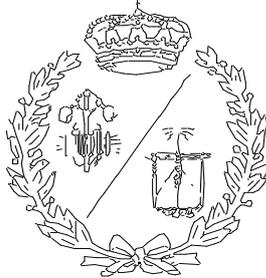


**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE
FABRICACIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE
ACEITE VEGETAL USADO**

**(SIMULATION OF A BIODIÉSEL
MANUFACTURING PROCESS FROM USED
VEGETABLE OIL)**

Para acceder al Título de

**GRADUADO EN INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

**Autor: Marina Pariente del Blanco
Diciembre-2024**

ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN	7
1.1 MARCO REGULADOR	7
1.2 usos del biodiésel y diferencias con el diésel convencional	11
1.2.1 Usos del biodiésel	11
1.2.2 Diferencias con el Diesel	12
1.3 MATERIAS PRIMAS	16
1.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL BIODIÉSEL	18
1.3.1 MICRO REACTOR	18
1.3.2 PIRÓLISIS	18
1.3.3 METANOL SUPER CRÍTICO	19
1.3.4 TRANSESTERIFICACIÓN	20
1.4 USOS DEL GLICEROL	22
2. OBJETIVO	23
3. METODOLOGÍA	24
3.1 MÉTODO Y COMPONENTES INTRODUCIDOS	26
3.2 ENTRADA DE MATERIA PRIMA	27
3.3 ACONDICIONAMIENTO DEL ACEITE	28
3.4 ESTERIFICACIÓN	28
3.5 TRANSESTERIFICACIÓN	30
3.6 PURIFICACIÓN	31
4. RESULTADOS	32
4.1 ESTERIFICACIÓN	32
4.2 TRANSESTERIFICACIÓN	33
4.3 PURIFICACIÓN	35
4.4 RESULTADOS GLOBALES Y DISCUSIÓN	38
5. CONCLUSIONES	40
6. REFERENCIAS	41

TÍTULO	SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE FABRICACIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE VEGETAL USADO		
AUTOR	Marina Pariente del Blanco		
DIRECTOR / PONENTE	Tamara Llano Astuy/Alberto Coz Fernández		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales	FECHA	13/12/2024

PLABRAS CLAVE

Biodiésel; Esterificación; Transesterificación; Aceite vegetal usado.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El uso del diésel como fuente de energía en el transporte, especialmente en la flota pesquera, presenta varias desventajas significativas tanto a nivel ambiental como económico. La combustión del diésel libera grandes cantidades de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, además de partículas sólidas. La producción del diésel es cada vez más insostenible desde el punto de vista económico debido a la escasez de reservas de petróleo, afectando principalmente al sector de transporte marítimo siendo el diésel su principal combustible. Como solución se plantea la producción de biodiésel, siendo más sostenible y ecológica, a partir de aceite vegetal usado recogido en Cantabria como alternativa para reducir los impactos negativos del uso del diésel en la flota pesquera, mejorando así la sostenibilidad energética y promoviendo un modelo de economía circular. En este trabajo se plantea la simulación de una planta de producción de biodiésel a partir de aceite vegetal usado. El método propuesto es el de transesterificación del aceite, donde los triglicéridos se convierten en los metilos correspondientes mediante una reacción con metanol en presencia de un catalizador. Previo a este proceso se realizará la esterificación que consiste en la reacción de los ácidos grasos libres con metanol en presencia de otro catalizador para eliminar los ácidos grasos libres, mejorar el rendimiento del proceso y evitar la formación de jabones. Todo este proceso se simulará utilizando en software Aspen Plus determinando los parámetros necesarios y las cantidades proporcionales de cada materia prima a introducir, también se determina la composición del aceite realizando una búsqueda bibliográfica previa.



RESULTADOS

Con un tamaño de planta de 140 kg/h de aceite vegetal usado obtenido con los datos de la cantidad de aceite recogido en Cantabria, dividiéndose en tres etapas, esterificación, transesterificación y purificación se obtienen varios resultados a analizar. De la esterificación se consiguen convertir el 97.99% de los ácidos grasos libres, en la transesterificación el 98.44% de los triglicéridos fueron transformados en metilos y en la purificación se logró reducir el contenido de metanol y glicerol cumpliendo parcialmente con las normas de calidad EN14214. Por otro lado, el rendimiento global del proceso es de un 99.99%, teniendo en cuenta la cantidad de aceite que entra a la planta y el biodiesel que se obtiene. Sin embargo, con los datos en kg/h obtenidos de triglicéridos (componente del biodiesel) el rendimiento sería de un 96.77%, ligeramente inferior al de otros métodos documentados.

CONCLUSIONES

Para este proyecto el mejor proceso teniendo en cuenta el aceite es el acondicionamiento, esterificación y transesterificación. Con un tamaño de planta de 140 kg/h de entrada de aceite se consigue un rendimiento de la planta del 96.77%, teniendo en cuenta la cantidad de metilos presentes en el biodiésel, lo que asegura la viabilidad de instalar una planta en Cantabria para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado. A pesar de las pequeñas desviaciones de algunas normas de calidad el proceso es eficiente y sostenible. El biodiésel obtenido cumple con la norma EN 14103 del contenido de ésteres y del éster de ácido linolénico.

BIBLIOGRAFÍA PRINCIPAL

- Medina Villadiego, M., Ospino Roa, Y., & Tejeda Benítez, L. *Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiésel*. 2015
- McCarthy, P., Rasul, M.G., & Moazzem, S. *Comparison of the performance and emissions of different biodiesel blends against petroleum diesel*. Queensland 4702: s.n., 2010.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Ottawa: Elsevier, 2003.

TITLE	SIMULATION OF A BIODIÉSEL MANUFACTURING PROCESS FROM USED VEGETABLE OIL		
AUTHOR	Marina Pariente del Blanco		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy/Alberto Coz Fernández		
ACADEMIC TITLE	<i>Degree in Industrial Engineering</i>	DATE	13/12/2024

KEYWORDS

Biodiesel; Esterification; Transesterification; Used vegetable oil.

SCOPE

The use of diesel as an energy source in transportation, particularly in the fishing fleet, presents several significant disadvantages both environmentally and economically. Diesel combustion releases large amounts of greenhouse gases such as carbon dioxide and nitrogen oxides, as well as solid particles. The production of diesel is becoming increasingly unsustainable from an economic perspective due to the depletion of oil reserves, which primarily affects the maritime transport sector where diesel is the main fuel. As a solution, the production of biodiesel from used vegetable oil collected in Cantabria is proposed as a more sustainable and eco-friendly alternative to mitigate the negative impacts of diesel use in the fishing fleet. This approach enhances energy sustainability and promotes a circular economy model. This work involves the simulation of a biodiesel production plant using waste vegetable oil. The proposed method is the transesterification of oil, where triglycerides are converted into their corresponding methyl esters through a reaction with methanol in the presence of a catalyst. Before this process, esterification will be carried out, which consists of the reaction of free fatty acids with methanol in the presence of another catalyst to eliminate the free fatty acids, improve process efficiency, and prevent soap formation. The entire process will be simulated using Aspen Plus software, determining the necessary parameters and the proportional quantities of each raw material to be introduced. Additionally, the oil composition will be determined based on a prior literature review.



RESULTS

With a plant capacity of 140 kg/h of used vegetable oil, based on data from the amount of oil collected in Cantabria, and divided into three stages—esterification, transesterification, and purification—several results are obtained for analysis. During esterification, 97.99% of the free fatty acids were successfully converted. In the transesterification stage, 98.44% of the triglycerides were transformed into methyl esters, and the purification stage reduced the methanol and glycerol content, partially meeting the EN14214 quality standards. On the other hand, the overall process yield is 99.99%, considering the amount of oil entering the plant and the biodiesel produced. However, based on the kg/h data obtained for triglycerides (the main component of biodiesel), the yield is 96.77%, which is slightly lower than that achieved by other documented methods.

CONCLUSIONS

For this project, the best process considering the oil is conditioning, esterification, and transesterification. With a plant capacity of 140 kg/h of oil input, a plant yield of 96.77% is achieved, based on the amount of methyl esters present in the biodiesel. This ensures the feasibility of installing a biodiesel production plant in Cantabria using waste vegetable oil. Despite minor deviations from some quality standards, the process is efficient and sustainable. The biodiesel produced complies with the EN 14103 standard for ester content and linolenic acid ester.

REFERENCES

- Medina Villadiego, M., Ospino Roa, Y., & Tejeda Benítez, L. *Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiésel*. 2015
- McCarthy, P., Rasul, M.G., & Moazzem, S. *Comparison of the performance and emissions of different biodiesel blends against petroleum diesel*. Queensland 4702: s.n., 2010.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Ottawa: Elsevier, 2003.

1.INTRODUCCIÓN

1.1 MARCO REGULADOR

En España el marco de la política energética y climática está definida por la Unión Europea que se basa en el Acuerdo de París en 2015 que se llevó a cabo para ofrecer una respuesta global y coordinada al desafío de la crisis climática. La Unión Europea corroboró este acuerdo en octubre del 2016, por lo que España lo llevó a cabo en 2017 con lo que se dispone de un compromiso renovado con las políticas energéticas y de cambio climático. A nivel europeo se está llevando a cabo unas inversiones para facilitar la transición energética con unos objetivos fijados para 2030 (Consejo de Ministros, 2020):

- 40 % de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) respecto al año 1990.
- 32 % de renovables sobre el consumo total de energía final bruta.
- 32,5 % de mejora de la eficiencia energética.
- 15 % interconexión eléctrica de los Estados miembros.

Por otra parte, a nivel nacional las medidas contempladas en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC), en base a un estudio, alcanzarán los siguientes resultados para el 2030 (Consejo de Ministros, 2020):

- 23 % de reducción de emisiones de GEI respecto a 1990.
- 42 % de renovables sobre el uso final de la energía.
- 39,5 % de mejora de la eficiencia energética.
- 74 % de energía renovable en la generación eléctrica.

Si se observa la tendencia ascendente de la contribución de las energías renovables sobre el consumo final de energía a nivel nacional (véase Figura 1), dicha aportación sigue una tendencia ascendente, asegurando el cumplimiento de los objetivos marcados en el PNIEC y en la eurozona, llegando, según las estimaciones hasta el 45 % para el 2030.

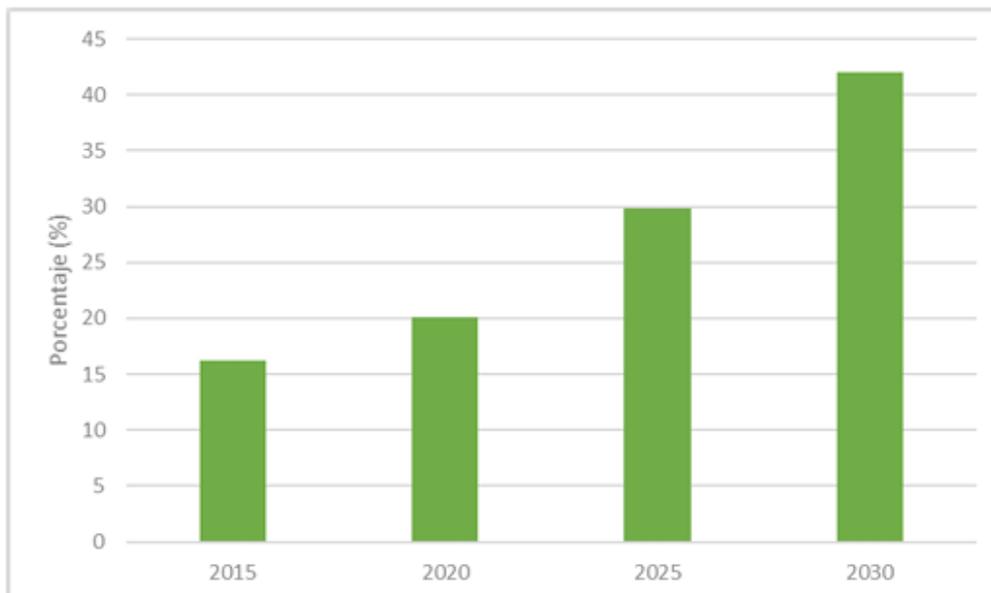


FIGURA 1 APORTACIÓN DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES SOBRE EL CONSUMO FINAL DE ENERGÍA CON EL CONJUNTO DE MEDIDAS PREVISTAS (MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO, 2019)

Uno de los propósitos que tiene España para el 2050 es ser un país neutro en carbono, reduciendo a cero las emisiones netas de GEI para ello se ha establecido el objetivo de mitigar, al menos, el 90 % de las emisiones brutas totales de GEI en comparación con el año de referencia 1990.

El sector del transporte, junto con el sector de generación de energía eléctrica es uno de los que más emisiones de GEI generan, siendo el mayoritario en todos los años mostrados en la tabla 1, por lo que a su vez debe ser al que más atención se le preste a la hora de reducir el consumo. Debido a esto, se han establecido una serie de prioridades y objetivos específicos para el sector transporte que consisten en promover un cambio de modelo en el sistema mediante el desarrollo de biocarburantes avanzados, la producción de hidrógeno verde y de baterías para movilidad y estacionarias. Con estas medidas, se estima que el 35 % de los pasajeros-kilómetro que se realizan en la actualidad se desplazarán hacia modos de emisores cero en el año 2030. Asimismo, aumentará el número de vehículos eléctricos y vehículos con biocarburantes avanzados (Consejo de Ministros, 2020).

TABLA 1 EVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES (MILES DE TONELADAS DE CO₂ EQUIVALENTE) (MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO, 2019)

Años	1990	2005	2015	2020*	2025*	2030*
Transporte	59.199	102.310	83.197	87.058	77.651	59.875
Generación de energía eléctrica	65.864	112.623	74.051	56.622	26.497	20.603
Sector industrial (combustión)	45.099	68.598	40.462	37.736	33.293	30.462
Sector industrial (emisiones de procesos)	28.559	31.992	21.036	21.147	20.656	20.017
Sectores residencial, comercial e institucional	17.571	31.124	28.135	28.464	23.764	18.397
Ganadería	21.885	25.726	22.854	23.247	21.216	19.184
Cultivos	12.275	10.868	11.679	11.382	11.089	10.797
Residuos	9.825	13.389	14.375	13.657	11.932	9.718
Industria del refino	10.878	13.078	11.560	12.330	11.969	11.190
Otras industrias energéticas	2.161	1.020	782	825	760	760
Otros sectores	9.082	11.729	11.991	12.552	11.805	11.120
Emisiones fugitivas	3.837	3.386	4.455	4.789	4.604	4.362
Uso de productos	1.358	1.762	1.146	1.236	1.288	1.320
Gases fluorados	64	11.465	10.086	8.267	6.152	4.037
Total	287.656	439.070	335.809	319.312	262.675	221.844

Los biocarburantes son combustibles, tanto en estado líquido como gas, para el transporte fabricados a partir de biomasa. Los principales son el bioetanol, alcohol etílico a partir de productos agrícolas o de origen vegetal, el biodiésel, éster metílico producido a partir de grasas de origen vegetal o animal y el hidrobiodiésel (HVO), resultado del tratamiento de aceites vegetales o grasas animales con hidrógeno, y el biometano, procedente de la digestión anaerobia de biomasa.

En la tabla 2 se describen las densidades en kilos por litro y el contenido energético en toneladas equivalente de petróleo de diferentes biocarburantes, gasolina y diésel. Siendo las densidades de sendos combustibles (diésel y biodiésel) similares, el contenido energético del diésel en cambio es ligeramente superior.

TABLA 2 CONTENIDO ENERGÉTICO DE LOS BIOCABURANTES (IDAE, 2023)

COMBUSTIBLE	CONTENIDO ENERGÉTICO POR VOLUMEN (tep/m ³)	DENSIDAD (kg/l)
Bioetanol	0,5016	0,7778
Bio-ETBE	0,6449	0,75
Biometanol	0,3822	0,8
Bio-MTBE	0,6210	0,7429
Bio-DME	0,4538	0,6786
Bio-TAEE	0,6927	0,7632
Biobutanol	0,6449	0,8182
Biodiésel	0,7882	0,8919
Gasóleo de Fischer-Tropsch	0,8121	0,7727
Aceite vegetal tratado con hidrógeno	0,8121	0,7727
Aceite vegetal puro	0,8121	0,9189
Gasolina	0,7643	0,7442
Diésel	0,8598	0,8372

Las emisiones de GEI se ven reducidas al utilizar estos carburantes cuyos porcentajes se ven afectados por la materia prima utilizada para la producción y del proceso utilizado.

En el caso del etanol de trigo, usando gas natural como combustible en una caldera convencional el porcentaje de reducción está entre 45 % y 34 %, sin embargo, cuando se produce en instalaciones de cogeneración están entre 53 % y 47 % y cuando se usa la paja como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración un 69 % (IDAE, 2023).

1.2 USOS DEL BIODIÉSEL Y DIFERENCIAS CON EL DIÉSEL CONVENCIONAL

El biodiésel, comúnmente conocido como *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME), se consigue mediante la reacción en presencia de un catalizador de los ácidos grasos del aceite que reaccionan con el metanol. Es la alternativa renovable al diésel ya que este se produce a partir de petróleo, recurso que cada vez es más escaso. La escasez de la materia prima del diésel no es la única razón por la que se están buscando otras alternativas a este combustible, la disminución del impacto ambiental del biodiésel es un factor a tener en cuenta. Se han realizado pruebas comparativas en las que se demuestra que el biodiésel presenta una considerable reducción en su nivel de contaminación, disminuyen las emisiones de azufre en un 20 %, un 10 % de monóxido de carbono, 14 % de hidrocarburos y 26 % de partículas sólidas (Piloto Rodríguez, 2010).

1.2.1 USOS DEL BIODIÉSEL

Al tener unas características similares, los usos más comunes del biodiésel son los mismos que los del diésel convencional, pudiéndose usar como combustible para cualquier transporte que utilice un motor diésel, tanto terrestre como marítimo y para generar energía.

En el caso de generación de energía, el diésel se puede dar uso en las plantas de generación de potencia en las que mediante un motor diésel de dos tiempos se obtienen rendimientos del casi 60 %, estas plantas suelen ser utilizadas en zonas alejadas para poder abastecerlas o como un apoyo en situaciones de emergencia (Chamorro, 2000).

Como se ha explicado previamente estas plantas están capacitadas para trabajar con biodiésel, sin embargo, los rendimientos se reducirían en un 3 %, muy poco teniendo en cuenta todas las ventajas a nivel ambiental que presenta esta alternativa al diésel convencional (Sentanuhady, Hasan, & Muflikhun, 2022).

El combustible de preferencia en el transporte marítimo es el diésel, ya que comparado con la gasolina es mucho más eficiente. Las emisiones producidas a consecuencia del motor diésel de las embarcaciones son una de las mayores causas del empeoramiento

de la calidad del aire en el mar. Debido a esta gran emisión de gases el biodiésel es la mejor alternativa para abastecer al transporte marítimo, teniendo en cuenta que no se precisa de cambio en los motores de los barcos ya que se hace el mismo proceso de combustión.

Actualmente, Cantabria cuenta con una flota pesquera de 128 embarcaciones cuyos consumos de carburante al año son para los arrastreros (faenan en las aguas más profundas) de 400 toneladas, para los cerqueros entre 100 y 200 toneladas y para la flota de artes fijas de la región de 10 a 15 toneladas (Europa Press, 2022).

1.2.2 DIFERENCIAS CON EL DIESEL

A parte de lo descrito, el biodiésel se puede diferenciar del diésel convencional en varios aspectos, su origen y composición, el impacto ambiental, y en el funcionamiento de los motores con ambos combustibles.

En lo que respecta al origen, el diésel viene del petróleo, compuesto no renovable y el biodiésel a partir de aceites vegetales, tanto usados como no, grasa animal y aceite no comestible, de los que se dispone de gran cantidad. La composición, sin embargo, no tiene unos valores determinados, en el caso del biodiésel dependiendo de la materia prima de la que se obtenga varían los siguientes datos que muestra la Tabla 3 (Lin et al., 2011).

Respecto al impacto medio ambiental, también depende de diferentes factores como el porcentaje de mezcla y la materia prima con la que se fabrica el biodiésel tal y como se muestra en la figura 2. Se puede hacer una comparación entre el diésel y diferentes mezclas de biodiésel, siendo las utilizadas B5, B20, B50, B100 que indica que el 5%, 20%, 50% y 100% de las mezclas, respectivamente, es biodiésel. Con cada combustible se miden los niveles de emisión, en este caso NO_x, CO, HC y CO₂ (McCarthy, Rasul, & Moazzem, 2010).

TABLA 3 ALGUNAS PROPIEDADES DEL DIÉSEL Y BIODIÉSEL OBTENIDO A PARTIR DE DIFERENTES MATERIAS PRIMAS (LIN ET AL., 2011)

COMBUSTIBLE	VISCOSIDAD (MM ² /S)	DENSIDAD (G/CM ³)	NÚMERO DE CETATE	PUNTO DE INFLAMABILIDAD (°C)	PUNTO DE NUBE (°C)	PUNTO DE FLUIDEZ (°C)
Diesel	2.0-4.5	0.82-0.86	51.0	55	-18	-25
Aceite de soja	4.08	0.884	50.9	131	-0.5	-4
Aceite de colza	4.83	0.882	52.9	155	-4	-10.8
Aceite de palma	4.71	0.864	57.3	135	16	12
Aceite de girasol	4.6	0.88	49	183	1	-7
Aceite de jatrofa	4.4	0.875	57.1	163	4	-
Aceite de sebo	5	0.877	58.8	150	12	9
Aceite de pasta de jabón	4.3	0.885	51.3	169	6	-

En la figura 2 a) se muestra la diferencia de emisiones de NO_x entre el diésel y las diferentes mezclas de dos biodiésel que se diferencian en la materia prima, el etiquetado como 'biodiésel A' consiste en un 80 % de sebo (de vaca, cerdo y oveja) y un 20 % de éster metílico de aceite de canola y el 'biodiésel B' está constituido por un 70 % de sebo de pollo y un 30 % de éster metílico de aceite de cocina usado. A medida que se aumenta el porcentaje de biodiésel en la mezcla, las emisiones del biodiésel A se mantienen (figuras 2c y 2d) e incluso disminuyen, mientras que con el tipo B sucede lo contrario en todos los casos excepto en las emisiones de CO₂ que sí aumentan a medida que se aumenta la proporción de biodiésel en la mezcla, sin embargo estas diferencias se pueden considerar como insignificantes ya que las emisiones de CO₂ no están reguladas.

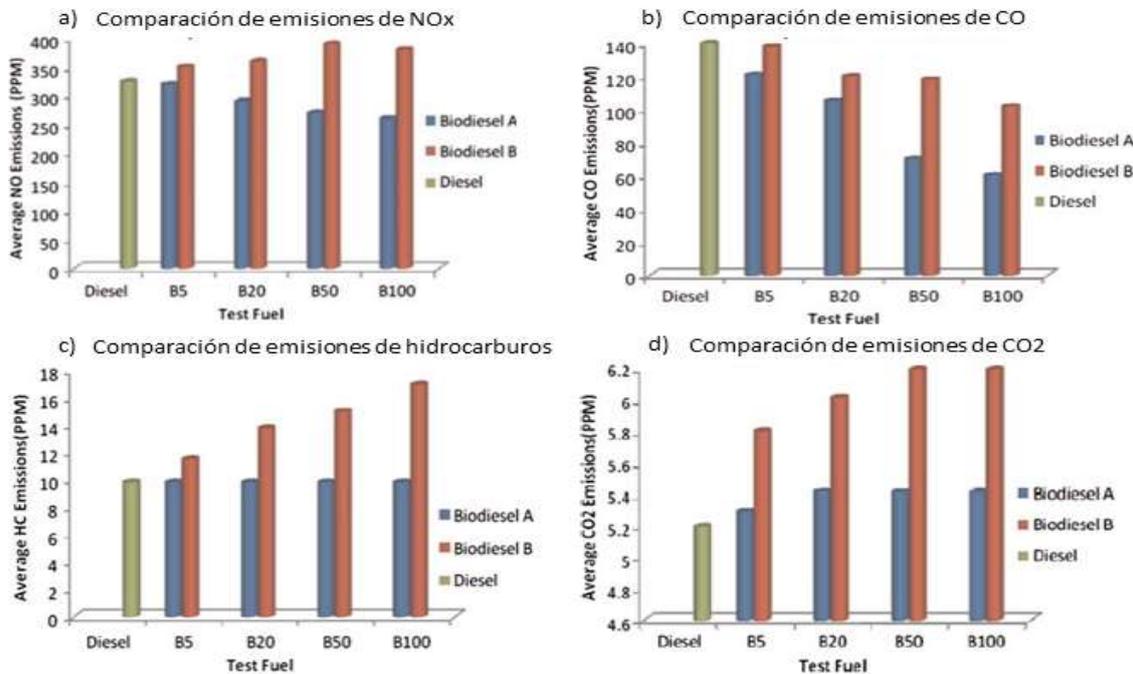


FIGURA 2 COMPARACIÓN DE LAS EMISIONES (MCCARTHY, RASUL, & MOAZZEM, 2010)

Si se observan las emisiones de CO, figura 2 b), ambas mezclas al incrementar el porcentaje de biodiésel reducen las emisiones, en el caso del biodiésel tipo A, se reducen aproximadamente un 55 % y en el biodiésel tipo B, un 30 %.

Continuando con las emisiones de hidrocarburos, figura 2 c), las emisiones del biodiésel-A no depende de la composición del mismo y son similares a las del diésel convencional. Sin embargo, las del biodiésel-B aumentan mientras lo hace el contenido de biodiésel en la mezcla. Por último, tal y como puede verse en la figura 2 d), las emisiones de CO₂ en el biodiésel-A son prácticamente constantes y ligeramente mayores que las del diésel y en el biodiésel-B se disparan estas emisiones.

En cuanto a los motores, no existe diferencia en el diseño. Los motores de diésel pueden ser usados tanto con biodiésel (B100), haciendo unas pequeñas modificaciones, como con mezclas de ambos (B20 y B30). Estas modificaciones a realizar serían en las juntas y mangueras debido a que el biodiesel puro puede ser más agresivo con los materiales de goma, además de que el biodiesel tiene tendencia

a gelificarse en climas fríos por lo que puede requerir calefacción o aditivos (Amarís, Manrique, & Jaramillo, 2015).

El uso del biodiésel en los motores de compresión produce una disminución de la potencia hasta un 15 % y un aumento de su consumo, ya que el biodiésel tiene menor poder energético. No obstante, cuando se usan mezclas inferiores al 20 % (B20) estas pérdidas disminuyen considerablemente y por lo tanto el motor funciona de un modo muy similar al del diésel.

Una de las ventajas del uso de biodiésel en los motores, tal y como puede verse en la tabla 4, es su alto valor de lubricidad, lo que reduce las partículas de metal y carbón que pasa al aceite por los anillos prolongando la durabilidad del motor. Por último, en los vehículos más antiguos el biodiésel suele ablandar algunos elastómeros y componentes de caucho ubicados en las mangueras o sistemas de sellado en las bombas de combustible. Para los motores actuales este problema está resuelto, se usan componentes sintéticos.

TABLA 4 BIODIÉSEL COMPARADO CON DIÉSEL FÓSIL (AMARÍS, MANRIQUE, & JARAMILLO, 2015)

PARÁMETRO A COMPARAR	COMPORTAMIENTO
Beneficio de emisiones	Reduce partículas en suspensión, monóxido de carbono e hidrocarburos totales
Conversión del motor	No necesaria
Ajuste y regulación del motor	No necesaria
Torque	Similar
Potencia	Similar
Lubricidad	Mayor
Respuesta del motor en condiciones invernales	Similar
Seguridad	Sin peligro de explosión por emanaciones
Punto de ignición	Mayor
Almacenaje	Similar
Emanaciones	Menos agresivas

1.3 MATERIAS PRIMAS

El biodiésel puede ser obtenido a partir de varias materias primas como aceites vegetales comestibles: aceite de soja, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de coco o aceite de maíz, entre otros, además de aceites vegetales no comestibles: alga, semillas de algodón, semilla de caucho, linaza..., aceite reciclado y usado y grasa animal. Todas estas materias primas pueden ser transformadas en biodiésel mediante los métodos explicados en el siguiente apartado (Mohd Noor, Noor, & Mamat, 2018).

Para este trabajo se escogió aceite vegetal usado como materia prima para producir biodiésel, a partir de un tratamiento previo denominado esterificación y del proceso de transesterificación (véase apartado 1.3).

Primero, por motivos de escalado y para el dimensionamiento de una planta de biodiésel simulada en Aspen Plus capaz de transformar el aceite usado recogido en la región, se obtuvieron los datos de la cantidad de aceite vegetal recogido de la comunidad autónoma de Cantabria, se tuvieron en cuenta los datos históricos de los últimos 3 años proporcionados por la Dirección General de Medio Ambiente y Cambio Climático (véase figura 3).

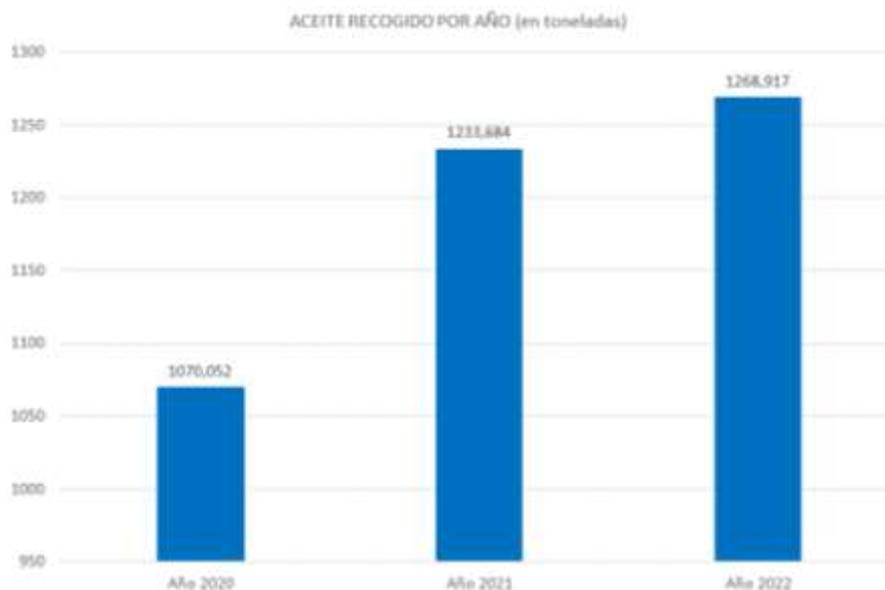


FIGURA 3 DATOS EXACTOS DE LA RECOGIDA DE ACEITE EN LOS AÑOS 2020,2021 Y 2022.

Las figuras 3 y 4 muestran los datos exactos recogidos en Cantabria en los últimos años.

Se tomó como valor de referencia, para establecer la capacidad de la planta, el valor promedio de los últimos tres años de los que se tienen datos (2020, 2021 y 2022), resultando en un caudal másico de la corriente de entrada de aceite vegetal de $1190,88 \pm 106,12$ t/año. Con estos datos lo que se quiere obtener es el tamaño de la planta que se podría construir en Cantabria. Teniendo en cuenta que la planta opera los 365 días del año y las 24 horas día, el flujo de la corriente de entrada será de 140 kg/h.

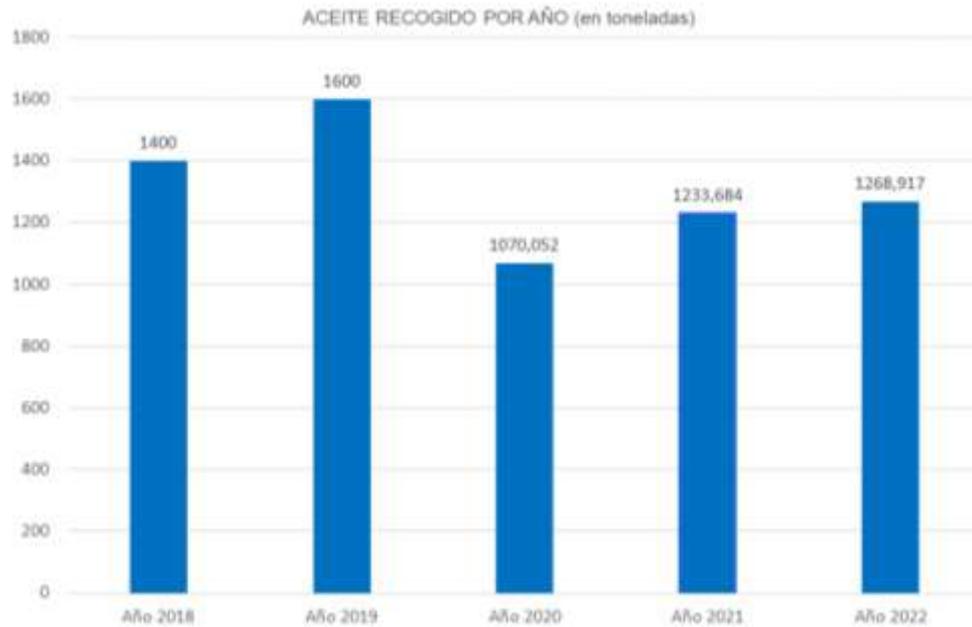


FIGURA 4 DATOS APROXIMADOS DE LA RECOGIDA DE ACEITE ENTRE 2018 Y 2022.

Por otro lado, se disponen los datos aproximados de los años 2018 y 2019, figura 4. En este caso realizando los mismos cálculos de antes serían unos 150 kg/h de aceite vegetal recogido en Cantabria.

En España solo es recogido por los gestores de residuos el 10 % del aceite de origen domiciliario, aun así, la cantidad obtenida es de unos 150 millones de litros de aceite vegetal usado. Con este dato se podría hacer una planta con un tamaño de $17.123 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

1.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DEL BIODIÉSEL

Aunque en la actualidad existen muchos métodos para producir biodiésel, tanto mecánicos como químicos, los más usados son micro emulsión, pirólisis, tratamiento con metanol supercrítico y transesterificación (Lin et al., 2011).

1.3.1 MICRO REACTOR

Uno de los métodos más novedosos de fabricación de biodiésel es a partir de una micro emulsión con el uso de un micro reactor tubular. Como se ve en la figura 5, consiste en un tubo de acero inoxidable de pequeño diámetro y gran longitud al que llegan mediante dos bombas aceite y metóxido de sodio cuya relación es de 4:1 v/v aceite-metóxido.

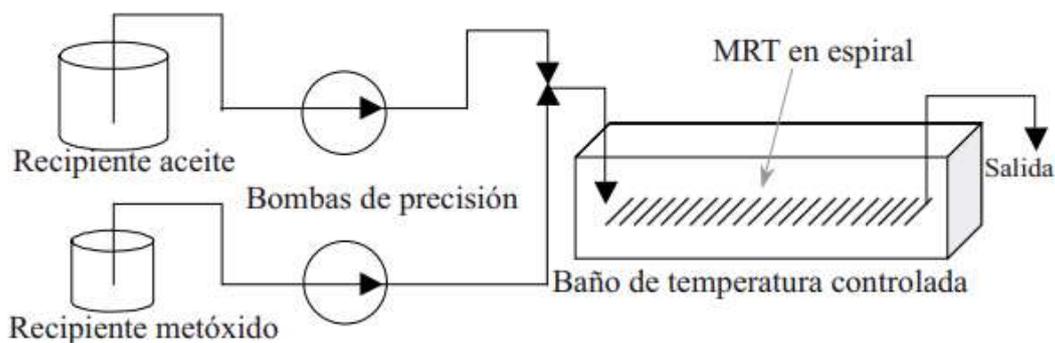


FIGURA 5 MICRO-REACTOR TUBULAR

Este micro reactor tubular está sumergido en agua con un 30% de etilenglicol, para controlar la temperatura. Cuando los flujos y temperaturas son los deseados se recoge el producto por el final del tubo (López-Guajardo et al., 2011).

1.3.2 PIRÓLISIS

En la figura 6 se muestra el proceso de pirólisis en la fabricación de biodiésel. Se trata de un proceso de descomposición térmica del aceite vegetal o grasa animal que llega hasta temperaturas de 500 °C en ausencia de oxígeno, se puede realizar en muchos reactores como hornos, reactores de lecho fijo o reactores de tubo rotatorio.

Es un método en el que se reducen las emisiones si se compara con otros procesos de fabricación. Asimismo, si se compara con otros, es sencillo de llevar a cabo. Hay evidencias en bibliografía que demuestran que la pirólisis de triglicéridos es idónea para los motores diésel (Mohd Noor, Noor, & Mamat, 2018).

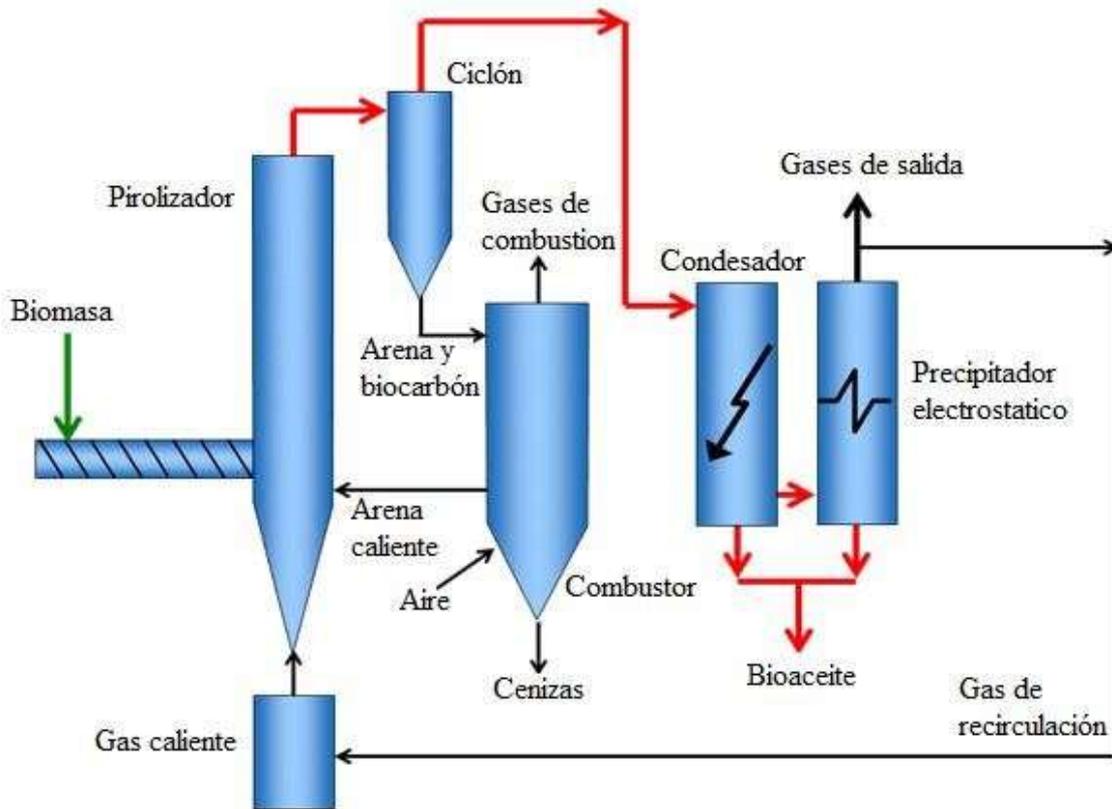


FIGURA 6 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL.

1.3.3 METANOL SUPER CRÍTICO

El método supercrítico metanol es un proceso no catalítico, no precisa de un catalizador, y consiste en llevar al metanol a un estado supercrítico de temperatura y presión en el que actúa como un buen reactivo para la transesterificación haciendo el proceso más rápido. Este método además tiene una alta difusividad ya que el metanol crítico tiene propiedades intermedias entre líquido y gas, permitiendo una mayor solubilidad de los triglicéridos y facilitando la mezcla con los aceites (Manuale, 2011).

1.3.4 TRANSESTERIFICACIÓN

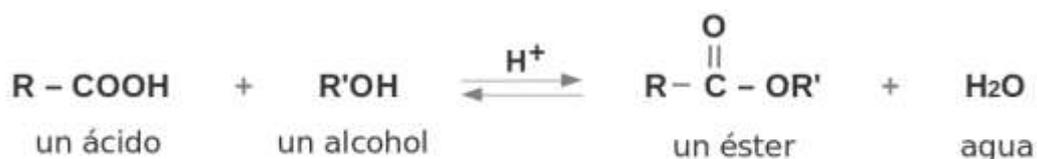
Químicamente, el biodiésel está formado por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos que son producidos mediante la transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales con alcohol en la presencia de un catalizador alcalino, el subproducto obtenido de este proceso es el glicerol.

También se puede obtener biodiésel a partir de la esterificación del aceite si tiene alto contenido en ácidos grasos libres, en este caso el subproducto resultante es el agua. Los ácidos grasos libres presentes en el aceite suelen producirse por la hidrólisis de los triglicéridos que resulta de las altas temperaturas en presencia de agua, lo que ocurre cuando se cocinan alimentos. También hay que tener en cuenta que este proceso es mucho más largo que la transesterificación, requiere una mayor temperatura, mayor ratio molar metanol/aceite y serios problemas medioambientales y corrosivos (Gaurav, Ng, & Rempel, 2016).

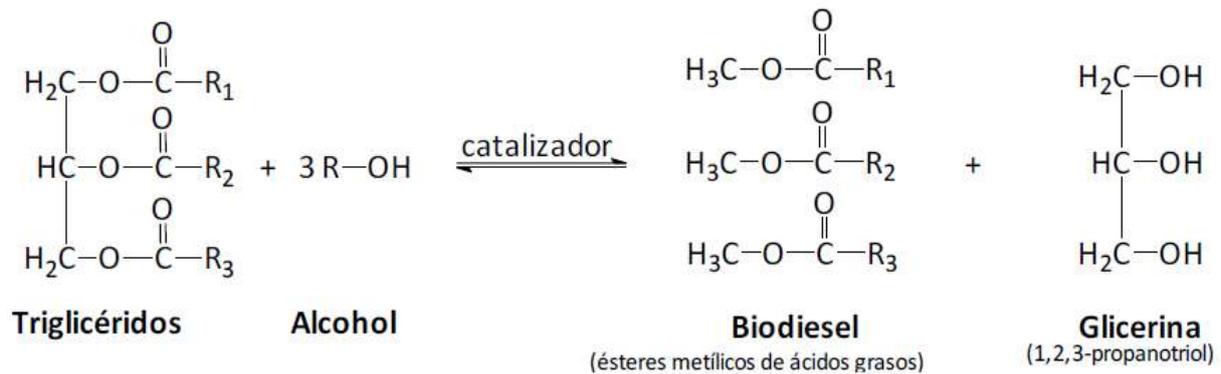
En este proyecto se van a combinar ambos procesos primero se realiza una esterificación o transesterificación ácida y posteriormente una transesterificación alcalina para terminar de formar el biodiésel.

En este caso fue necesario simular la etapa de esterificación porque el aceite vegetal usado dispone de un 20 % de ácidos grasos libres se hace una previa esterificación, que consiste en una serie de reacciones en las que cada mol de ácidos grasos libres reacciona con un mol de metanol en presencia de un catalizador básico (en este caso se utilizó KOH), para dar como producto un mol del metilo correspondiente al ácido graso libre y otro de agua.

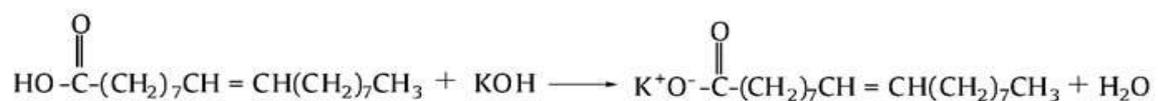
La reacción general, describe la “R” como la cadena que primero está formando un mol de ácido graso libre y posteriormente el éster correspondiente. La “R” sería la cadena del alcohol seleccionado, en este caso metanol.



Posteriormente se realiza el proceso de transesterificación, en el que se usa un catalizador alcalino. Se trata de una serie de reacciones en las que un mol de cada uno de los triglicéridos presentes en el aceite reacciona con tres moles de alcohol, metanol, en la presencia de un catalizador básico, NaOH, para formar tres moles de los metilos correspondientes y uno de glicerina. Es un proceso reversible por lo que en metanol tiene que estar en exceso para que el proceso se desplace a la derecha.



Cabe destacar que en el proceso de transesterificación alcalina si el aceite utilizado tiene alto contenido en ácidos grasos libres pueden formarse jabones, como se indica más abajo, siendo perjudicial porque desactiva el catalizador que acelera el proceso. Además, la excesiva formación de este subproducto puede reducir el rendimiento del biodiésel e impedir el proceso de purificación del biodiésel (Lam, Lee, & Mohamed, 2010).



1.4 USOS DEL GLICEROL

El glicerol, componente orgánico cuya fórmula es $C_3H_6O_3$, se obtiene como subproducto en el proceso de fabricación del biodiésel, siendo un componente altamente utilizado en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria. El glicerol crudo es el subproducto de la reacción de transesterificación y contiene muchas impurezas como catalizador, exceso de metanol y ácidos grasos libres que son difíciles de diferenciar del glicerol por sus similares características. El glicerol crudo obtenido de la transesterificación tiene un porcentaje entre el 60 % y 70 % en masa de glicerol (Tan, Abdul Aziz, & Aroua, 2013).

Para conseguir el glicerol de calidad eliminando agua y metanol, se utiliza principalmente la destilación, a causa de las diferencias del punto de ebullición de estos compuestos entre sí. Dado a que la producción del biodiésel está aumentando, también lo hace la del glicerol lo que genera una sobreoferta en el mercado, lo que hace necesario explorar nuevos mercados, convirtiéndolo en glicerol con un valor añadido como:

- 1, 3-propanodiol: compuesto orgánico simple con gran variedad de aplicaciones en la producción de polímeros, cosméticos, alimentos y medicamentos. Tiene unos costes de producción elevados por lo que el glicerol ha pasado a ser una materia prima llamativa para su producción por su bajo coste y gran cantidad, produciéndose mediante reacciones como la fermentación.
- Acroleína: es el aldehído insaturado más simple, es utilizado como intermediario en la síntesis de ácido acrílico y sus ésteres como slimicida en la fabricación de papel y microbicida en pozos de petróleo. Es producida a partir del glicerol mediante la deshidratación en presencia de un catalizador.
- Hidrógeno: el glicerol se puede convertir en hidrógeno mediante la reforma con vapor, la oxidación parcial y la reforma autotérmica.
- Aplicaciones industriales: al ser un compuesto no tóxico, comestible y biodegradable el glicerol es un compuesto muy recurrido en los sectores farmacéutico, alimenticio y cosmético.

2. OBJETIVO

Este proyecto se basa en la idea de implantar una planta en Cantabria para la fabricación de biodiésel a partir del aceite que es recogido por los gestores de residuos y los contenedores a pie de calle. Este biodiésel principalmente sería destinado a los motores de la flota pesquera de Cantabria, para poder abastecerse.

Para ello el **objetivo principal** de este proyecto es simular las etapas del proceso de fabricación de biodiésel a partir de aceite vegetal usado, desde la esterificación hasta su purificación final con calidad suficiente como para poder usarlo como combustible de acuerdo con la legislación vigente.

Para conseguir este objetivo, se plantean los siguientes **objetivos parciales**:

- Conseguir los datos lo más exactos posibles del aceite recogido en Cantabria.
- Calcular el tamaño de planta que se podría tener.
- Encontrar el mejor proceso para la producción de biodiésel.
- Simular las etapas de esterificación y transesterificación para la fabricación de biodiésel crudo
- Conseguir un biodiésel de calidad que cumpla con las normas, mediante la simulación de las etapas de purificación del biodiésel obtenido.

3. METODOLOGÍA

Las etapas desarrolladas durante la simulación son las que muestra la figura 7.



FIGURA 7 ESQUEMA ETAPAS DEL PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DEL BIODIESEL

Se va a explicar detalladamente en lo que consiste cada una de ellas y los parámetros definidos para su modelado en Aspen Plus. El diagrama de flujo desarrollado en AP en este Trabajo Fin de Grado se muestra a continuación en la figura 7.

SIMULACIÓN DE UN PROCESO DE FABRICACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE VEGETAL USADO

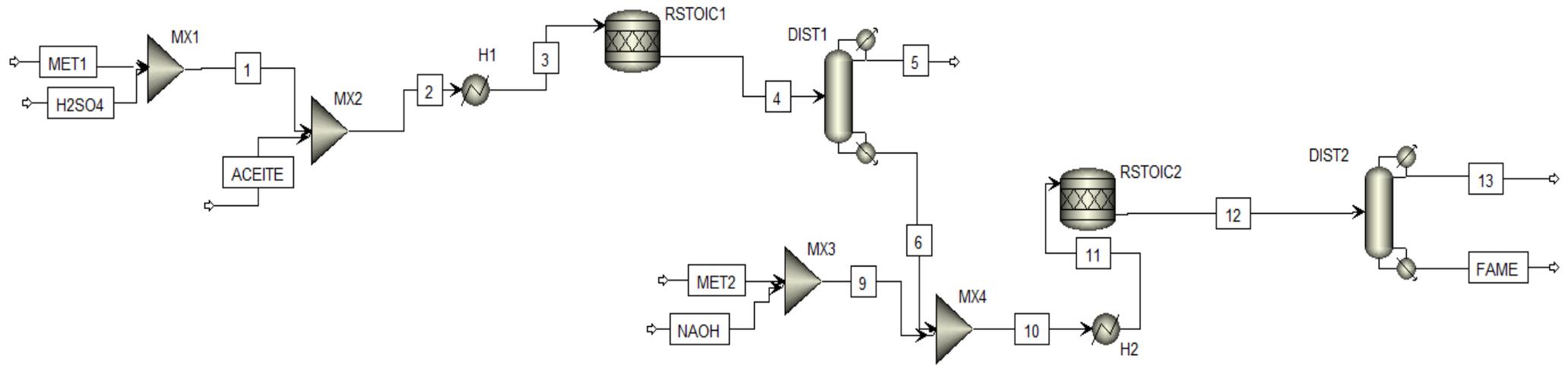


FIGURA 8 PROCESO COMPLETO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

3.1 MÉTODO Y COMPONENTES INTRODUCIDOS

El método seleccionado para este modelo fue el NRTL, Non-Random Two-Liquid, debido a que no solo satisface la interacción de los parámetros de reacción, sino que también puede conseguir el equilibrio líquido-líquido, líquido-vapor y líquido-líquido-vapor, además de que los resultados convergen fácilmente con este método (Liu et al., 2021). Los componentes introducidos, mostrados en la tabla 5, son una serie de ácidos grasos libres y triglicéridos, junto con los ésteres metílicos que salen de las dos reacciones que se van a dar en el proceso de fabricación del biodiésel. También se introduce metano, agua, glicerol y los catalizadores utilizados en cada caso.

TABLA 5 COMPONENTES ASPEN PLUS

COMPONENT ID	TYPE	COMPONENT NAME	ALIAS	CAS NUMBER
METHA-01	Conventional	METHANOL	CH ₄ O	67-56-1
SULFU-01	Conventional	SULFURIC-ACID	H ₂ SO ₄	7664-93-9
WATER	Conventional	WATER	H ₂ O	7732-18-5
N-HEX-01	Conventional	N-HEXADECANOIC-ACID	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3
LINOL-01	Conventional	LINOLEIC-ACID	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3
OLEIC-01	Conventional	OLEIC-ACID	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1
STEAR-01	Conventional	STEARIC-ACID	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4
TRIPA-01	Conventional	TRIPALMITIN	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	555-44-2
TRILI-01	Conventional	TRILINOLEIN	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	537-40-6
TRIOL-01	Conventional	TRIOLEIN	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	122-32-7
GLYCE-01	Conventional	GLYCEROL-TRISTEARATE	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	555-43-1
TRILI-02	Conventional	TRILINOLENIN	C ₅₇ H ₉₂ O ₆	14465-68-0
N-HEP-01	Conventional	N-HEPTADECANOIC-ACID	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	506-12-7
METHY-01	Conventional	METHYL-LINOLEATE	C ₁₉ H ³⁴ O ²	112-63-0
METHY-02	Conventional	METHYL-OLEATE	C ₁₉ H ³⁶ O ²	112-62-9
NONAD-01	Conventional	NONADECANOIC-ACID	C ₁₉ H ³⁸ O ²	646-30-0
METHY-03	Conventional	METHYL-LINOLENATE	C ₁₉ H ³² O ²	301-00-8
LINOL-02	Conventional	LINOLENIC-ACID	C ₁₈ H ³⁰ O ²	463-40-1
GLYCE-02	Conventional	GLYCEROL	C ₃ H ⁸ O ³	56-81-5
SODIU-01	Conventional	SODIUM-HYDROXIDE	NaOH	1310-73-2

3.2 ENTRADA DE MATERIA PRIMA

La materia prima utilizada en este modelo es aceite vegetal usado, después de realizar una revisión bibliográfica de los componentes de los aceites se llegó a la conclusión de que aproximadamente el 80% del aceite lo componen los triglicéridos y el 20 % los ácidos libres (Badli, 2021; Kusumaningtyas et al., 2022; y Gaurav, Ng, & Rempel, 2016).

En la tabla 6 se muestra la composición del aceite elegido e introducido en Aspen Plus (Kusumaningtyas et al., 2022) junto con su composición molar y másica en tanto por ciento. Esta composición fue elegida por tener la estructura completa de los ácidos grasos libres y triglicéridos, datos necesarios para describir las reacciones del proceso.

TABLA 6 COMPOSICIÓN DEL ACEITE (KUSUMANINGTYAS ET AL., 2022)

FÓRMULA	COMPONENTE	% MOLES	PESO MOLAR (g/mol)	MASA (g)	% MASA
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido palmítico	1,42	256,43	364	0,0049
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ácido esteárico	0,31	284,48	86,9	0,0012
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ácido oleico	8,85	282,46	2498	0,0332
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Ácido linoleico	8,34	280,24	2338	0,0313
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Ácido linolénico	2,93	278,44	815	0,0109
C ₅₁ H ₉₈ O ₆	Tripalmitato	5,08	807,49	4102	0,0550
C ₅₇ H ₉₈ O ₆	Trilinoleato	29,86	879,55	26261	0,3519
C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	Trioleato	31,65	885,61	28034	0,3757
C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	Tristearato	1,09	891,67	976	0,01307
C ₅₇ H ₉₂ O ₆	Trilinolenato	10,47	873,49	9148	0,1226

El flujo de la corriente de entrada de aceite es de 140 kg/h como se explica anteriormente debido a que la planta que se simula sería una propuesta para implantarla en Cantabria y rentabilizar este aceite recogido. La temperatura a la que se introduce el aceite es de 20 °C y a una presión atmosférica.

Además del aceite, otras materias primas en este proceso son el metanol y los catalizadores necesarios para cada etapa. Para la esterificación la corriente de entrada del metanol es de 28 kg/h, debido a la relación 10:2 aceite:metanol en peso, calculado a partir de la corriente de entrada del aceite y del catalizador seleccionado, H_2SO_4 , entran 2,1 kg/h debido a la relación 1000:15 aceite:catalizador en peso, con un porcentaje de un 7 % m/m sulfuro/metanol. Ambos entran a una temperatura de 20°C y a presión atmosférica (Liu et al., 2021).

Del mismo modo se calcularon las corrientes de entrada de la transesterificación, en la que la relación molar metanol/aceite es de 6:1, por lo que la cantidad de alcohol entrante sería de 35,7 kg/h pero al ser una reacción reversible y hay que poner el metanol en exceso se usa como corriente 48 kg/h. Y el porcentaje del catalizador de un 1% en peso con respecto al aceite, por lo que se calculan un 1,4 kg/h de NaOH. Igualmente, los dos a 20 °C y presión atmosférica (Zhang et al., 2003).

3.3 ACONDICIONAMIENTO DEL ACEITE

En el modelo de Aspen no se detalla el acondicionamiento del aceite previo a la esterificación, pero es importante preparar el aceite antes de empezar con el proceso de obtención de biodiésel.

Debido a los residuos que se desprenden en la fritura y al agua desprendida de algunos alimentos es necesario realizar en primer lugar un colado del aceite para retirar los sólidos de mayor tamaño. Una vez colado es más fácil proceder a la decantación, la que se realiza durante 24 horas (Santos, 2018), concluido este tiempo se abre la llave de paso y se retira lo que queda del residuo de las frituras. Luego se filtra al vacío para asegurar que no quede ninguna partícula de residuo. Para terminar, se seca al vacío a 120 °C durante 75 minutos para retirar el agua y facilitar la esterificación (Medina Villadiego, Ospino Roa, & Tejeda Benítez, 2015).

3.4 ESTERIFICACIÓN

Como muestra la figura 9, previo al proceso de esterificación se mezcla el metanol [CH_3OH] con el catalizador [H_2SO_4], mezclándolo posteriormente con el aceite una vez

es calentado a 60 °C y 1 bar (Liu et al., 2021). Ambas mezclas de hacen en dos mezcladores, MX1 y MX2 respectivamente y el resultado de ellas se lleva al reactor de esterificación, en este caso se ha seleccionado un reactor estequiométrico, [RSTOIC1].

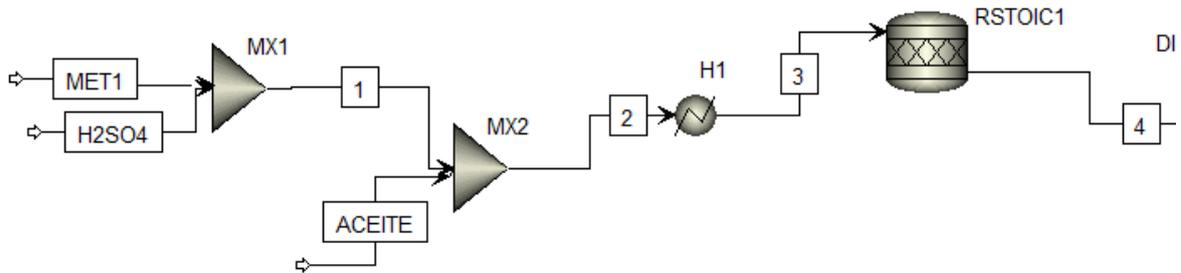


FIGURA 9 PROCESO DE ESTERIFICACIÓN

El proceso de esterificación se lleva a cabo en un reactor estequiométrico (en AP reactor RStoic) ya que los datos necesarios son las reacciones y su estequiometría, junto con la conversión de uno de los reactivos. La etapa de esterificación se llevó a cabo a 60°C y 1 bar, para lo cual hay que mezclar previamente el aceite con los reactivos y calentarlo en un intercambiador de calor

Por definición A.Plus pide, como condición necesaria para modelar un reactor estequiométrico, tanto la estequiometría de cada reacción que tiene lugar dentro del reactor, como la conversión de uno de los reactivos. En la tabla 7 se muestran las reacciones que se tuvieron en cuenta en este proyecto.

TABLA 7 REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN

REACCIONES	CONVERSIÓN
$C_{16}H_{32}O_2 + CH_3OH \rightarrow C_{17}H_{34}O_2 + H_2O$	0,98
$C_{18}H_{32}O_2 + CH_3OH \rightarrow C_{19}H_{34}O_2 + H_2O$	0,98
$C_{18}H_{34}O_2 + CH_3OH \rightarrow C_{19}H_{36}O_2 + H_2O$	0,98
$C_{18}H_{36}O_2 + CH_3OH \rightarrow C_{19}H_{38}O_2 + H_2O$	0,98
$C_{18}H_{30}O_2 + CH_3OH \rightarrow C_{19}H_{32}O_2 + H_2O$	0,98

En la tabla 7 se muestran las reacciones que expresan que cada mol de ácido graso libre del aceite escogido se junta con uno de metanol para dar un mol del metilo correspondiente y otro de agua. Todas con una conversión de 0,98 con respecto al ácido.

3.5 TRANSESTERIFICACIÓN

Previamente al proceso de transesterificación es necesario separar del resultado de la esterificación [4] el metanol, el ácido sulfúrico y el agua, para ello, se utiliza una columna de destilación, una RadFrac [DIST1], mostrado en la figura 10. Se realiza una destilación porque es un proceso eficiente para separar componentes en corrientes líquidas, para separar el metanol, de los triglicéridos y los metilos ésteres. Los datos introducidos en esta columna son, 6 platos, 2 moles de relación de reflujo y una corriente de fondo de 140 kg/h, además del plato de entrada que es el número 4 y todo ello a 1 bar (Rabelo, 2020).

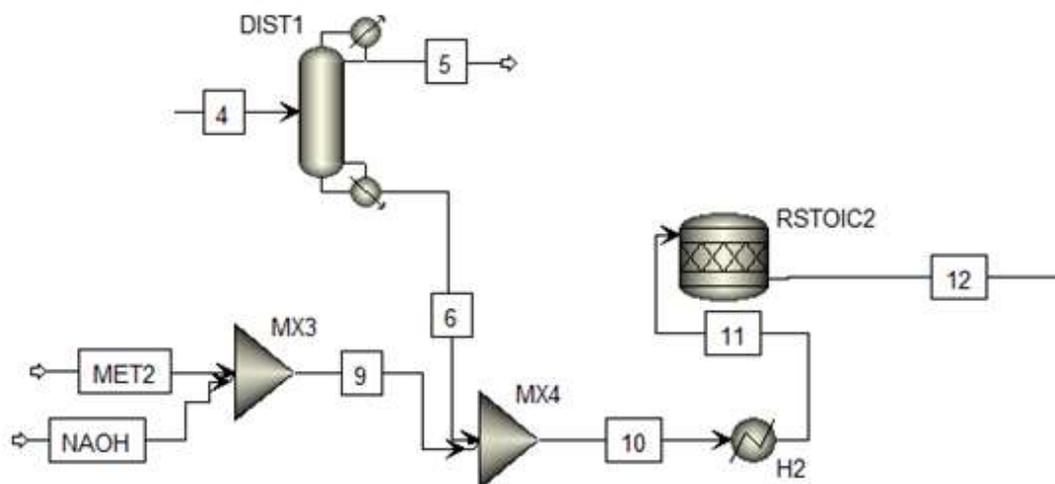


FIGURA 10 PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

A continuación, se mezcla el metanol y el hidróxido de sodio [MX3] para después volverlo a mezclar [MX4] con la salida deseada de la columna de destilación [6], luego

se calienta la mezcla a 65°C en un calentador [H2] (Kusumaningtyas et al., 2022) y se introduce en el reactor [RSTOIC2].

En el reactor se añaden las ecuaciones de la tabla 8 que describen cómo cada mol de triglicérido reacciona con 3 de metanol para dar 3 moles del metilo correspondiente y uno de glicerina, con las respectivas conversiones respecto al ácido.

TABLA 8 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

REACCIONES	CONVERSIÓN
$C_{51}H_{98}O_6 + 3 CH_3OH \rightarrow 3C_{17}H_{34}O_2 + C_3H_8O_3$	0,98
$C_{57}H_{98}O_6 + 3 CH_3OH \rightarrow 3 C_{19}H_{34}O_2 + C_3H_8O_3$	0,98
$C_{57}H_{104}O_6 + 3 CH_3OH \rightarrow 3 C_{19}H_{36}O_2 + C_3H_8O_3$	0,98
$C_{57}H_{110}O_6 + 3 CH_3OH \rightarrow 3 C_{19}H_{38}O_2 + C_3H_8O_3$	0,98
$C_{57}H_{92}O_6 + 3 CH_3OH \rightarrow 3 C_{19}H_{32}O_2 + C_3H_8O_3$	0,98

3.6 PURIFICACIÓN

Para llevar a cabo la purificación del biodiésel, figura 11, es necesario separar el metanol, el hidróxido de sodio y la glicerina del producto resultante de la transesterificación. Para ello se vuelve a utilizar una columna de destilación RadFrac [DIST2] por la misma razón indicada anteriormente, la diferencia de las volatilidades hace más fácil separar los componentes de la mezcla. En este caso, son 7 platos, con 2 moles de relación de reflujo y una corriente de fondo de 140 kg/h y el plato de entrada el número 4 y a 1 bar (Rabelo, 2020).

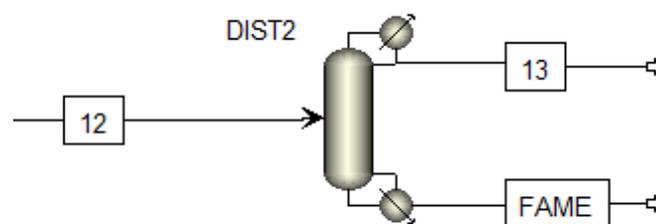


FIGURA 11 PURIFICACIÓN

4. RESULTADOS

4.1 ESTERIFICACIÓN

La finalidad de realizar la esterificación previa a la transesterificación del aceite es la de convertir los ácidos libres en los metilos correspondientes para que posteriormente no se formen jabones en la transesterificación y entorpezca el proceso.

Como resultado de la esterificación se obtienen 170.1 kg/h del producto intermedio, cuya composición se ve en la tabla 9, la segunda columna muestra la composición inicial del aceite [ACEITE] a la entrada del proceso de esterificación en kg/h y la tercera columna a la salida [4] también en kg/h.

TABLA 9 RESULTADOS ESTERIFICACIÓN

COMPONENTES	ACEITE INICIAL (kg/h)	DESPUÉS DE LA ESTERIFICACIÓN (kg/h)
METANOL	0	26,713
ÁCIDO SULFURICO	0	2,100
AGUA	0	0,723
ÁCIDO PALMÍTICO	0,683	0,014
ÁCIDO LINOLEICO	4,390	0,088
ÁCIDO OLEICO	4,688	0,094
ÁCIDO ESTEÁRICO	0,163	0,003
TRIPALMITATO	7,696	7,696
TRILINOLEATO	49,266	49,266
TRIOLEATO	52,591	52,591
TRISTEARATO	1,830	1,830
TRILINOLENATO	17,163	17,163
ÁCIDO LINOLENICO	1,529	0,031
METIL PALMITATO	0	0,706
LINOLEATO DE METILO	0	4,518
METIL OLEATO	0	4,822
ESTEARATO DE METILO	0	0,168
LINOLENATO DE METILO	0	1,574

En la tabla 9 se puede ver como los ácidos grasos libres dan lugar a los metilos quedando una pequeña cantidad de los primeros debido a la conversión, también se obtiene metanol, agua y el ácido sulfúrico introducido. Los triglicéridos permanecen constantes en este caso.

4.2 TRANSESTERIFICACIÓN

Previo al proceso de transesterificación se hizo una destilación para separar el metanol, ácido sulfúrico y el agua, siendo el producto deseado el de la cola. A pesar de que se haya separado también una pequeña parte de los ácidos grasos libres y los metilos el resultado, como se ve en la tabla 10, es bastante bueno ya que se ha conseguido eliminar el 99.9% del compuesto el metanol, el ácido sulfúrico y el agua, quedando unas cantidades en el flujo por cabeza de 26.71 kg/h, 2.098 kg/h y 0.723 kg/h respectivamente. Además, ha habido un ligero aumento de los triglicéridos, lo que favorece al proceso de fabricación de biodiésel.

TABLA 10 RESULTADOS DESTILACIÓN 1

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA ESTERIFICACIÓN (kg/h)	DESPUÉS DE LA DESTILACIÓN (kg/h)
METANOL	26,713	0
ÁCIDO SULFURICO	2,100	0,001
AGUA	0,723	0
ÁCIDO PALMÍTICO	0,014	0,013
AÁCIDO LINOLEICO	0,088	0,087
ÁCIDO OLEICO	0,094	0,093
ÁCIDO ESTEÁRICO	0,003	0,003
TRIPALMITATO	7,696	7,696
TRILINOLEATO	49,266	49,266
TRIOLEATO	52,591	52,591
TRISTEARATO	1,830	1,830
TRILINOLENATO	17,163	17,163
ÁCIDO LINOLENICO	0,031	0,030
METIL PALMITATO	0,706	0,702

TABLA 11 RESULTADOS DESTILACIÓN (CONT.)

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA ESTERIFICACIÓN (kg/h)	DESPUÉS DE LA DESTILACIÓN (kg/h)
LINOLEATO DE METILO	4,518	4,287
METIL OLEATO	4,822	4,563
ESTEARATO DE METILO	0,168	0,168
LINOLENATO DE METILO	1,574	1,504

Después de la transesterificación los triglicéridos presentes en el aceite pasan a ser los metilos correspondientes, constituyendo finalmente el FAME. Así mismo de la transesterificación se obtiene glicerol como subproducto y quedan los restos de metanol e hidróxido de sodio. También quedan, en menor cantidad, triglicéridos y ácidos grasos libres que no han reaccionado.

TABLA 12 RESULTADOS TRANSESTERIFICACIÓN

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA DECANTACIÓN (kg/h)	DESPUÉS DE LA TRANSESTERIFICACIÓN (kg/h)
METANOL	0	34,185
ÁCIDO SULFURICO	0,001	0,001
AGUA	0	0
ÁCIDO PALMÍTICO	0,013	0,013
ÁCIDO LINOLEICO	0,087	0,087
ÁCIDO OLEICO	0,093	0,093
ÁCIDO ESTEÁRICO	0,003	0,003
TRIPALMITATO	7,696	0,154
TRILINOLEATO	49,266	0,985
TRIOLEATO	52,591	1,052
TRISTEARATO	1,83	0,037
TRILINOLENATO	17,163	0,343
ÁCIDO LINOLENICO	0,030	0,03
METIL PALMITATO	0,702	8,282

TABLA 13 RESULTADOS TRANSESTERIFICACIÓN (CONT.)

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA DECANTACIÓN (kg/h)	DESPUÉS DE LA TANSESTERIFICACIÓN (kg/h)
LINOLEATO DE METILO	4,287	52,789
METIL OLEATO	4,563	56,337
ESTEARATO DE METILO	0,168	1,97
LINOLENATO DE METILO	1,504	18,402
GLICEROL	0	13,236
HIDRÓXIDO DE SODIO	0	1,4

4.3 PURIFICACIÓN

El objetivo principal de la purificación es eliminar el glicerol, el metanol y el hidróxido de sodio en casi su totalidad. En la tabla 14 se muestra cómo se reduce en un 97.6% el glicerol y el metanol en casi el 100% de la mezcla, sin embargo, el hidróxido de sodio no se consigue reducir. En cuanto a los metilos se ve una pequeña reducción del flujo, pero nada significativo. También ha disminuido la cantidad de triglicéridos y ácidos grasos libres, lo que mejora la calidad del biodiésel.

TABLA 14 RESULTADOS PURIFICACIÓN

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA TANSESTERIFICACIÓN (kg/h)	DESPUÉS DE LA PURIFICACIÓN (kg/h)
METANOL	34,185	0
ÁCIDO SULFURICO	0,001	0
AGUA	0	0
ÁCIDO PALMÍTICO	0,013	0,013
AÁCIDO LINOLEICO	0,087	0,087
ÁCIDO OLEICO	0,093	0,093
ÁCIDO ESTEÁRICO	0,003	0,003
TRIPALMITATO	0,154	0,154
TRILINOLEATO	0,985	0,985
TRIOLEATO	1,052	1,052
TRISTEARATO	0,037	0,037

TABLA 15 RESULTADOS PURIFICACIÓN (CONT.)

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA TRANSESTERIFICACIÓN (kg/h)	DESPUÉS DE LA PURIFICACIÓN (kg/h)
TRILINOLENATO	0,343	0,343
ÁCIDO LINOLENICO	0,03 ^o	0,030
METIL PALMITATO	8,282	8,265
LINOLEATO DE METILO	52,789	51,874
METIL OLEATO	56,337	55,252
ESTEARATO DE METILO	1,970	1,969
LINOLENATO DE METILO	18,402	18,128
GLICEROL	13,236	0,313
HIDRÓXIDO DE SODIO	1,400	1,400

Además de estos objetivos para poder obtener un biodiésel de calidad se tienen que comparar los datos con lo que dice la norma europea EN14214 (Asociación Española de Normalización, 2013), teniendo en cuenta los datos aportados por Aspen se puede comprobar alguna de ellas, con los datos mostrados en la tabla 1.

TABLA 16 RESULTADOS EN TANTO POR CIENTO EN MASA

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA PURIFICACIÓN (kg/h)	PORCENTAJE EN MASA
METANOL	0	0
ÁCIDO SULFURICO	0	0
AGUA	0	0
ÁCIDO PALMÍTICO	0,013	0,009
ÁCIDO LINOLEICO	0,087	0,062
ÁCIDO OLEICO	0,093	0,067
ÁCIDO ESTEÁRICO	0,003	0,002

TABLA 17 RESULTADOS EN TANTO POR CIENTO EN MASA (CONT.)

COMPONENTES	DESPUÉS DE LA PURIFICACIÓN (kg/h)	PORCENTAJE EN MASA
TRIPALMITATO	0,154	0,110
TRILINOLEATO	0,985	0,704
TRIOLEATO	1,052	0,751
TRISTEARATO	0,037	0,026
TRILINOLENATO	0,343	0,245
ÁCIDO LINOLENICO	0,030	0,022
METIL PALMITATO	8,265	5,904
LINOLEATO DE METILO	51,874	37,053
METIL OLEATO	55,252	39,466
ESTEARATO DE METILO	1,969	1,407
LINOLENATO DE METILO	18,128	12,949
GLICEROL	0,313	0,224
HIDRÓXIDO DE SODIO	1,400	1,000

La norma EN14214 describe varios parámetros para determinar la calidad del biodiésel, en este caso se van a comparar las normas EN 14103 (Asociación Española de Normalización, 2020), EN 14110 (Asociación Española de Normalización, 2020), EN 14105 (Asociación Española de Normalización, 2021), EN ISO 12937 (Organización Internacional de Normalización, 2000) y EN 14124 (Asociación Española de Normalización, 2023).

- La norma EN 14103 determina el contenido en ésteres y del éster metílico del ácido linolénico.
 - El porcentaje en masa del contenido de los metilos debería ser entre el 95% y el 100% y en este proceso sale de un 96.77%.

- El porcentaje en masa del éster metílico del ácido linolénico tiene que estar comprendido entre el 1% y 15%, y en este caso es de 12.95%.
- La norma EN 14110 determina el contenido en metanol
 - El porcentaje de masa debería estar entre el 0.01% y 0.05% y está en 7,16E-10%.
- La norma EN 14105 determina el contenido de glicerol y de mono-, di- y triglicéridos.
 - En el caso del glicerol el contenido en masa en tanto por ciento debe ser un 0.001% y se tiene un 0.22%.
 - El contenido de los triglicéridos debe ser de un 0.1% en masa y es de 2.57%.
- La norma EN ISO 12937 determina la cantidad de agua presente.
 - El contenido en masa en tanto por ciento de agua debe estar entre el 0.003% y 0.1%, en este caso está en 1,68E-17%.
- La norma EN 14124 determina la densidad.
 - La densidad del biodiésel tiene que estar comprendida entre 860 y 900 kg/m^3 y está en 638.4 kg/m^3 .

4.4 RESULTADOS GLOBALES Y DISCUSIÓN

En este apartado se va a discutir sobre los diferentes modelos de biorrefinería comparando los rendimientos obtenidos, tanto global como en cada proceso, con los resultados de los diferentes artículos. Viéndose el proceso global en la figura 12.

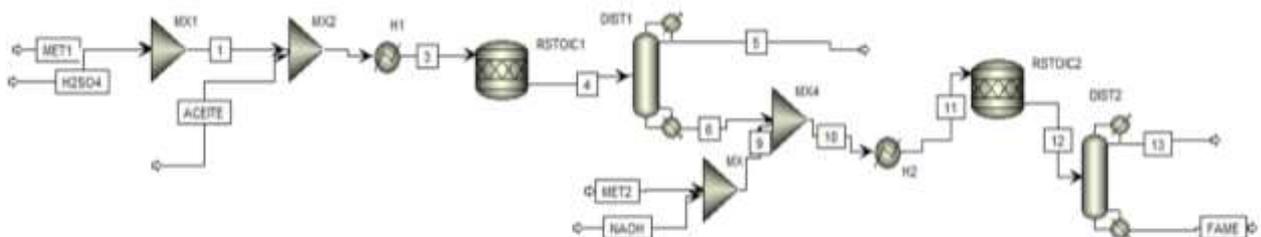


FIGURA 12 PROCESO GLOBAL

Teniendo en cuenta el proceso global, figura 12, el rendimiento de la planta se obtiene comparando la cantidad de aceite que se introduce como materia prima, 140 kg/h, con la que se obtiene como producto del biodiésel 139.99 kg/h cuyo rendimiento sería del 99.99%. Realmente ese rendimiento se está obteniendo con un biodiésel de mala calidad, si se consiguiera separar del todo los triglicéridos la corriente de salida de biodiésel sería de 135,49 kg/h aproximadamente por lo que el rendimiento sería del 96.77%, porcentaje algo bajo comparándolos con los resultados de los diferentes artículos como el 99.6% obtenido mediante una transesterificación y dos destilaciones (Liu et al., 2021), el 99.65% mediante una transesterificación, una decantación y tres destilaciones (Gaurav, Ng, & Rempel, 2016) o el 99.65% mediante transesterificación con tres destilaciones (Zhang, Dubé, McLean, & Kates, 2003).

Como subproducto se obtiene el glicerol [13] que como ya se ha explicado sería glicerol crudo en el que habría que purificarlo para su posterior uso, del que se obtiene un flujo de 49,39 kg/h de los que 12,92 kg/h son de glicerol.

Respecto a la etapa de esterificación, el rendimiento sería respecto a los ácidos grasos libres convertidos en los metilos correspondientes, teniendo esto en cuenta de los ácidos grasos libres entra un flujo [ACEITE] de 11.45 kg/h y posterior a la decantación [6] sale un flujo de metilos de 11,22 kg/h, resultando un rendimiento del 97.99% que se determinó en las reacciones de esterificación. Comparándolo con otro autor está en un buen rendimiento, mediante una destilación únicamente se puede conseguir el 96.59% (Kusumaningtyas et al., 2022).

Por último, la transesterificación en la que se convierten los triglicéridos sumando 128.55 kg/h y saliendo la suma de 126.55 kg/h de estos triglicéridos convertidos en metilos, se obtiene un rendimiento del 98.44%. Observando otros rendimientos, utilizando la transesterificación utilizando un ratio molar de 6:1 de metanol-aceite en presencia de un catalizador alcalino se obtiene una conversión del 89.8% (Banerjee & Chakraborty, 2009) o de un rendimiento del 98.9% utilizando un ratio molar metanol-aceite de 20:1 y un porcentaje en peso del catalizador ácido de 2.1% (Lam, Lee, & Mohamed, 2010).

5. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha descrito el proceso de producción del biodiésel a partir de aceite vegetal usado en Aspen Plus. Hoy en día la emisión de gases de efecto invernadero y la falta de materia prima no renovable están impulsando a realizar un cambio sobre la forma de obtención de estos combustibles.

En este trabajo primero se obtuvieron los datos reales de la recogida de aceite en Cantabria, se realizó el cálculo del tamaño de planta, se realizó un estudio de la mejor forma de fabricar biodiésel, se buscó la composición de un aceite que fuera similar al recogido y se desarrolló el proceso en Aspen Plus.

A partir de esto, se han llegado a unas conclusiones:

- El mejor proceso a seguir teniendo en cuenta la composición del aceite es el acondicionamiento, esterificación y posterior transesterificación.
- El tamaño de planta para la región de Cantabria, basado en los datos recogidos, es de 140kg/h de aceite vegetal usado.
- Se consiguió separar el casi 100% de metanol, agua y ácido sulfúrico de la salida del aceite después de la esterificación, en la decantación.
- De los 128.54 kg/h de los triglicéridos presentes en el aceite previo a la transesterificación se consiguieron 126.55 kg de metilos correspondientes.
- De la purificación se consiguió reducir el contenido de metanol y glicerol en prácticamente un 100%, pero no de hidróxido de sodio quedándose en 1.4 kg/h.
- El rendimiento de la planta es del 96.77%, teniendo en cuenta la cantidad de metilos presentes en el biodiésel obtenido.
- Del biodiésel obtenido en el proceso cumple con la norma EN 14103 del contenido de ésteres en un 96.77% y del éster de ácido linolénico en un 12.95%.

Este trabajo sirve de ejemplo como una posible planta implantada en Cantabria para la producción de biodiésel para poder abastecer a la flota cantábrica.

6. REFERENCIAS

- Amarís, J. M., Manrique, D. A., & Jaramillo, J. E. *Biocombustibles líquidos en Colombia y su impacto en motores de combustión interna. Una revisión*. Bucaramanga: s.n., 2015, Vol. 13
- Asociación Española de Normalización. *UNE-EN 14103: Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos en éster y metílico del ácido linolénico*. 2020.
- Asociación Española de Normalización. *UNE-EN 14105: Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido en glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos*. 2021.
- Asociación Española de Normalización. *UNE-EN 14110: Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de metanol*. 2020.
- Asociación Española de Normalización. *UNE-EN 14214: Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo*. 2013.
- Asociación Española de Normalización. *UNE-EN 14214: Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo*. 2023.
- Badli, M. 'I. B. *Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil (WCO) Using Aspen Plus*. 2021.
- Banerjee, A., & Chakraborty, R. *Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production - A review*. s.l.: Elsevier, 2009.
- Chamorro, J. G. *Generación eléctrica en plantas DIESEL*. 2000
- Consejo de ministros. *Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030*. 2020.
<https://www.miteco.gob.es/es/prensa/pniec.html>.
- Energías Renovables. *España solo recoge el diez por ciento del aceite de cocina usado y Europa importa millones de litros para producir biodiésel*.
<https://www.energias-renovables.com/bioenergia/espana-solo-recoge-el-10-del-aceite-20191120>

Europa Press. *La flota pesquera de Cantabria puede solicitar desde mañana las ayudas para paliar el sobrecoste del carburante.*
<https://www.europapress.es/cantabria/noticia-flota-pesquera-cantabria-puede-solicitar-manana-ayudas-paliar-sobrecoste-carburante-20220427155137.html>

Gaurav, A., Ng, F. T. T., & Rempel, G. L. *A new green process for biodiesel production from waste oils via catalytic distillation using a solid acid catalyst—Modeling, economic and environmental analysis.* Waterloo: KeAi, 2016.

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). *Biocarburantes.*
<https://www.idae.es/biocarburantes>

Kusumaningtyas, R. D., Kusuma, A. D. H., Buodiono, Y. W. P., Prasetiawan, H., Nanggala, P. L. A., & Istadi, I. *Biodiesel Production from Used Cooking Oil Using Integrated Double Column Reactive Distillation; Simulation Study.* Gunungpati: Semark Ilmu, 2022.

Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review.* s.l.: Elsevier, 2010.

Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. *Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel.* s.l.: Elsevier, 2011.

Liu, Y., Yang, X., Adamu, A., & Zhu, Z. *Economic evaluation and production process simulation of biodiesel production from waste cooking oil.* Zhenjiang: Elsevier, 2021

Liu, Y., Yang, X., Adamu, A., & Zhu, Z. *Economic evaluation and production process simulation of biodiesel production from waste cooking oil.* 2021.

López-Guajardo, E. A., Treviño, F. E., Ortiz, E., & Montesinos-Castellanos, A. *Intensificación del proceso de producción de biodiésel utilizando un micro-reactor tubular.* Monterrey: s.n., 2011

Manuale, D. L. *Obtención de biodiésel en condiciones supercríticas.* 2011.

McCarthy, P., Rasul, M.G., & Moazzem, S. *Comparison of the performance and emissions of different biodiesel blends against petroleum diesel.* Queensland 4702: s.n., 2010.

- Medina Villadiego, M., Ospino Roa, Y., & Tejeda Benítez, L. *Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiésel*. 2015
- Mohd Noor, C. W., Noor, M. M., & Mamat, R. *Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: a review*. Pekan: Elsevier, 2018, Vol. 94.
- Organización Internacional de Normalización. *EN ISO 12937: Productos derivados del petróleo y aceites usados. Determinación del contenido de agua. Método de Karl Fischer coulombimétrico*. 2000.
- Piloto Rodríguez, R. *Determinación de la influencia del uso de biodiésel en el funcionamiento de motores diésel*. La Habana: Centro Nacional de Investigaciones Científicas, 2010, Vol. 41.
- Rabelo, G. *Simulation and optimization of CSTR reactor of a biodiesel plant by various plant sources using Aspen Plus*. 2020.
- Santos, I. Q. G. B. de los. *Optimización del proceso de producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado pre-tratado con materiales adsorbentes*. [s.l.]: [s.n.], 2018.
- Sentanuhady, J., Hasan, W. H., & Muflikhun, M. A. *Recent Progress on the Implementation of Renewable Biodiesel Fuel for Automotive and Power Plants: Raw Materials Perspective*. Yogyakarta: Hindawi, 2022.
- Tan, H. W., Abdul Aziz, A. R., & Aroua, M. K. *Glycerol production and its applications as a raw material: A review*. s.l.: Elsevier, 2013
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Ottawa: Elsevier, 2003.