

DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE PLANTAS DE BIODIESEL LLAVE EN MANO A PARTIR DE ACEITES USADOS

GARCÍA OLMO, Antonio Jesús⁽¹⁾; ARJONA RODRÍGUEZ, Francisco Lorenzo⁽¹⁾; DORADO MP., IL GARCÍA⁽¹⁾

torcua_to@hotmail.com

⁽¹⁾Universidad de Córdoba, Escuela Politécnica Superior, Dpto. Química Física y Termodinámica Aplicada, Área de Máquinas y Motores Térmicos

RESUMEN

El Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2011-2020 [1] tiene como objetivo que las energías renovables representen el 20% del consumo final bruto de energía del país, con un porcentaje en el transporte del 10%, para el año 2020. España prevé que en 2020 la participación de las renovables en nuestro país será del 22,7% sobre la energía final y el 42,3% de la generación eléctrica. No obstante, el objetivo global de biocarburantes en España, fijado desde 2013 en el 4,1% del consumo de carburantes de automoción, está a la cola de la Unión Europea (UE) y resulta en una medida que contradice claramente la senda de cumplimiento del objetivo comunitario del 10% de energías renovables en el transporte prevista para 2020.

Son numerosas las instalaciones de producción de biodiésel que se han visto abocadas al cierre en los últimos años en nuestro país. Ni la directiva europea de promoción de los biocarburantes publicada en 2003 [2], ni la obligación de consumo de este tipo de combustibles para automoción -que en el caso del biodiésel ha bajado del 7% al 4,1% desde 2013-, ni la exención fiscal del Impuesto sobre Hidrocarburos (que expiró el 31 de diciembre de 2012), han sido medidas capaces de promocionar un sector que ha sufrido varios reveses a lo largo de estos años. Las importaciones desleales de biodiésel procedentes de Estados Unidos primero, y de Argentina e Indonesia después, han copado el mercado español durante años, lo que ha provocado importantes descensos en la producción y ha puesto en una difícil situación a muchas de estas empresas, algunas de las cuales se encuentran en concurso de acreedores y procesos de regulación de empleo.

Esta situación ha afectado directamente a las empresas recolectoras de aceites usados que, ante la ausencia de compañías a las que vender su producto reciclado, están comenzando a plantearse la posibilidad de convertirse en pequeños productores de biodiésel. Una de esas empresas es la cooperativa social EcoQueremos (70% del personal es discapacitado) que desde el año 2012 es productora de biodiésel a partir de aceites usados que ellos mismos recogen en la provincia de Córdoba mediante el canal ORECA. Esta comunicación presenta el diseño, optimización y automatización de plantas de biodiésel modulares llave en mano, que han sido desarrolladas por la Asociación Cultural y Tecnológica Ingenia XXI y el grupo de investigación BioSAHE (TEP-169) localizado en el Área de Máquinas y Motores Térmicos de la EPS de Córdoba.

Palabras clave: Biodiésel, automatización, ingeniería de procesos, aceite usado.

1. Introducción

El Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2011-2020 [1] tiene como objetivo que las energías renovables representen el 20% del consumo final bruto de energía del país, con un porcentaje en el transporte del 10%, para el año 2020. España prevé que en 2020 la participación de las renovables en nuestro país será del 22,7% sobre la energía final y el 42,3% de la generación eléctrica. No obstante, el objetivo global de biocarburantes en España, fijado desde 2013 en el 4,1% del consumo de carburantes de automoción, está a la cola de la Unión Europea (UE) y resulta en una medida que contradice claramente la senda de cumplimiento del objetivo comunitario del 10% de energías renovables en el transporte prevista para 2020.

En este caso, son numerosas las empresas de producción de biodiésel que se han visto abocadas al cierre en los últimos años en nuestro país, a pesar de la importancia que este biocombustible tiene en cuanto a independencia energética para los países y a la reducción de emisiones contaminantes. No sólo se trata de empresas productoras de este tipo de biocombustible, sino también de las empresas y asociaciones recolectoras de aceites usados cuyo principal cliente eran este tipo de instalaciones.

Ni la directiva europea de promoción de los biocarburantes publicada en 2003 [2], ni la obligación de consumo de este tipo de combustibles para automoción -que en el caso del biodiésel ha bajado del 7% al 4,1% desde 2013-, ni la exención fiscal del Impuesto sobre Hidrocarburos -que expiró el 31 de diciembre de 2012-, han sido medidas capaces de promocionar un sector que ha sufrido varios reveses a lo largo de estos años, al carecer de un marco regulatorio que lo protegiera. Las importaciones desleales de biodiésel procedentes de Estados Unidos primero, y de Argentina e Indonesia después, han copado el mercado español durante años, lo que ha provocado importantes descensos en la producción y ha puesto en una difícil situación a muchas de estas empresas, algunas de las cuales se encuentran en concurso de acreedores y procesos de regulación de empleo.

Como ya se ha comentado, esta situación ha afectado directamente a las empresas recolectoras de aceites usados que, ante la ausencia de compañías a las que vender su producto reciclado, están comenzando a plantearse la posibilidad de convertirse en pequeños productores de biodiésel. Además, la utilización de aceite usado para la producción de biodiésel es una alternativa muy interesante y con la ventaja de ser relativamente económica, pues ya ha cumplido su uso alimentario y se contempla como un residuo. En el caso español, la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados establece la prohibición de verter aceites usados, lo cual es un incentivo más para esta labor. Es por ello que este trabajo se centra en el aprovechamiento de esta materia prima de bajo coste para la obtención de biodiésel.

A partir de este punto, la producción de biodiésel a partir específicamente de aceites usados y su optimización se cimentan en el estudio de cuatro fases que intervienen en su desarrollo:

- Pretratamientos de los lotes de aceite usado.
- Optimización del mecanismo de reacción.
- Acondicionamiento final del producto.
- Automatización óptima de la planta.

Estas fases se tomarán posteriormente como los posibles módulos aplicables a nuestra instalación final. Evidentemente, las diferentes calidades del biodiésel obtenido serán afines al número de fases/módulos que se empleen, y determinando así las posibles aplicaciones a las que se destinará dicho biocombustible.

2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el diseño, optimización del proceso y automatización de un catálogo de plantas modulares llave en mano dedicadas a la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales usados, reuniendo las condiciones y garantías mínimas exigidas por la reglamentación.

3. Diseño y optimización de plantas modulares para la producción de biodiésel

Los métodos o mecanismos de obtención de biodiésel, al igual que los diferentes módulos a utilizar tanto en el pretratamiento de aceites como en el acondicionamiento final del biodiésel, van a depender de tres factores fundamentalmente:

- Características y calidad de los lotes de aceite de fritura (materia prima).
- Cantidad o capacidad de producción de la planta.
- Calidad final o deseada del biodiésel.

3.1. Métodos de pretratamiento de los aceites usados

Existen gran cantidad de pretratamientos a los que pueden ser sometidos los aceites de fritura antes de incorporarse al proceso de transesterificación para la producción de biodiésel, ya que este debe cumplir la normativa europea EN 14214 para poder ser puesto en el mercado y poder ser utilizado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los aceites de fritura son sometidos a altas temperaturas durante el proceso de fritura de los alimentos, sufriendo modificaciones de sus propiedades físico-químicas y contaminándose con sustancias que forman parte de los propios alimentos, por lo que la composición de los aceites de fritura es muy variada. Además, los aceites de fritura pueden ser una mezcla de varios tipos de aceites, pueden haber sido sometidos a procesos de fritura a diferentes temperaturas (en función de los alimentos que se han usado en los procesos de cocinado) y, cada aceite habrá sido sometido a diferente número de procesos de fritura, por lo que los lotes serán muy dispares [3].

Los pretratamientos pueden ser, por tanto, muy variados y siempre irán en función del contaminante que se requiera eliminar. A continuación se muestra un resumen de los diferentes tipos de pretratamiento para aceite de fritura:

- Filtrado: separación de partículas sólidas derivadas o desprendidas durante el proceso de cocinado de los alimentos.
- Desgomado: eliminación de sustancias mucilaginosas.
- Neutralización: eliminación de los ácidos grasos libres.
- Secado: reducción de trazas de agua para evitar la formación de jabones.
- Descerado: eliminación de ceras para mejorar el desempeño en frío del biodiésel.
- Winterizado: eliminación de glicéridos de alto punto de fusión que provocan enturbiamiento y aumento de viscosidad en frío.

En la actualidad se desarrollan cada vez mayor número de tratamientos previos para favorecer la síntesis de biodiesel, siendo los más utilizados los mencionados anteriormente. Otros posibles métodos a señalar son: inyección por vapor, secado con microondas y filtración con centrifugadora.

Asimismo, es importante eliminar el mayor número de contaminantes ya que al igual que se busca obtener un biodiésel de gran calidad, también es importante sinterizar una glicerina de una calidad aceptable, que en el presente caso será un subproducto susceptible de valorización.

3.2. Procesos de obtención del biodiésel

Existen diferentes procesos para llevar a cabo la transesterificación, pero cinco son considerados los más importantes:

- Catálisis Ácida.
- Catálisis Alcalina.
- Catálisis Enzimática.
- Proceso usando metanol en estado supercrítico.
- Radio frecuencia Microondas.

En la Tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas de los distintos mecanismos de reacción, observándose las características y propiedades más destacadas de los mismos.

Tabla 3: Propiedades, ventajas y desventajas de los diferentes mecanismos de reacción.

Tipo de catálisis	Principales características	Ventajas	Desventajas
Catálisis Ácida	Dos tipos: <ul style="list-style-type: none"> Homogénea (H_2SO_4, HCl, B_3F_3) Heterogénea (Amberlyst-15, Nafion, Zeolitas, etc) 	Cataliza la reacción de AGL ¹ y triglicéridos. Emplea materia prima barata. Rendimiento aceptable en ésteres de alquilo.	Cinética de reacción lenta. Condiciones de presión y temperatura mayores que en catálisis alcalina.
Catálisis Alcalina	Dos tipos: <ul style="list-style-type: none"> Homogénea ($NaOH$, KOH^*) Heterogénea (K_3PO_4) 	Cinética de reacción rápida (mayor que cat. ácida). Rendimiento mayor que la cat. Ácida. Condiciones de operación (P y T ^a) moderadas.	Condiciones de reacción anhidras. Materia prima baja en AGL.
Catálisis enzimática	Uso de enzimas (lipasas) como catalizador. Mecanismo de reacción semejante a los anteriores métodos de catálisis.	Especificidad de la catálisis (triglicéridos y AGL). Condiciones de operación (P y T ^a) bajas. Materia prima de bajo coste.	Cinética de reacción lenta (menor que cat. alcalina). Adición del alcohol en etapas. Utilización de solventes. Rendimiento final influenciado por la relación alcohol / enzimas.
Catálisis en condiciones supercríticas	Condiciones supercríticas con alcohol sin utilizar catalizadores	Alto rendimiento. Catálisis de triglicéridos y AGL. Tiempo de reacción pequeño.	Condiciones supercríticas de P y T ^a (co-solventes y catalizador reducción de condiciones supercríticas). Alto coste instalaciones.
Radio frecuencia microondas	Irradiaciones de microondas a alta frecuencia (infrarrojos y radio) que aumentan la velocidad cinética del proceso	Rendimiento máximo (100%). Tiempo de reacción mínimo.	Alto coste instalaciones. Rendimiento dependiente de la relación estequiométrica aceite/alcohol y no de la potencia microondas.

3.3. Acondicionamiento final del biodiésel

La etapa de acondicionamiento del biodiésel es una de las etapas más importantes en la obtención del biodiésel final. Esta se inicia una vez ha finalizado el proceso de transesterificación ya que la reacción se habrá completado. Dejando reposar la reacción un tiempo determinado y manteniendo la

¹ AGL: Ácidos Grasos Libres.

temperatura del depósito algo por encima de 38°C, se mantendrá la glicerina en estado semilíquido, favoreciéndose la aparición de dos fases bien diferenciadas: una fase superior rica en biodiésel (biodiésel crudo) y una fase inferior rica en glicerina (glicerina cruda), las cuales son separadas mediante decantación.

Tras esto, el éster crudo puede contener numerosas impurezas por lo que el proceso de acondicionamiento es fundamental. Las sustancias que forman parte de estas impurezas son mayoritariamente:

- Aceite de fritura sin reaccionar.
- Exceso de alcohol.
- Catalizador sin reaccionar.
- Jabones.
- Glicerina.

En nuestro estudio del proceso de acondicionamiento del biodiesel siempre se partirá de una materia prima que serán los aceites de fritura, los cuales manifiestan el inconveniente de presentar una gran disparidad entre unos lotes y otros, como se comentó anteriormente, por lo que los métodos, técnicas o parámetros con los que se puede operar son muy genéricos. A continuación se muestra un resumen de los diferentes métodos de lavado:

- Lavado seco:
 - Proceso de Absorción.
 - Mecanismos de intercambio iónico.
 - Lavado combinado
- Lavado Húmedo:
 - Agua destilada.
 - Agua con disolvente orgánico.
 - Agua con pequeñas concentraciones de ácidos minerales (burbujeo).
- Nuevos métodos de acondicionamiento:
 - Separación con membrana.
 - Líquidos iónicos.

Los métodos de lavado más usados en la actualidad son los métodos de lavado en húmedo y seco, presentando ambos ventajas y desventajas como se puede observar en la Tabla 2 y la Tabla 3 respectivamente.

Tabla 4: Ventajas y desventajas del lavado húmedo.

Lavado húmedo	
Ventajas	Desventajas
Muy simple y efectivo método de purificación	Necesita gran cantidad de agua destilada
Efectivo en la eliminación de glicerina y metanol	Necesita una gran superficie de decantación
Satisfactoria eliminación de jabones y residuos solubles en agua	Formación de AGL por hidrólisis de ésteres en presencia de agua
Purificación del biodiésel hasta un 99%	Aumento del coste por secado
Posible uso de soluciones acuosas de ácido	Formación de emulsiones estables en presencia de jabones (pérdida de rendimiento)
Combinación de agua y disolvente orgánico para eliminar compuestos hidrófobos	Tiempos elevados en el tratamiento (varios lavados + etapa de secado)
Menores costes que el lavado en seco	Genera gran cantidad de aguas residuales que deben ser tratadas, para su reutilización

Tabla 5: Ventajas y desventajas del lavado seco.

Lavado seco	
Ventajas	Desventajas
Más fácil y menos esfuerzo que en el lavado húmedo	La purificación del biodiésel podría no cumplir la normativa
Gran reducción en la cantidad de aguas residuales	Separación del magnesol del biodiésel complicada
Tiempos de lavado muy pequeños	Las resinas de I. Iónico no pueden usarse en presencia de glicerol y hay poca información sobre ellas
No deja rastro de agua en el biodiésel	Resinas I. Iónico no eliminan el metanol
Silicato de Mg y resinas iónicas son eficientes en la eliminación de jabones	Equipamiento adicional (Columnas y Bombas)
Permite operar de forma continua	Costes más elevados que el lavado húmedo
Requiere menos área de lavado que la húmeda	No se permite la regeneración de las resinas de intercambio iónico

Teniendo en cuenta dos parámetros fundamentales como son: los costes de los métodos de acondicionamiento y el máximo rendimiento obtenido en el acondicionamiento del biodiésel, actualmente la industria se mueve entre estos dos tipos de lavado, aunque existen excepciones en función de la calidad que se quiere obtener del producto final.

3.4. Automatización de la planta

La automatización de la planta es la fase final para la optimización del proceso. Ésta persigue el control del proceso industrial seleccionado con el fin de lograr un funcionamiento autónomo del sistema, con poca, o ninguna intervención humana. Esto redundará en una serie de beneficios entre los que se encuentran:

- Incremento de la productividad.
- Aumento de la calidad y precisión de los productos.
- Reducción de costos de producción.
- Gobierno de procesos complejos que no pueden ser dirigidos por el operador, tales como: temporizaciones precisas, simultaneidad de operaciones, operaciones continuas y operaciones comprometidas donde se trabaje con sustancias peligrosas.
- Liberación del operario de operaciones tediosas y/o repetitivas.

Por tanto, una vez sean elegidos los diferentes módulos con los que la planta trabajará, será necesario un estudio con el fin de seleccionar la mejor estrategia para el diseño de su control y regulación, haciendo uso de software y hardware industrial. Estos elementos, además, deben ser concordantes con la instrumentación industrial seleccionada, que es la que finalmente manipula el proceso. Actualmente el tipo de automatización industrial más implementada, robusta y sencilla es la basada en los autómatas programables o popularmente llamados PLC (Programming Logic Control). Estos dispositivos están basados en un ordenador industrial con lenguajes propios de programación adaptados para trabajar en ambientes industriales (resistentes a la humedad, choques, vibraciones, etc.).

Respecto a las variables a controlar a lo largo del proceso, estas son fundamentalmente temperatura, niveles, acidez, turbidez y tiempos, mientras que las maniobras se pueden resumir en calentamientos, trasvases, agitaciones y descargas de líquidos.

4. Conclusiones y consideraciones finales

Estudiando los diferentes resultados en función de una serie de parámetros económicos, de viabilidad del proceso y rendimiento final del biodiésel deducimos que los métodos más adecuados industrialmente a seleccionar para los diferentes módulos son:

- Módulo de pretratamiento: filtrado de partículas sólidas en suspensión y neutralización de ácidos grasos libres mediante una etapa de pre-esterificación, usando un alcohol de cadena corta como el metanol y como catalizador ácido sulfúrico (H_2SO_4), a una temperatura de trabajo cercana al punto de ebullición del alcohol utilizado y una agitación entre 300 y 600 rpm. La neutralización se realizará en el caso de que la concentración de ácidos grasos libres supere el 3% y las cantidades de ácido sulfúrico variarán en función de dicha concentración.
- Módulo de obtención de biodiésel: catálisis alcalina con catalizador homogéneo de potasa (KOH), utilizando un alcohol de cadena corta como el metanol y actuando en una proporción molar 1/6 (1 mol de aceite por 6 moles de alcohol) a una temperatura de trabajo cercana al punto de ebullición del alcohol utilizado, con un tiempo de reacción en torno a 60 minutos y una agitación entre 300 y 600 rpm. La Tabla 4 muestra que para este método, con las condiciones indicadas, se pueden llegar a obtener un rendimiento (% de biodiésel) del 98% [4].
- Módulo de acondicionamiento final: lavado húmedo de agua con pequeñas concentraciones de ácidos minerales mediante un sistema de burbujeo. Este sistema se dividirá en una serie de lavados consecutivos hasta obtener un biodiésel con una elevada pureza.

Tabla 6: Tipos, condiciones de trabajo y rendimientos para diferentes mecanismos de reacción.

Catalizador	Tipo de catálisis	Catalizador (%)	Alcohol	aceite/ alcohol	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
NaOH	Alcalina homogénea	1.1	Metanol	1 aceite/ 7 alcohol	66	33	88.8
KOH	Alcalina homogénea	1	Metanol	1 aceite/ 6 alcohol	70	60	98.2
H2SO4	Ácida homogénea	41.8	Metanol	1 aceite/ 245 alcohol	70	240	99
Zeolita Y (Y 750)	Ácida heterogénea	-	Metanol	1 aceite/ 6 alcohol	460	37	96.6
SO ₂ -4/SnO ₂ -SiO ₂	Ácida heterogénea	3	Metanol	1 aceite/ 15 alcohol	150	180	92.3
TiO ₂ /MgO	Ácida heterogénea	-	Metanol	1 aceite/ 30 alcohol	150	360	92.3
K ₃ PO ₄	Alcalina heterogénea	4	Metanol	1 aceite/ 6 alcohol	60	120	97.3
Lipasa	Enzima	4	Metanol	1 aceite/ 3 alcohol	30	3000	90.4

5. Referencias

[1] GOBIERNO DE ESPAÑA, MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO. Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2011-2020. Disponible en: <http://www.minetur.gob.es/energia/desarrollo/EnergiaRenovable/Paginas/paner.aspx>

[2] Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Diario Oficial de la Unión Europea. L 123. 17/05/2003

[3] TOMASEVIC, A.V.SILVER-MARINKOVIC,S.S. Methanolysis of used frying oil. Fuel Process Technol, 2003, vol. 81, pp. 1-6.

[4] AGARWA, I.M. CHAUHAN, G. CHAURASIA, S.P. SINGH, K. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. J Taiwan Ins Chem, 2012, vol. 43, pp. 89-94.