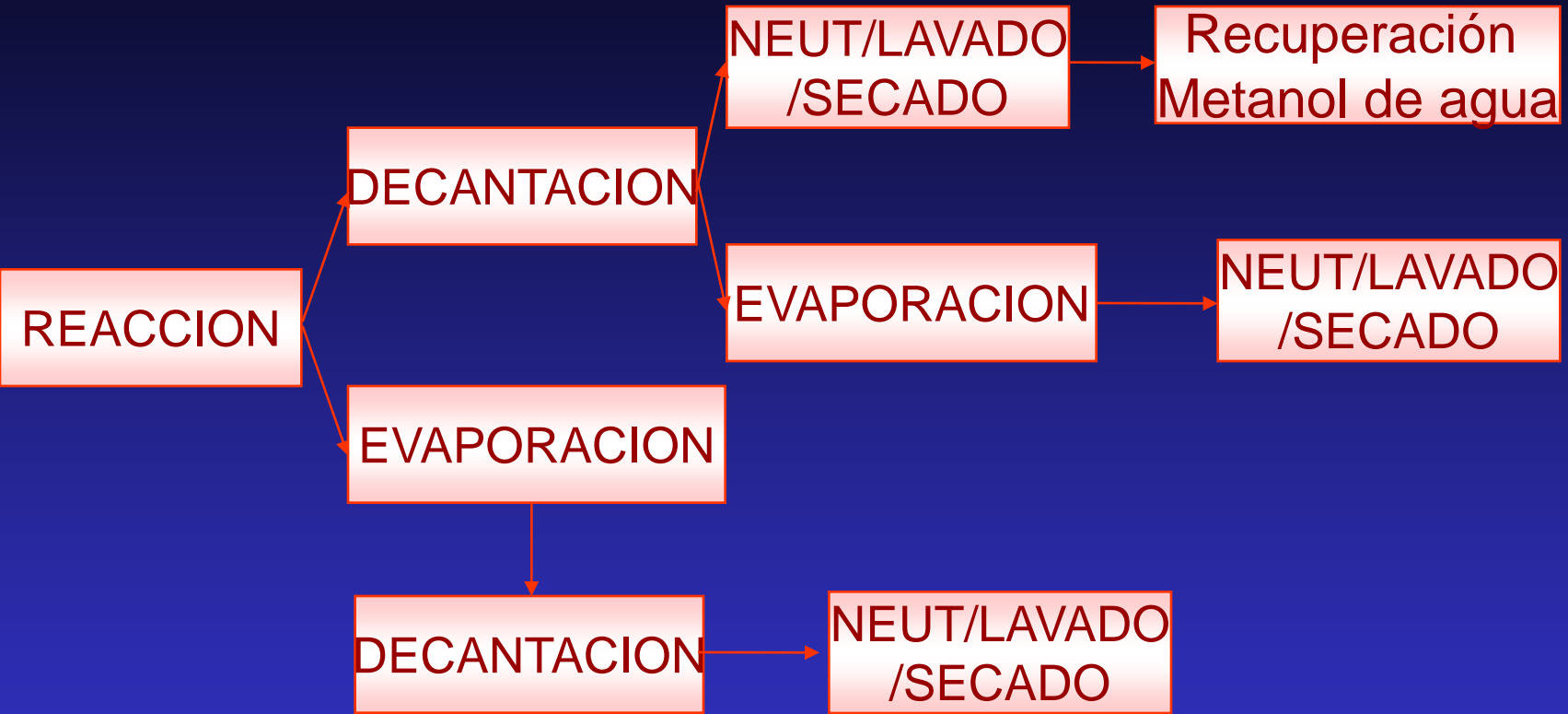
Metil Caprilato	8:0		193	33.6
Metil Caprato	10:0		224	47.7
Metil Laurato	12:0	5	266	61.4
Metil Miristato	14:0	18.5	295 ⁷⁵¹	66.2
Metil Palmitato	16:0	30.5	415 ⁷⁴⁷	74.5
Metil Estearato	18:0	39.1	442 ⁷⁴⁷	86.9
Metil Oleato	18:1	-20	248.5 ²⁰	47.2
Metil Linoleato	18:2	-35	215 ²⁰	28.5
Metil Linolenato	18:3	-57	108 ^{0.01}	20.6
Metil erucato	22:1		221 ⁵	76

Mayor Longitud	Mayor Punto Fusión
Mayor Insaturación	Menor Punto Fusión

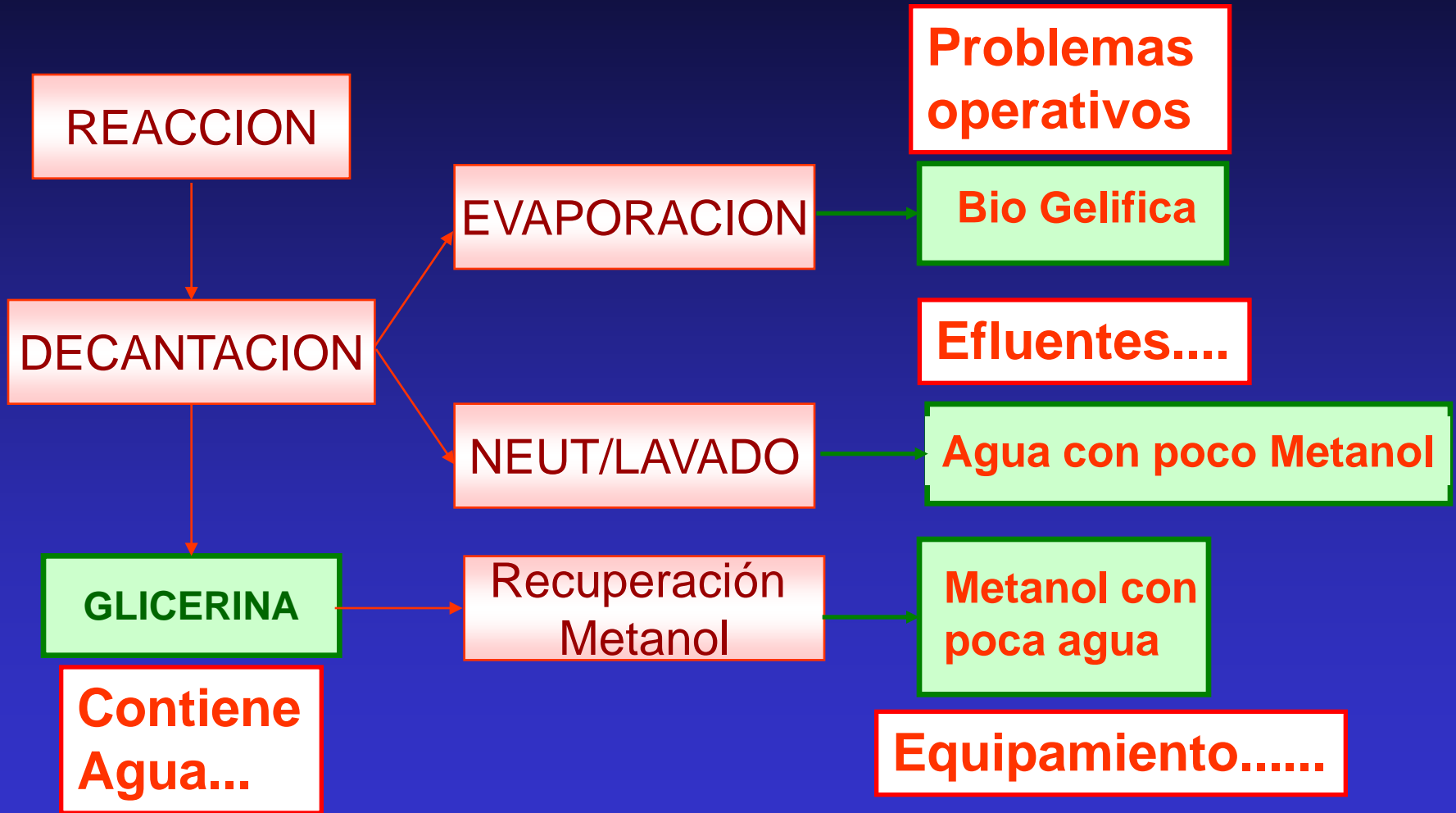
Mayor Cetanos
Menor Cetanos

Las materias primas y los procesos de producción de biodiesel

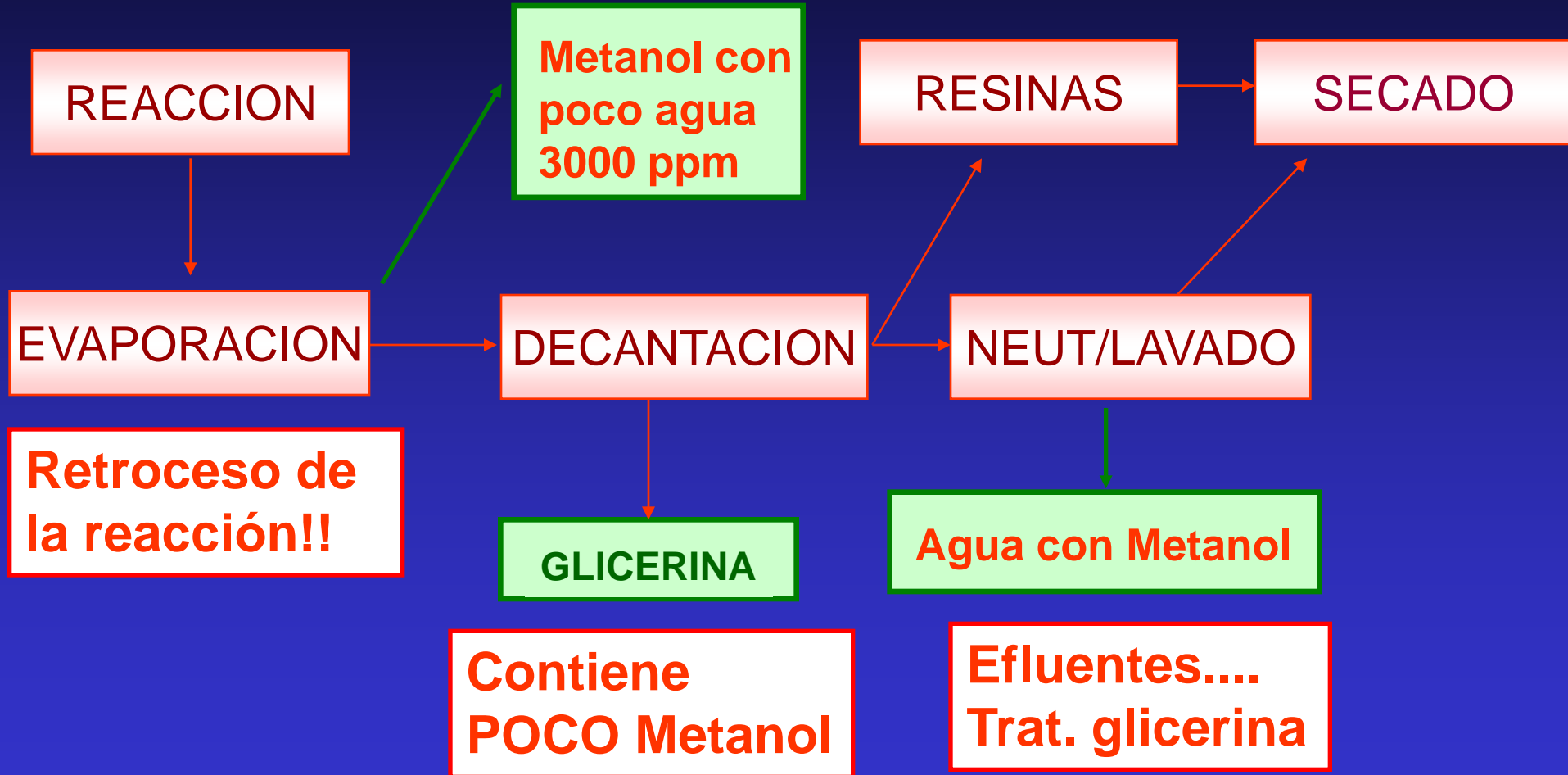
Alternativas de secuencias de proceso



Alternativas de secuencias de proceso



Alternativas para pequeñas plantas...

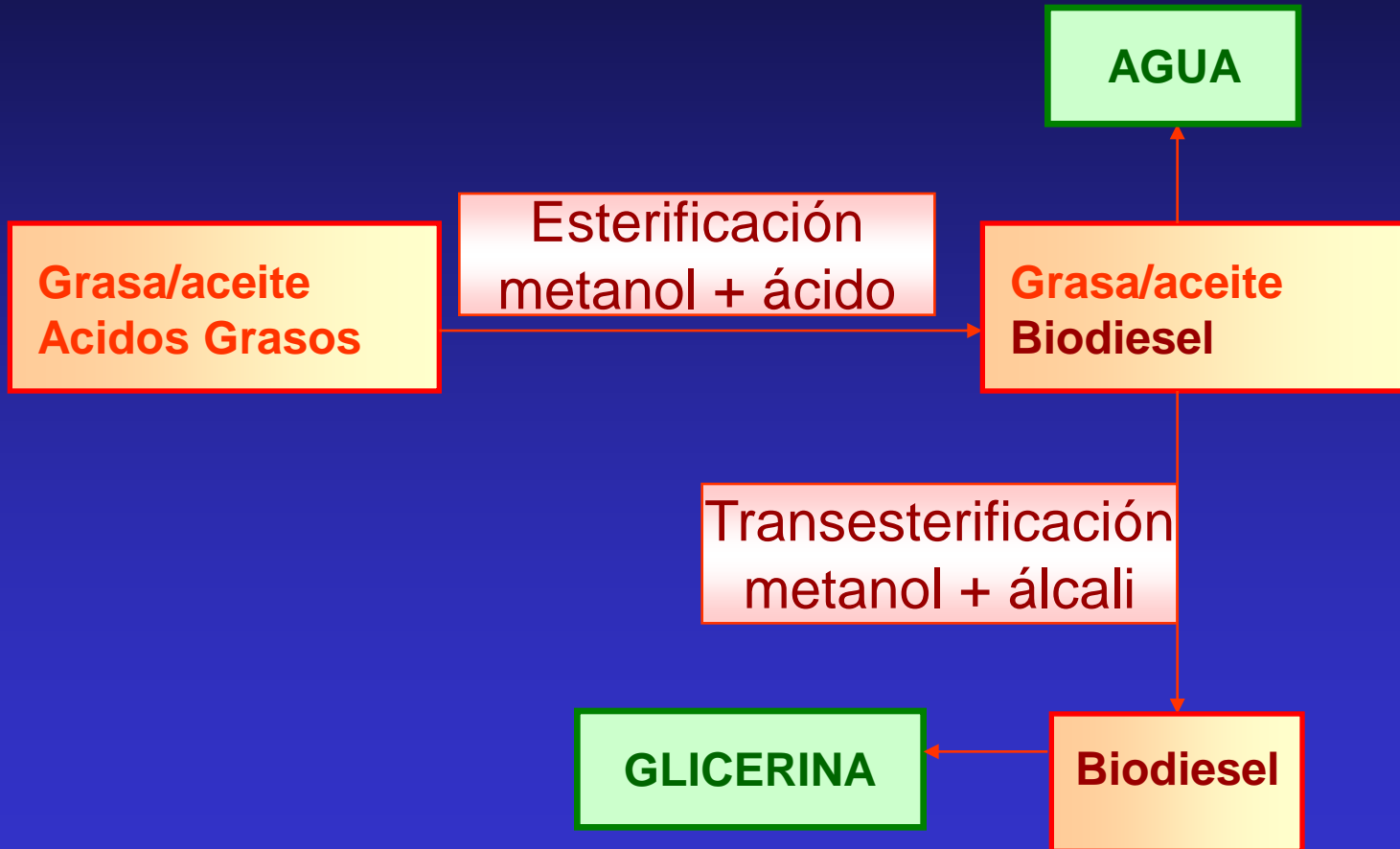


Desarrollo de procesos para materias primas NO convencionales

Materias ALTA acidez estudiadas

	Aceite Coco	Acidez: 12
	Grasa Vacuna	Acidez: 17
	Ac.Soja Usado	Acidez: 15
	Oleinas	Acidez: 55
	Grasa Pollo	Acidez: 65
	Desgomado Ac. Soja	Acidez: 65
	Desg. Girasol	Acidez: 65
	Ac. Algodón	Acidez: 16
	Ac. Maní	Acidez: 10
	Grasa Cerdo	Acidez: 9

Procesamiento de Materias Primas de alta acidez

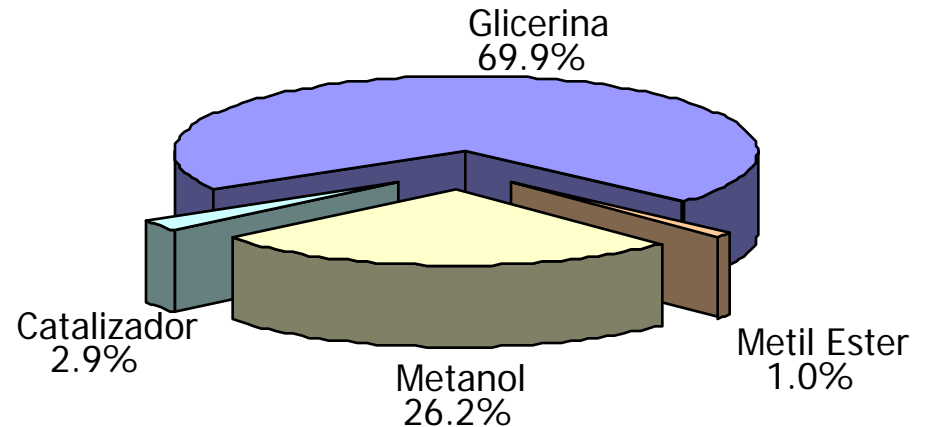


GLICEROL

Salida de proceso:

- metanol
- jabones
- catalizador
- mono, di, trigliceridos
- fosfolipidos
- agua
- biodiesel

Fase Glicerina- ACEITE REFINADO



ácidos grasos

neutralización

fase acuosa

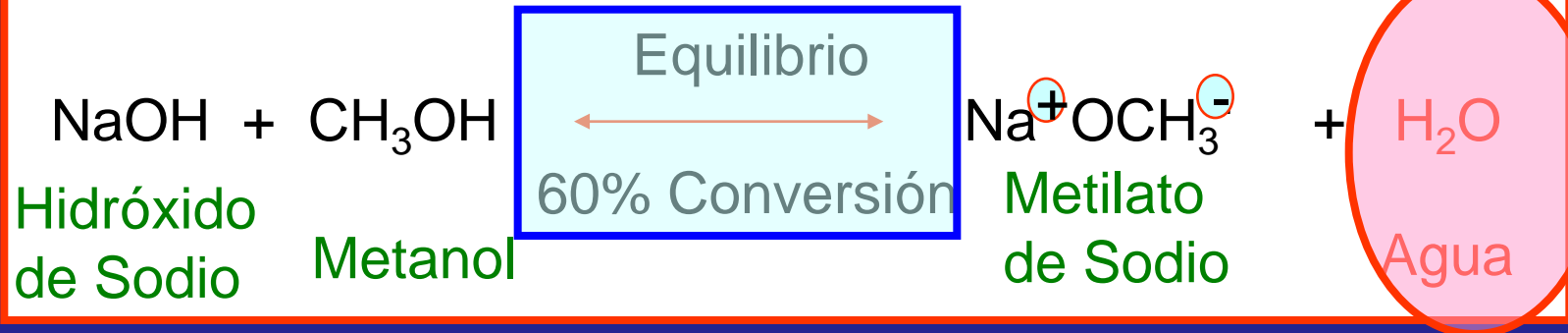
evaporación

adsorbente

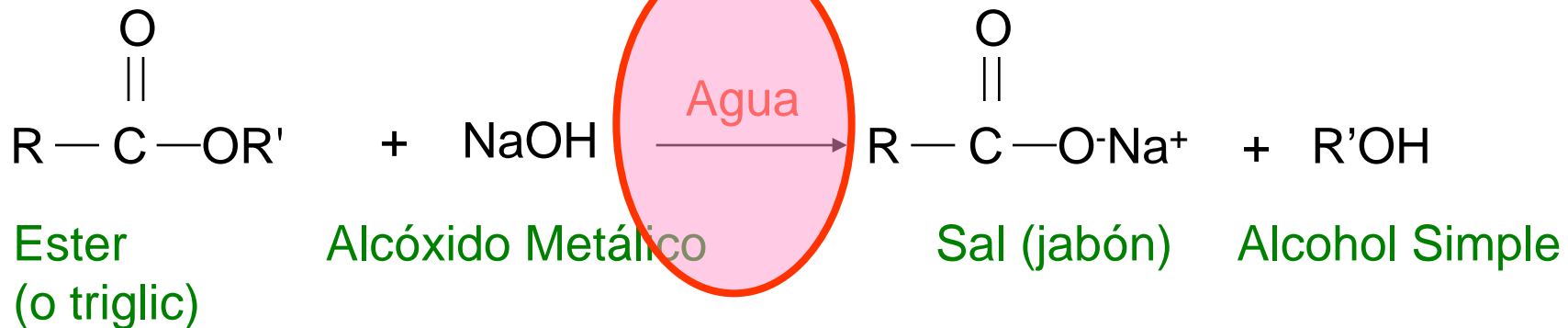
destilación

Las etapas de producción.....

Formación del metilato de sodio a partir de NaOH



Saponificación de un éster



Agua en el sistema: pérdida de rendimiento.....

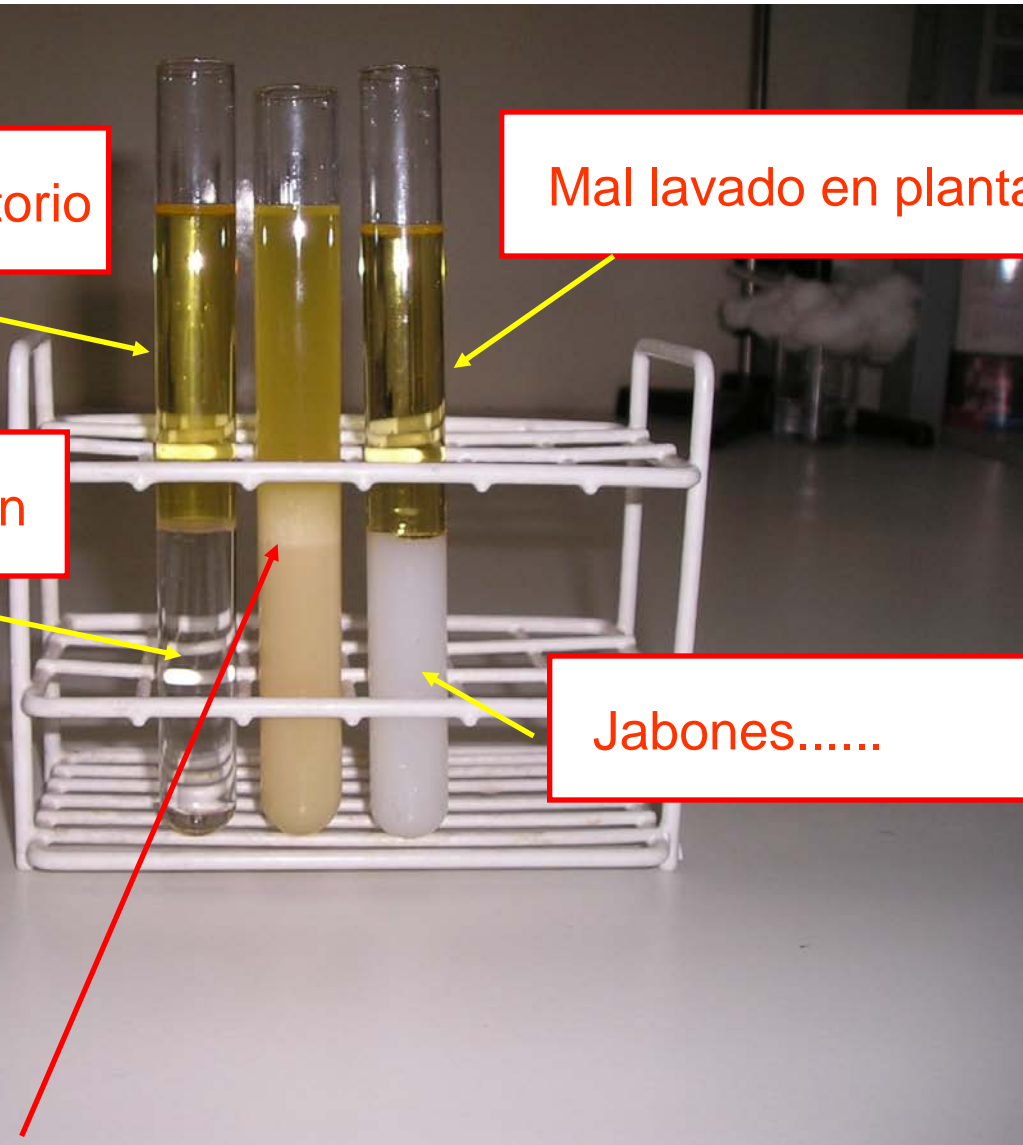
Etapas de lavado: química y transferencia de masa

Lavado en Laboratorio

Mal lavado en planta

Solución de neutralización

Jabones.....



EQUIPO DE LAVADO NEUTRALIZADO CONTINUO

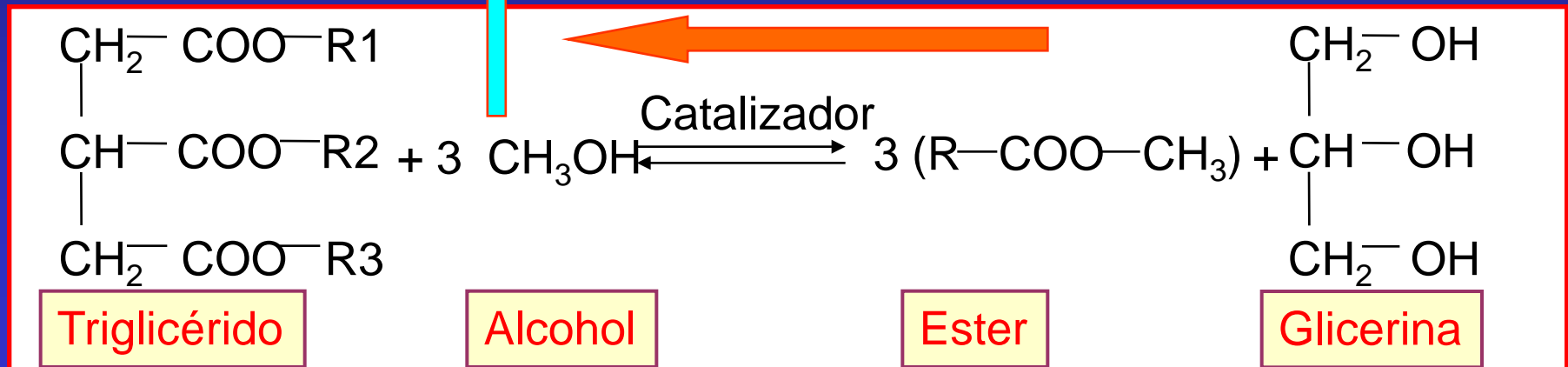


ETAPA: EVAPORACION

PREVIO A LA SEPARACION DE FASES:

RECUPERACION DE METANOL AL FINAL DE LA REACCION MEJORA LA PURIFICACION DEL BIO.

PARAMETRO CRITICO: TEMPERATURA REVERSION DE LA REACCION!!



METANOL CON AGUA (Alimentada con el NaOH, formada en la neutralización).

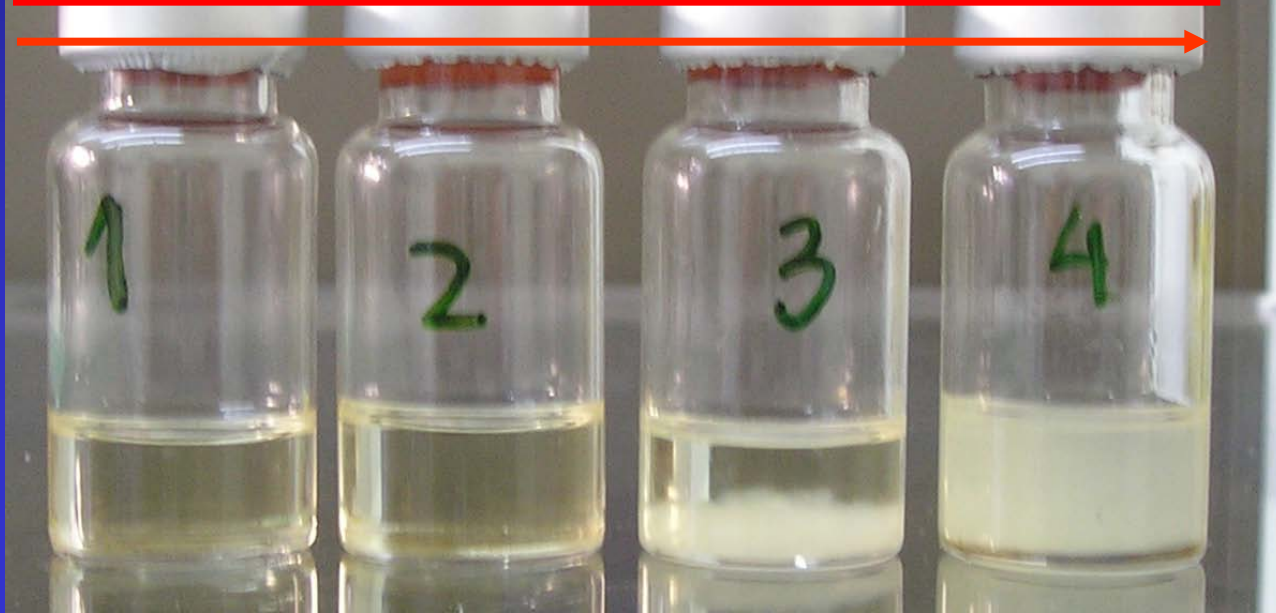
RECUPERACION DE METANOL LUEGO DE DECANTACION

Inconvenientes de proceso.....

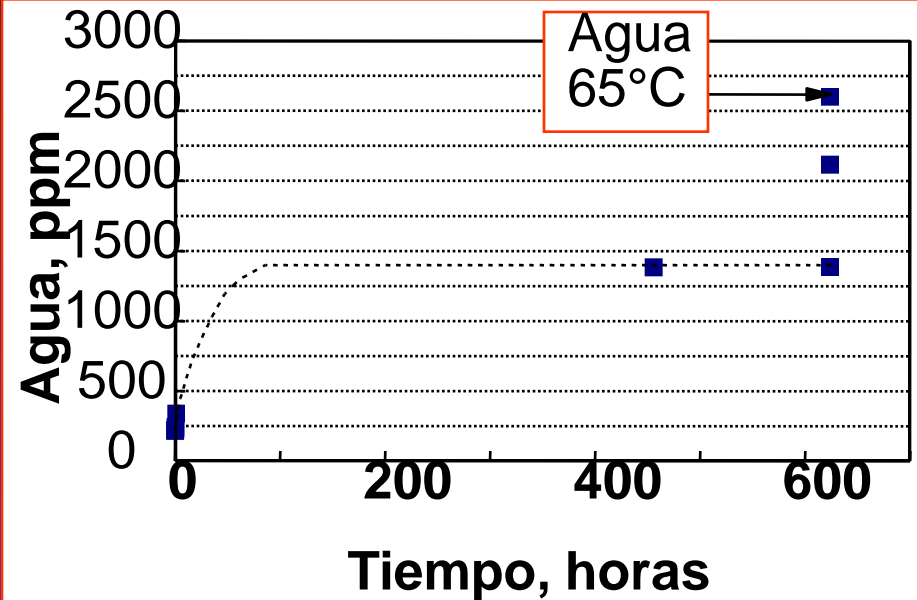
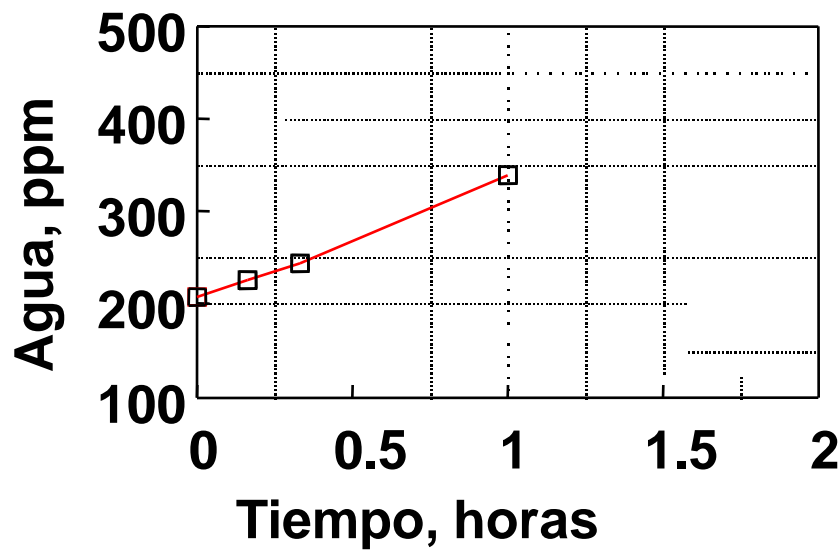


Formación de geles al eliminar metanol del biodiesel

Aumento en la cantidad de metanol extraída



Manipuleo de muestras: CONTENIDO DE AGUA



Muy rápida hidratación del biodiesel, satura a 1400 ppm aproximadamente a temperatura ambiente.

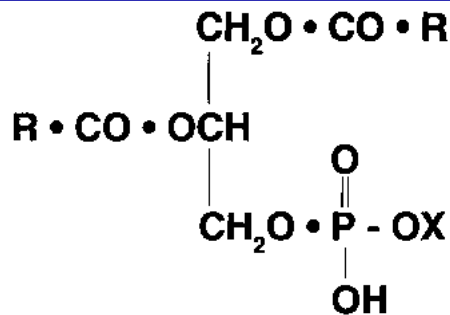
Las materias primas y el proceso...

Desarrollo de procesos para materias primas no convencionales: ALTA ACIDEZ

Residuos Desgomado Soja



SAGPyA



Fosfolípidos, donde X representa la colina, etanolamina, serina, inositol, glicerol

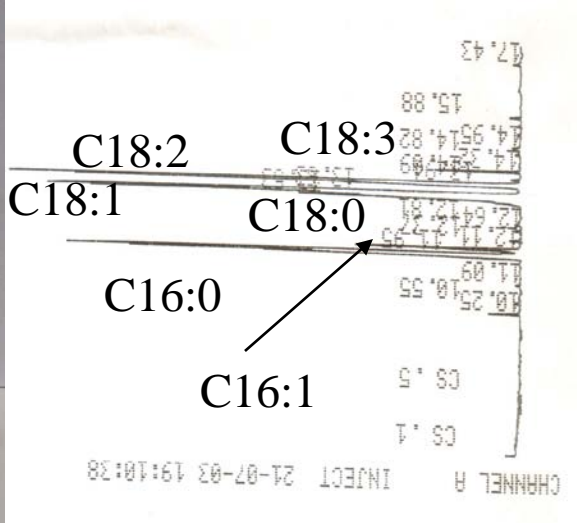
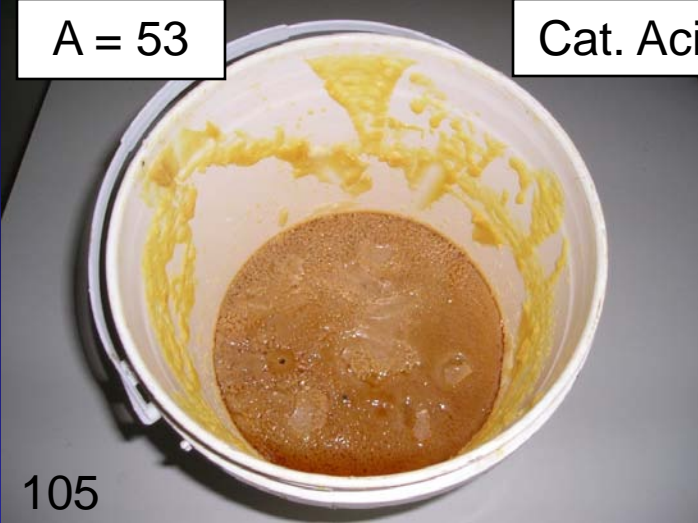
Separación de ácidos grasos libres de fosfolípidos: estrategia de separación



Ejemplos: Catálisis Ácida y Básica

A = 53

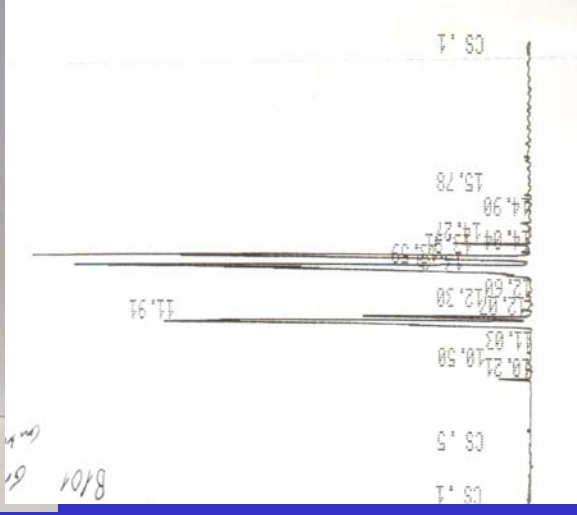
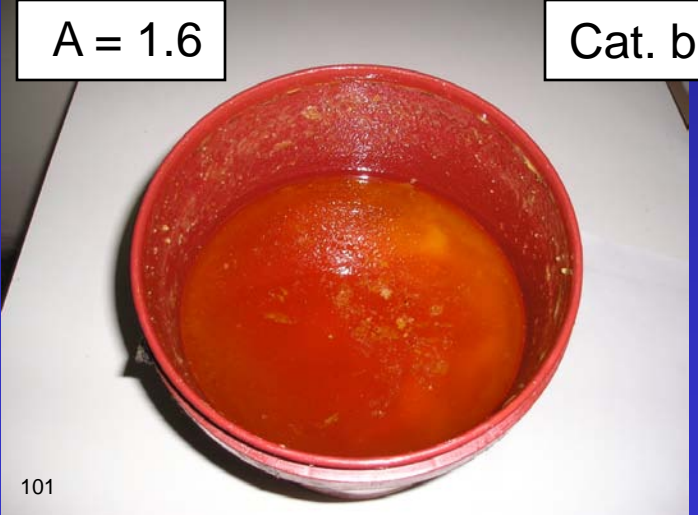
Cat. Ácida + básica



105

A = 1.6

Cat. básica



101

Ejemplos: desarrollo de procesos

Estabilidad de producto: Aceite crudo de Girasol

Bio 20% en Gasoil

Bio 20% en Gasoil
Filtrado en caliente

Bio 20% en Gasoil
Filtrado en frío



Desarrollo de procesos: Aceite de Tártago (Ricino)

Notar
Depósito



Tártago
349

Hueso
79

Cerdo
306

Soja
183

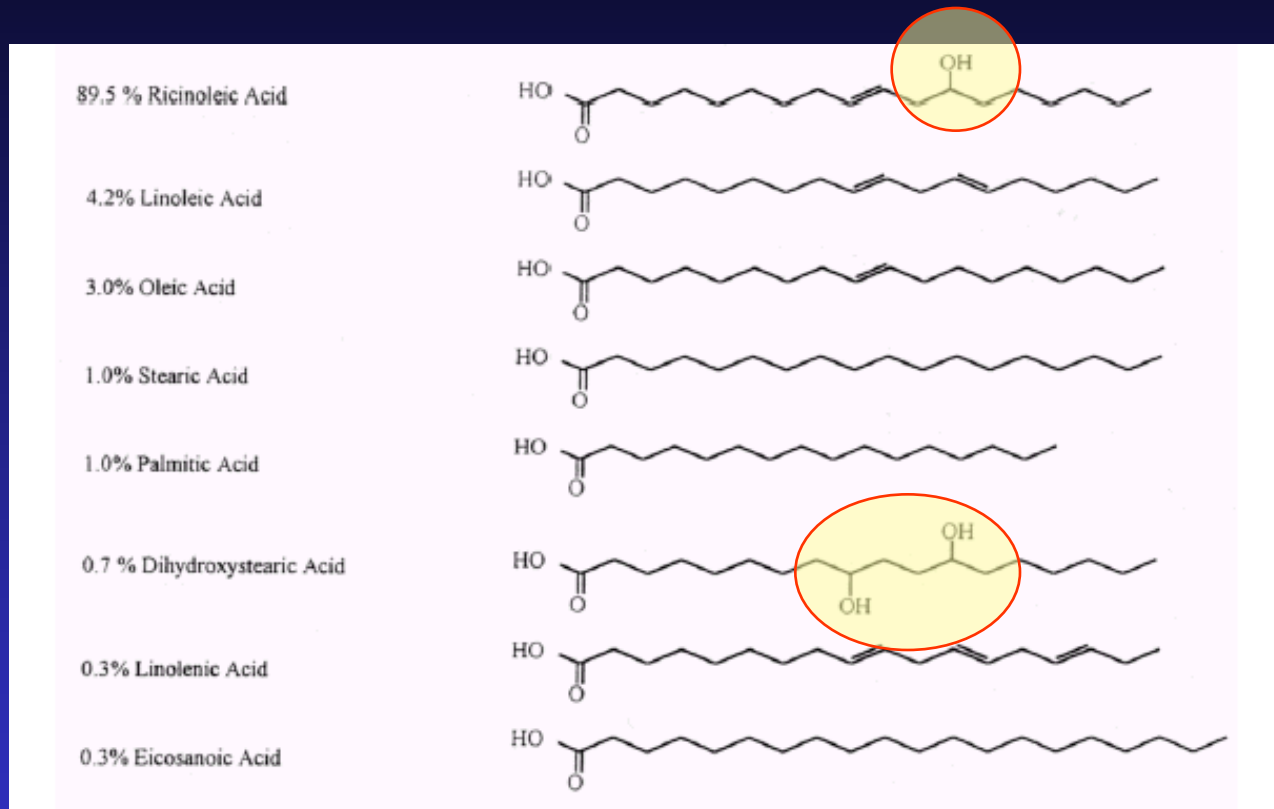
Desarrollo de procesos: Aceite de Tártago (Ricino)



Hexanos

**Aceite de
Tártago**

Desarrollo de procesos: Aceite de Tártago (Ricino)

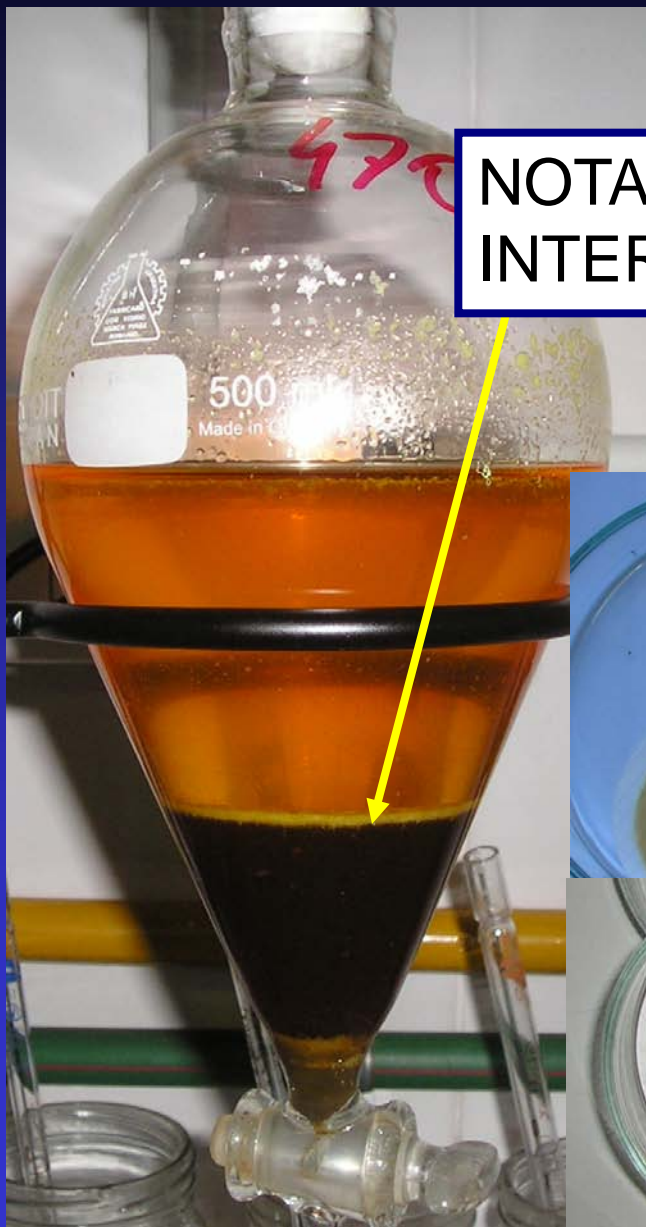


Alta Viscosidad

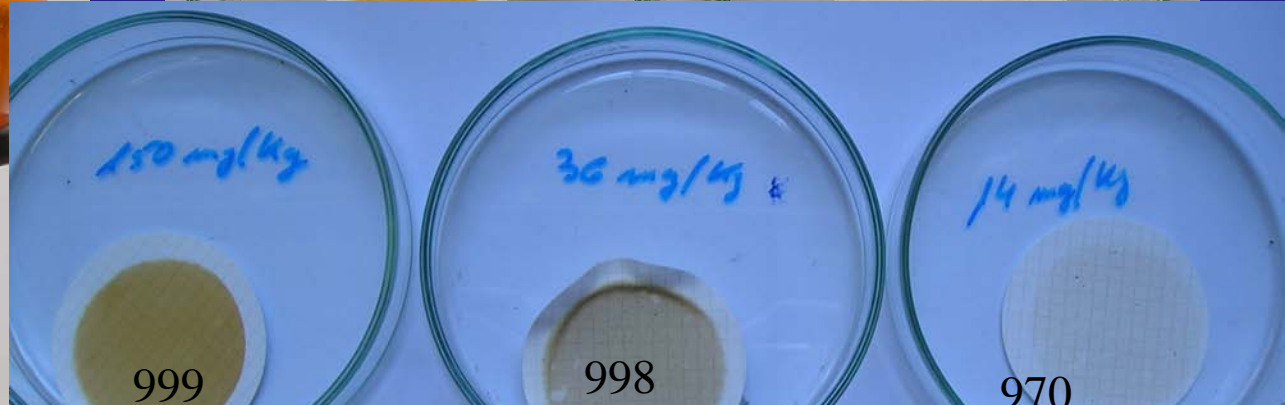


Solubilidad limitada en solventes alifáticos

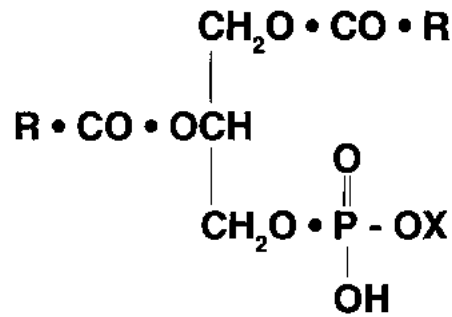
Aceite cruo de soja....



NOTAR
INTERFASE

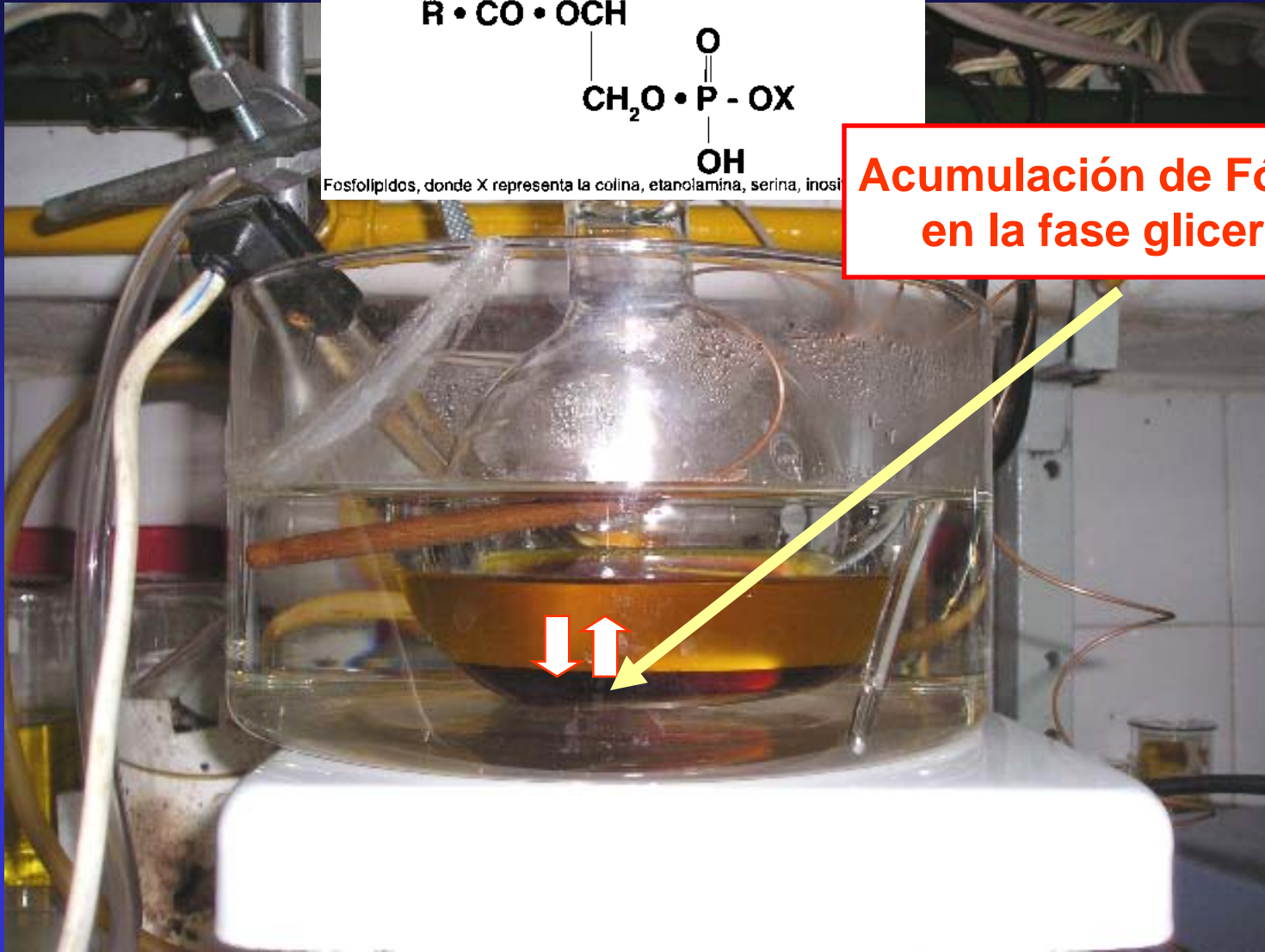


Aceite crudo Vs Aceite Refinado....



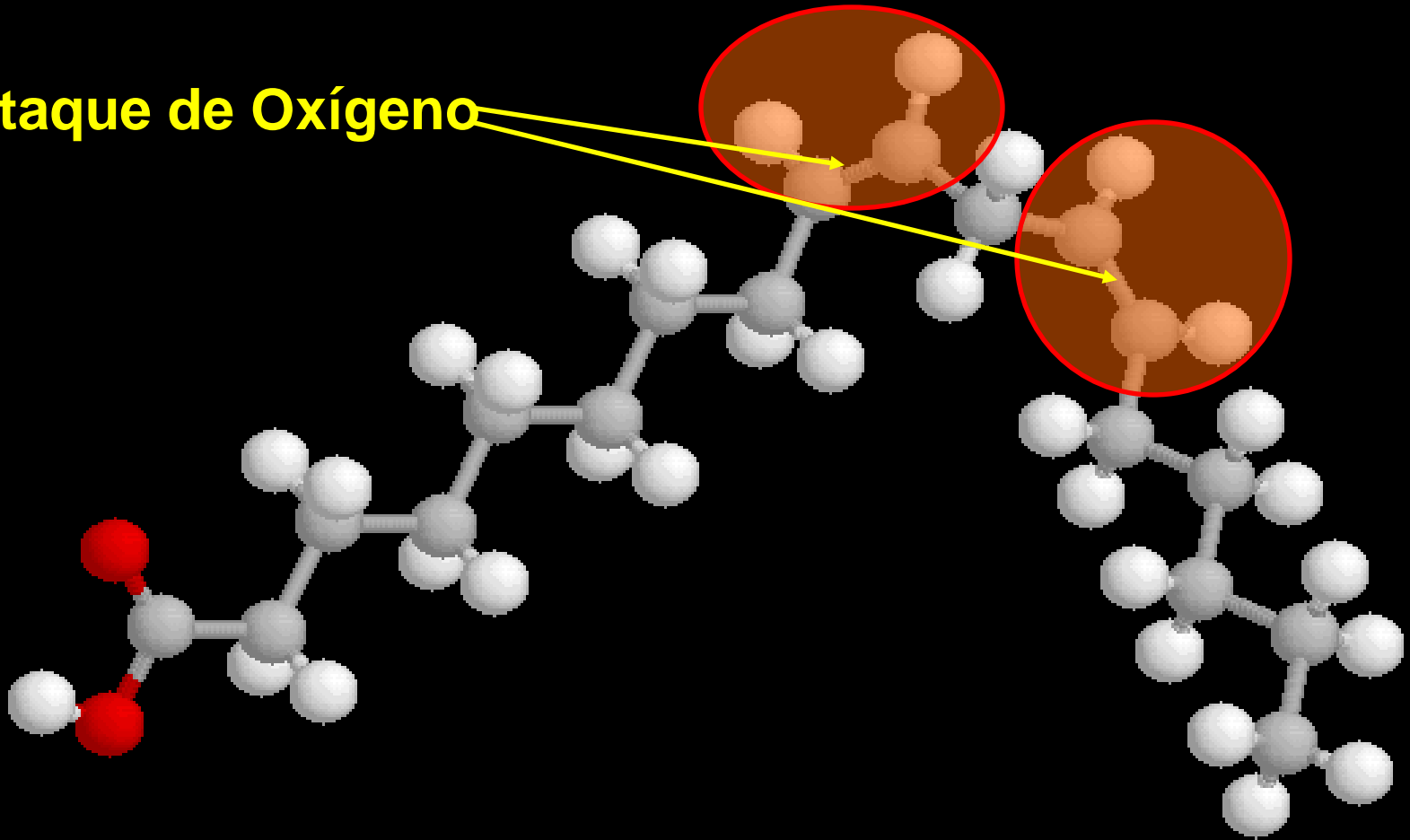
Fosfolípidos, donde X representa la colina, etanolamina, serina, inositol

**Acumulación de Fósforo
en la fase glicerina**



Estructura y Propiedades

Ataque de Oxígeno



Estructura y propiedades



Estructura y propiedades

Estabilidad a la Oxidación

A mayor nivel de insaturación mayor probabilidad de oxidación

Saturados (16:0 o 18:0): son estables.

Regla: por cada nivel de insaturación que crece (18:0 a 18:1 a 18:3) la estabilidad baja en un factor de 10 (18:3 es 100 veces mas inestable que el 18:0)

Algunas Muestras....

Grasa/Refinada
Recreo

Lino neutro
blanqueado

Pollo

Sebo/Industrial

Algodón

Colza

Maní

Girasol/Etanol

Hueso

Grasa/Leiner



Desgomado
soja

Desgomado
girasol

Ac. usado

Tung

Coco

Grasa
Cuero

Soja

Grasa
Acida

Algunas Muestras....

Grasa/Refinada
Recreo

Lino neutro
blanqueado

Pollo

Sebo/Industrial

Algodón

Colza

Maní

Girasol/Etanol

Hueso

Grasa/Leiner



MUCHAS GRACIAS



Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
Facultad de Ingeniería Química - UNL - CONICET
Santa Fe



Agradecimientos.....

