Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Índex general

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per optar al títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL
per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX PROJECTE

ÍNDEX PROJECTE 2
ÍNDEX MEMÒRIA 3
INDEX PRESSUPOST 6
INDEX AVALUACIÓ AMBIENTAL 7
ÍNDEX PLÀNOLS 9
ÍNDEX ANNEXES 10

ÍNDEX MEMÒRIA

Índex memòria 2
Resum 5
Resumen 5
Abstract 5
Agraïments 6
Capítol 1: Introducció 7
1.1. Objectiu 7
1.2. Justificació 7
Capítol 2: Generalitats del biodièsel 8
2.1. Què és el biodièsel 8
2.2. Història del biodièsel 8
2.3. Propietats i especificacions del biodièsel 11
2.4. Mescles 17
2.5. Avantatges 17
2.5.1. Avantatges ambientals 17
2.5.2. Avantatges tècnics 18
2.5.3. Avantatges socioeconòmics 18
2.6. Inconvenients 19
2.6.1. Inconvenients ambientals 19
2.6.2. Inconvenients tècnics 19
2.6.3. Inconvenients socioeconòmics 19
2.7. El biodièsel a Europa 19
2.7.1. Evolució de la producció 19
2.7.2. El problema del dúmping 20
Capítol 3: Legislació aplicable 23
3.1. Legislació aplicable al biodièsel 23
3.1.1. Lleis aplicables al biodièsel 23
3.1.2. Lleis que fomenten el consum de biodièsel 23
3.2. Legislació aplicable a la planta 23
Capítol 4: Matèries primeres 24
4.1. Introducció 24
4.2. Triglicèrids 24
4.2.1. Fonts de triglicèrids 24
4.2.2. Justificació de l'oli escollit 26

4.2.3. Propietats dels àcids grassos 32
4.2.4. Pretractament de l'oli 32
4.3. Alcohols 34
4.4. Catalitzadors i neutralitzadors 36
Capítol 5: Reaccions químiques 37
5.1. Transesterificació 37
5.1.1. Factors que afecten la reacció de transesterificació 38
5.1.2. Mecanisme de la transesterificació 39
5.2. Reacció de saponificació 42
5.3. Neutralització d'àcids grassos lliures 42
5.4. Reacció d'esterificació d'àcids grassos 43
Capítol 6: Cinètica 44
6.1. Introducció 44
6.2. Efecte de la temperatura 45
6.3. Cinètica de la reacció 46
6.4. Efecte de la concentració de catalitzador 48
6.5. Composició del metiléster 49
6.6. Conclusió 49
Capítol 7: Processos de producció del biodièsel 50
7.1. Procés discontinu 50
7.2. Procés continu 51
7.3. Procés d'esterificació 52
7.4. Procés combinat esterificació – transesterificació 53
7.5. Procés en condicions supercrítiques 53
Capítol 8: Procés industriaL 54
8.1. Càlcul de la concentració inicial de triglicèrids, CA,0 54
8.2. Volum necessari en el cas d'un RCTA 58
8.3. Volum necessari en el cas del RFP 59
8.4. El pas necessari de la teoria a la pràctica 60
8.5. Tractament de la fase glicèrida 64
8.6. Destil·lació de la glicerina 65
8.7. Tractament de la fase metilèster 66
8.8. Esquema del balanç de matèria 69
Capítol 9: Diagrama de flux 69
9.1. Sistemes del procés 70
9.1.1. Preparació de matèries primeres 70

9.1.2. Reacció 71
9.1.3. Dipòsit de la reacció de transesterificació 71
9.1.4. Separació de fases 71
9.1.5. Purificació de la fase biodièsel 71
9.1.6. Condicionament de la fase glicerina 73
9.1.7. Recuperació de metanol 74
9.1.8. Sistemes auxiliars 74
9.1.9. Matèries primeres 74
9.1.10. Productes obtinguts 74
Capítol 10: Productes 75
10.1. Biodièsel pur 76
10.1.1. Additius del biodièsel 76
10.2. Glicerina 77
10.3. Sulfat de potassi 77
Capítol 11: Ubicació 78
Capítol 12: Conclusions 80
Capítol 13: Bibliografia 81
13.1. Referències bibliogràfiques 81
13.2. Bibliografía de Consulta 81

ÍNDEX

Índex 2
Capítol 1: Obtenció de la matèria prima 3
Capítol 2: El Mercat 4
Capítol 3: Subvencions 5
3.1. Subvencions a Europa 5
3.2. Subvencions a Espanya 6
3.3. Subvencions a Catalunya 6
Capítol 4: Pressupost 7
4.1. Costs de capital 7
4.2. Costos fixes 9
4.3. Costos variables 10
4.4. Ingressos 10
4.5. Finançament 10
Capítol 5: Rendibilitat del projecte 15
5.1.1. Valor actual Net 15
5.1.2. Taxa interna de retorn 15
Capítol 6: Conclusions 16

ÍNDEX

Índex 2
Capítol 1: Impacte ambiental 4
1.1. Introducció 4
1.2. Principals avantatges 4
1.3. L'impacte dels combustibles fòssils 5
Capítol 2: Impacte ambiental produït per la planta 6
2.1. Classificació de l'activitat 6
2.1.1. Disposicions legals 6
2.2. Règim de funcionament de l'activitat 6
2.3. Subministraments 7
2.3.1. Subministrament d'electricitat 7
2.3.2. Subministrament d'aigua 7
2.3.3. Subministrament d'energia calorífica 8
2.4. Zones sensibles afectades 8
2.5. Legislació sobre contaminació atmosfèrica 8
2.5.1. Normativa europea 8
2.5.2. Normativa estatal 9
2.6. Legislació sobre contaminació d'aigües 9
2.6.1. Normativa europea 9
2.6.2. Normativa estatal 9
2.7. Possibles afeccions de l'activitat 10
2.8. Matèries primeres utilitzades a la planta 11
2.8.1. Emmagatzematge de matèries primeres 12
2.8.2. Control de qualitat de matèries primeres 13
2.9. Productes obtinguts 14
2.9.1. Emmagatzematge de productes 14
2.9.2. Control de qualitat dels productes 15
2.10. Característiques anti-explosives 16
2.11. Dissenys per a reduir emissions 16
2.11.1. Ventilació de reactors i equips que contenen metanol 16
2.11.2. Ventilació del tanc exterior d'emmagatzematge de metanol 17
2.11.3. Emissions a l'atmosfera 17
2.12. Protecció del sòl i les aigües subterrànies 18
2.13. Residus 18

2.14. Procediments de gestió de residus 18
2.14.1. Impacte socioeconòmic 19
Capítol 3: Conclusions 19

ÍNDEX PLÀNOLS

1. UBICACIÓ
2. PLANTA BAIXA
3. PLANTA ALTELL
4. ALÇATS
5. DIAGRAMA DE BLOCS
6. DIAGRAMA DE FLUX

ÍNDEX ANNEX I

Capítol 1: ANNEX I 3
1.1. Fitxes internacionals de seguretat química 3
1.1.1. Metanol 3
1.1.2. Glicerina 5
1.1.3. Àcid sulfúric 7
1.1.4. Hidròxid de potassi 10
1.2. Patent del primer procés de producció de biodièsel 11

ÍNDEX

Capítol 1: Introducció 4
1.1. Objectiu 4
1.2. Justificació 4
1.3. Abast 4
Capítol 2: Generalitats del biodièsel 5
2.1. Definició 5
2.2. Història del biodièsel 5
2.3. Matèries primes en la producció de biodièsel 6
2.4. Avantatges i inconvenients de l'ús del biodièsel 7
2.5. Reaccions en la producció de biodièsel 8
2.6. Catalitzadors 9
2.7. Factors que afecten la reacció de transesterificació 10
Capítol 3: Legislació 11
3.1. Legislació relacionada amb el biodièsel 11
3.2. Legislació aplicable a la planta 12
Capítol 4: Ubicació 13
Capítol 5: Producció de biodièsel 15
5.1. Processos de producció 15
5.1.1. Procés discontinu 15
5.1.2. Procés continu 16
5.1.3. Procés d'esterificació 17
5.1.4. Procés combinat esterificació – transesterificació 17
5.1.5. Procés en condicions supercrítiques 18
Capítol 6: diagrama de flux 19
6.1. Descripció dels processos 19
6.1.1. Recepció i emmagatzematge de matèries primes 19
6.1.2. Reacció de transesterificació 19
6.1.3. Separació de la mescla de reacció 19
6.1.4. Tractament del biodièsel produït 20
6.1.5. Tractament de la fase aquosa del decantador 1 20
6.1.6. Recuperació del metanol 20
6.2. Diagrama de flux 20
Capítol 7: Diagrama de Gantt 22

Capítol 8: Bibliografia 24
8.1. Referències bibliogràfiques 24
8.2. Bibliografía de Consulta 24
Capítol 9: Annexos 25
9.1. Annex 1. 25
9.2. Annex 2 26
9.3. Annex 3 26

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Volum I
Memòria

PROJECTE FI DE CARRERA

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per obtenir el títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL

Per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Memòria

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per optar al títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL

per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX MEMÒRIA

Índex memòria 2
Resum 5
Resumen 5
Abstract 5
Agraïments 6
Capítol 1: Introducció 7
1.1. Objectiu 7
1.2. Justificació 7
Capítol 2: Generalitats del biodièsel 8
2.1. Què és el biodièsel 8
2.2. Història del biodièsel 8
2.3. Propietats i especificacions del biodièsel 11
2.4. Mescles 17
2.5. Avantatges 17
2.5.1. Avantatges ambientals 17
2.5.2. Avantatges tècnics 18
2.5.3. Avantatges socioeconòmics 18
2.6. Inconvenients 19
2.6.1. Inconvenients ambientals 19
2.6.2. Inconvenients tècnics 19
2.6.3. Inconvenients socioeconòmics 19
2.7. El biodièsel a Europa 19
2.7.1. Evolució de la producció 19
2.7.2. El problema del dúmping 20
Capítol 3: Legislació aplicable 23
3.1. Legislació aplicable al biodièsel 23
3.1.1. Lleis aplicables al biodièsel 23
3.1.2. Lleis que fomenten el consum de biodièsel 23
3.2. Legislació aplicable a la planta 23
Capítol 4: Matèries primeres 24
4.1. Introducció 24
4.2. Triglicèrids 24
4.2.1. Fonts de triglicèrids 24
4.2.2. Justificació de l'oli escollit 26

4.2.3. Propietats dels àcids grassos 32
4.2.4. Pretractament de l'oli 32
4.3. Alcohols 34
4.4. Catalitzadors i neutralitzadors 36
Capítol 5: Reaccions químiques 37
5.1. Transesterificació 37
5.1.1. Factors que afecten la reacció de transesterificació 38
5.1.2. Mecanisme de la transesterificació 39
5.2. Reacció de saponificació 42
5.3. Neutralització d'àcids grassos lliures 42
5.4. Reacció d'esterificació d'àcids grassos 43
Capítol 6: Cinètica 44
6.1. Introducció 44
6.2. Efecte de la temperatura 45
6.3. Cinètica de la reacció 46
6.4. Efecte de la concentració de catalitzador 48
6.5. Composició del metiléster 49
6.6. Conclusió 49
Capítol 7: Processos de producció del biodièsel 50
7.1. Procés discontinu 50
7.2. Procés continu 51
7.3. Procés d'esterificació 52
7.4. Procés combinat esterificació – transesterificació 53
7.5. Procés en condicions supercrítiques 53
Capítol 8: Procés industriaL 54
8.1. Càlcul de la concentració inicial de triglicèrids, CA,0 54
8.2. Volum necessari en el cas d'un RCTA 58
8.3. Volum necessari en el cas del RFP 59
8.4. El pas necessari de la teoria a la pràctica 60
8.5. Tractament de la fase glicèrida 64
8.6. Destil·lació de la glicerina 65
8.7. Tractament de la fase metilèster 66
8.8. Esquema del balanç de matèria 69
Capítol 9: Diagrama de flux 69
9.1. Sistemes del procés 70
9.1.1. Preparació de matèries primeres 70

9.1.2. Reacció 71
9.1.3. Dipòsit de la reacció de transesterificació 71
9.1.4. Separació de fases 71
9.1.5. Purificació de la fase biodièsel 71
9.1.6. Condicionament de la fase glicerina 73
9.1.7. Recuperació de metanol 74
9.1.8. Sistemes auxiliars 74
9.1.9. Matèries primeres 74
9.1.10. Productes obtinguts 74
Capítol 10: Productes 75
10.1. Biodièsel pur 76
10.1.1. Additius del biodièsel 76
10.2. Glicerina 77
10.3. Sulfat de potassi 77
Capítol 11: Ubicació 78
Capítol 12: Conclusions 80
Capítol 13: Bibliografia 82
13.1. Referències bibliogràfiques 82
13.2. Bibliografía de Consulta 82

RESUM

La presa de consciència global de com l'activitat humana afecta a tota la vida del planeta a fet créixer l'interès per les fonts d'energia respectuoses amb el medi. El biodièsel és una d'aquestes fonts d'energia i en aquest projecte s'estudien les seves característiques, avantatges, desavantatges i formes d'obtenir-lo, a través de la planificació d'implantar un procés productiu de biodièsel en una nau industrial. Es fa un estudi econòmic i ambiental d'aquest procés d'implantació.

RESUMEN

La toma de conciencia global de cómo la actividad humana afecta a toda la vida del planeta a hecho crecer el interés por las fuentes de energía respetuosas con el medio. El biodièsel es una de estas fuentes de energía y en este proyecto se estudian sus características, ventajas, desventajas y formas de obtenerlo, a través de la planificación de implantar un proceso productivo de biodièsel en una nave industrial. Se hace un estudio económico y ambiental de este proceso de implantación.

ABSTRACT

The global awareness on how human activity is affecting the life in the whole planet has awakened interest for energy sources which respect the environment. Biodièsel is one of those energy sources. This project studies it and its characteristics, advantages, disadvantages and ways to get it through planning to implement a production process of biodièsel in a warehouse. Economic and environmental studies of the implementation process are also made.

AGRAÏMENTS

Vull agrair a la meva família i als meus amics el suport que m'han donat durant aquests darrers mesos.

També dono les gràcies al doctor Jordi Dosta per la seva paciència i comprensió.

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ

L'energia és un bé bàsic en la societat actual. Moltes de les accions realitzades quotidianament van associades a un consum energètic del que sovint hom no és conscient. Des que va generalitzar-se l'ús de màquines en l'agricultura i la indústria, la segona meitat del segle XVIII, i es van crear les xarxes de distribució d'electricitat, a finals del segle XIX, la demanda d'energia per part de la societat no ha parat d'augmentar. Paral·lelament, el nombre de persones que ha adoptat aquest estil de vida basat en el consum també ha augmentat, fet que encara ha disparat més el consum mundial d'energia.

D'altra banda, des dels anys seixanta ha anat creixent un moviment ecologista que alerta sobre la caducitat de les principals fonts d'energia utilitzades actualment, i sobre l'impacte que aquestes tenen sobre el planeta.

Els biocombustibles actuals es presenten com una alternativa als combustibles fòssils tradicionals, en una posició que hauria de permetre alhora satisfer la demanda energètica i ajudar a protegir el medi.

1.1. Objectiu

L'objectiu del projecte és implantar un procés productiu de biodièsel en una nau industrial, fent-ne un estudi tècnic, econòmic i ambiental.

1.2. Justificació

El biodièsel és un tema que ha causat una certa controvèrsia els últims anys i cau de ple dins de l'àmbit de la química tècnica. S'ha considerat un tema adient per realitzar el projecte de final de carrera.

CAPÍTOL 2: GENERALITATS DEL BIODIÈSEL

2.1. Què és el biodièsel

El biodièsel és un combustible líquid obtingut a partir d'olis vegetals o greixos animals sotmesos a un procés químic. Pot substituir al gasoil (també anomenat petrodièsel, dièsel fòssil o gasoli) en automoció o calefacció, ja que té unes característiques similars.

L'ASTM (American Society for Testing and Material Standard, el defineix com: "*un combustible format per esters monoalquílics d'àcids grassos de cadena llarga derivats d'olis vegetals o greixos animals, anomenat B100, i que compleix els requeriments de la norma ASTM D 6751*".

També es defineix mescla de biodièsel com:"*una barreja de biodièsel que compleix la norma ASTM D 6751 amb dièsel obtingut del petroli, anomenat BXX, on XX representa el percentatge volumètric de biodièsel a la mescla*".

2.2. Història del biodièsel

La possibilitat d'utilitzar biodièsel com a combustible per a motors dièsel es coneix gairebé des de l'aparició d'aquests motors. Durant l'exposició universal de París, l'any 1900 (tres anys després de que Dièsel construís el primer prototip operatiu del seu motor) la companyia Otto oferia demostracions de funcionament de 5 motors Dièsel, un dels quals funcionava amb oli de cacahuet, i la resta amb derivats del petroli, i els visitants no es van adonar de la diferència. La

companyia Otto feia proves amb aquest oli vegetal a instàncies del govern francès, que estava interessat en operar amb aquest combustible perquè era molt abundant a les colònies, amb la intenció última era dotar-les d'independència energètica. El projecte es va descartar mesos després per canvis en el govern francès.

Però la idea va ressorgir als anys 40, i la majoria de països europeus amb colònies tropicals (amb l'excepció de Portugal) es van interessar pel combustibles d'oli vegetal. Els olis de cacahuet i de palma eren els més considerats, tot i que es tenien en compte tot tipus de greixos.

Durant la Segona Guerra Mundial s'usaren olis vegetals com a combustibles d'emergència. A Brasil es va prohibir l'exportació d'oli de llavors de cotó per compensar la manca de gasoil d'importació. A Xina es va produir combustible per a motors dièsel, i substitutius de la benzina i el querosè amb l'oli de les llavors d'un arbre anomenat *tung*. Als Estats Units, veient l'increment de l'ús del petroli, i per por a que escassegés, es van fer experiments amb olis de cotó i de blat de moro, barrejant-los entre ells i amb diesel fòssil.

La primera referència al que actualment es coneix com a biodièsel es troba en una patent belga de 1937 de G. Chavanne, de la Universitat de Brussel·les. S'hi descriu l'ús d'ester metílics d'oli de palma com a combustible per a motors Dièsel. Aquesta patent es pot veure a l'annex.

Als anys 70 Àustria va ser el país pioner en la investigació per obtenir un combustible d'una font alternativa al petroli. Els primers intents es van fer amb oli de colza sense tractar, però la viscositat i els dipòsits carbonosos resultaven problemàtics. Es va seguir investigant la manera de separar els àcids grassos de la molècula, ja que seguia sent un procés més senzill que l'obtenció de petrodièsel i requeria menys inversió inicial.

L'impuls final el va donar l'anàlisi del balanç d'energia. Avaluant tota l'energia esmerçada en produir biodièsel, "del camp a la roda", comparada amb l'energia que subministra, el resultat era un ràtio positiu entrada-sortida de 1 : 3,23 ja que el biodièsel és una forma d'energia solar "gratuïta" emmagatzemada a l'oli de la planta.

Llavors es va començar a produir biodièsel en cooperatives agrícoles a partir de la colza que cultivaven els propis membres. La primera planta industrial es va construir el 1989.

Posteriorment es pren consciència de l'impacte ambiental dels combustibles fòssils i s'accepta majoritàriament la relació entre l'augment de la concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera i l'augment de la temperatura del planeta. A la figura 1 es mostra l'evolució de la temperatura mitja de la terra els darrers 130 anys. A la figura 2 es mostra la variació de la concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera els darrers 50 anys. Aquestes dades van ser preses per l'equip de Charles David Keeling, un dels primers científics que va alertar sobre la influència de l'activitat humana en l'efecte hivernacle i l'escalfament global.

A la figura 3 es veu el sobtat increment de CO_2 a escala geològica.

L'any 1997 es va acordar a Kioto que els països industrialitzats reduirien les seves emissions de gasos d'efecte hivernacle (GdEH) a un nivell un 5% inferior a les de 1990. El Protocol de Kioto va entrar en vigor el 2005 amb la ratificació de Rússia, però els països que emeten mes GdEH (Estats Units i Xina) no l'han

ratificat. Estats Units al·lega que la seva economia no podria resistir aquesta retallada, i Xina, juntament amb altres països en vies de desenvolupament, argumenta que una disminució de les emissions.

En una Conferència de la ONU sobre canvi climàtic celebrada a Cancun el 2010 es va decidir "augmentar el nivell d'ambició de la reducció d'emissions" de GdEH fins entre un 25 i un 40% menys que al1990. La data per complir-ho és el 2020.

La necessitat de molts països industrialitzats de reduir les seves emissions de GdEH els ha portat a promulgar lleis que obliguen als distribuïdors de combustibles a mesclar carburants fòssils amb fraccions menors de biocombustibles.

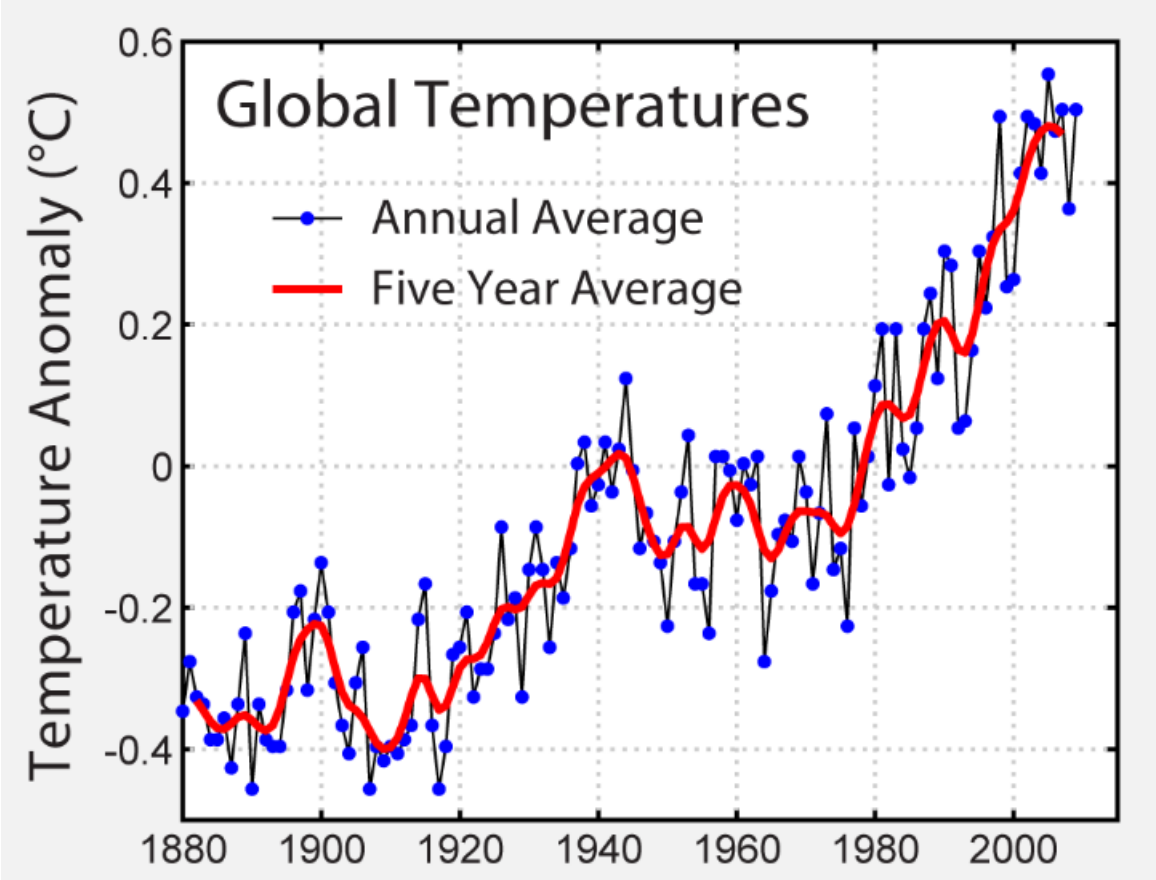


Figura 1. *Variació de la temperatura mitjana a la terra els darrers 130 anys. Font:NASA.*

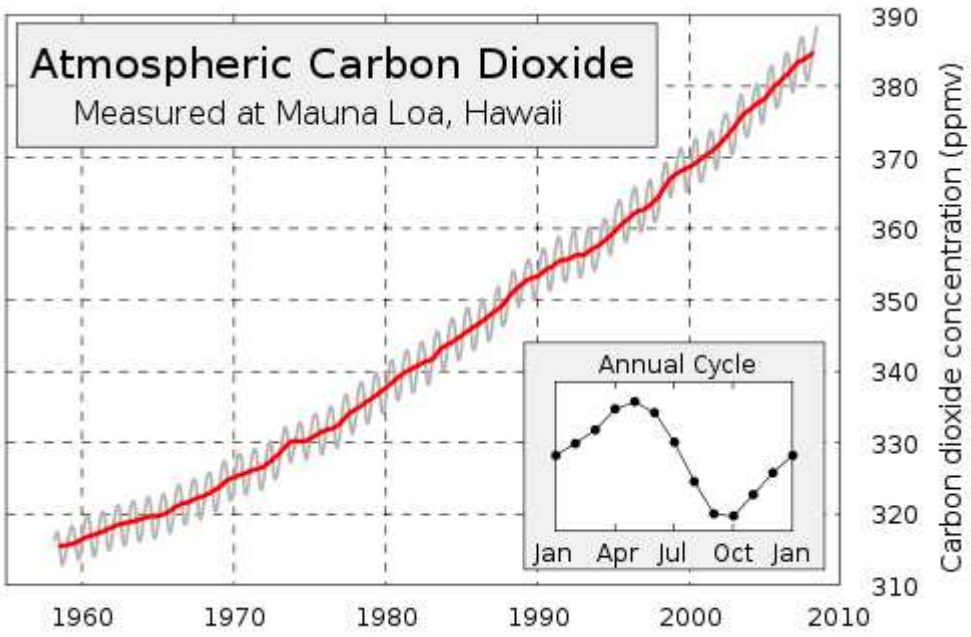


Figura 2. *Variació de la concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera els darrers 50 anys. Font:C. D. Keeling.*

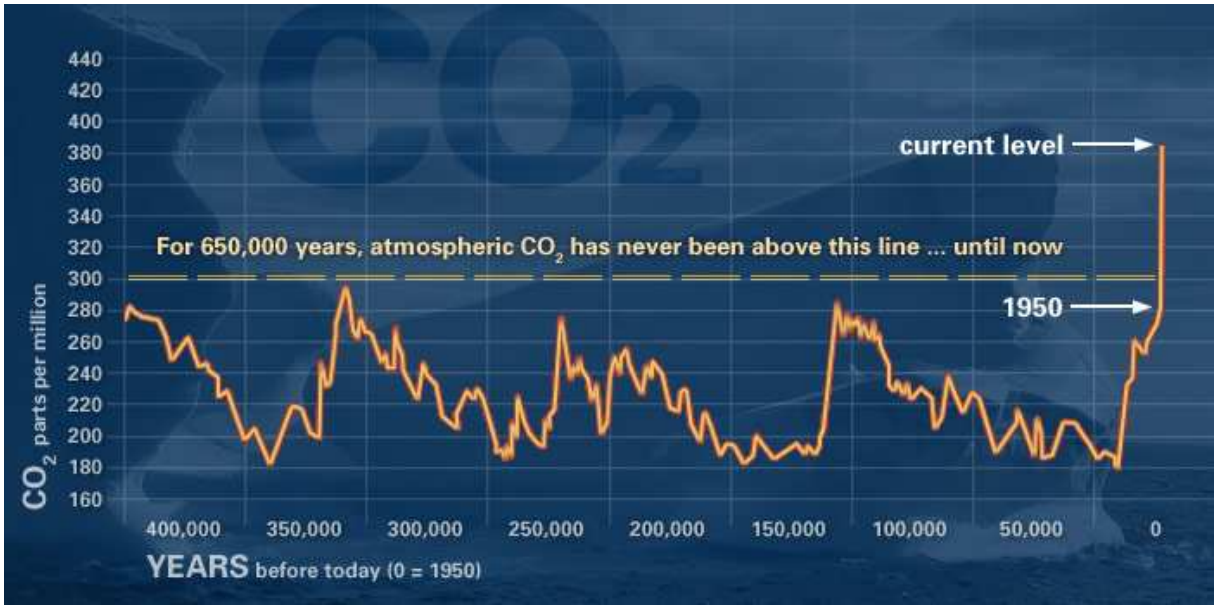


Figura 3*. Variació de la concentració de diòxid de carboni a l'atmosfera els darrers 400 000 anys. Font: NASA.*

2.3. Propietats i especificacions del biodièsel

Les propietats del biodièsel que es distribueix a Europa estan definides per la norma EN 14214 (taula 1). A Espanya són les mateixes excepte per a l'Índex de iode que s'augmenta fins a 140 grams de iode per litre de mostra.

A Espanya el dièsel d'automoció (gasoil A) ha de complir les especificacions que dicta el RD 61/2010 (taula 2). Aquest últim Reial Decret modifica el RD 61/2006 en pocs aspectes però claus per a l'àmbit del biodièsel:

- Marca un màxim de biodièsel en les mescles comercial que es poden distribuir sense informar específicament al consumidor. Aquest límit se situa al 7% de biodièsel (v/v).
- En el cas de gasoils amb més del 7% en volum de biodièsel caldrà indicar el percentatge de biodièsel contingut i el següent anunci: "Abans d'utilitzar aquest producte asseguris de que és apte per al seu motor".

Les característiques del biodièsel han de ser tals que permetin que la seva mescla amb el gasoil compleixi les especificacions requerides per a aquest.

A continuació es detallen les principals característiques dels paràmetres de caracterització del biodièsel:

Taula 1. *Especificacions per al biodièsel marcades per la norma EN 14214*

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido en éster [a]	% (m/m)	96,5 [b]		EN 14103
Densidad a 15°C [c]	kg/m^2	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C [d]	mm^2/g	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	prEN ISO 3679 [e]
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Resíduo de carbón (en 10% de residuo destilado) [f]	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano [g]		51,0		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total [h]	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	Horas	6,0	-	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g		120	EN 14111
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)		12,0	EN 14103
Ésteres de metilo poli-insaturados [i] (> = a 4 dobles enlaces)	% (m/m)		1	
Contenido de metanol	% (m/m)		0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéidos	% (m/m)		0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos [j]	% (m/m)		0,20	EN 14105
Glicerol libre [j]	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K) [K]	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Metales del grupo II (Ca+Mg) [l]	mg/kg		5,0	prEN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg		10,0	EN 14107

Nota: El valor de l'index de iode a Espanya és de 140 g de Iode/100 g.

Taula 2. *Especificacions pel gasoil comercialitzat a Espanya.*

Características	Unidad de medida	Límites (1)		Métodos de ensayo		
		Mínimos	Máximos	En EN 590 (2)	Normas ASTM (5)	Normas UNE (5)
Número de cetano		51,0	-	EN ISO 5165/ EN 15195 (6)	D 613	UNE-EN ISO 5165 / UNE-EN 15195
Índice de cetano		46,0	-	EN ISO 4264	D 4737	UNE-EN ISO 4264
Densidad a 15ºC	kg/m^3	820	845	EN ISO 3675 EN ISO 12185	D 4052	UNE-EN ISO 3675 UNE-EN ISO 12185
Hidrocarburos policíclicos aromáticos (3)	%m/m	-	8	EN 12916		UNE-EN 12916
Contenido en azufre (4)	mg/kg	-	10	EN ISO 20846 EN ISO 20884		UNE-EN ISO 20846 UNE-EN ISO 20884
Destilación: · 65% recogido · 85% recogido · 95% recogido	ºC	 250	 350 360	EN ISO 3405	D 86	UNE-EN ISO 3405
Viscosidad cinemática a 40ºC	mm^2/s	2,00	4,50	EN ISO 3104	D 445	UNE-EN ISO 3104
Punto de inflamación	ºC	superior a 55		EN ISO 2719	D 93	UNE-EN ISO 2719
Punto de obstrucción filtro frío: · Invierno (1 oct.-31 marzo) · Verano (1 abril-30 sept.)	ºC	 - -	 - 10 0	EN 116		UNE-EN 116
Residuo carbonoso (sobre 10 %v/v residuo de destilación)	%m/m	-	0,30	EN ISO 10370	D 4530	UNE-EN ISO 10370
Lubricidad, diámetro huella corregido (wsd 1.4) a 60ºC	µm	-	460	EN ISO 12156-1		UNE-EN ISO 12156-1
Contenido en agua	mg/kg	-	200	EN ISO 12937		UNE-EN ISO 12937
Contaminación total (partículas sólidas)	mg/kg	-	24	EN 12662		UNE-EN 12662
Contenido de cenizas	%m/m	-	0,01	EN ISO 6245	D 482	UNE-EN ISO 6245
Corrosión lámina de cobre (3 h. a 50 ºC)	escala	-	clase 1	EN ISO 2160	D 130	UNE-EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	g/m^3 horas	- 20 (7)	25	EN ISO 12205 EN 15751	D 2274	UNE-EN ISO 12205 UNE-EN 15751
Color			2		D 1500	
Contenido en FAME (8)	%v/v		7			UNE-EN 14078
Transparencia y brillo		Cumple			D 4176	
Aditivos y agentes trazadores	Regulados por la Orden PRE/1724/2002, de 5 de julio, por la que se aprueban los trazadores y marcadores que deben incorporarse a determinados hidrocarburos para la aplicación de los tipos reducidos establecidos en la Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales, modificada por la Orden PRE/3493/2004, de de 22 de octubre.					

- Contingut en èster: es funció de la qualitat del procés. Limita a un 3,5% en pes d'additius i impureses.

- Densitat a 15ºC:La densitat del biodièsel és superior a la del gasoil convencional, i per això un motor amb sistema volumètric d'injecció (tots) admet més massa de combustible per cilindre i cicle, sota les mateixes condicions de règim, posició d'accelerador i temperatura, quan funciona amb biodièsel. Les normes de qualitat de combustible dièsel estableixen valors límit per a aquesta propietat, ja que els sistemes d'injecció estan optimitzats en un rang més o menys estret de densitat per a mantenir el dosatge de combustible. Una densitat massa baixa elevaria el consum volumètric de combustible, perjudicant l'usuari final. D'altra banda, una densitat massa elevada en el cas del biodièsel limitaria encara més la proporció màxima de biodièsel que es pot barrejar amb gasoil perquè la

barreja resultant compleixi l'EN 590, i per això es pot parlar d'un caràcter limitador de la densitat.

- Viscositat a 40ªC: Reflexa la resistència del líquid a fluir. Una viscositat massa alta provoca problemes en la injecció a la cambra de combustió, dificultant la correcta atomització del combustible i augmentant la temperatura d'autoignició.

- Punt d'inflamabilitat o punt de flama (Flash Point): és la temperatura més baixa a la que es volatilitza prou biodièsel per formar una mescla combustible amb l'aire. Es pot veure reduït per la presencia d'un excés de metanol causada per un procés de fabricació deficient.

- Contingut en sofre: el diòxid de sofre és la principal causa de la pluja àcida i la reducció de les seves emissions és una meta constant en el món dels combustibles. El biodièsel no hauria de portar sofre ja que les seves matèries primes no en contenen. Un excés de sofre pot ser degut a contaminació en l'emmagatzematge o el transport.

- Nombre de cetà: es correspon amb la fracció volumètrica de cetà (hexadecà) en una mescla de referència que té el mateix punt de flama que el biodièsel. Un nombre de cetà alt indica que el biodièsel tindrà un temps d'ignició curt i una combustió completa i uniforme. Un nombre de cetà baix reflexa un temps d'ignició massa llarg seguit d'una combustió massa ràpida, que en un motor causa incrustacions, sobrepeSsions i fatiga mecànica.

- Residu carbonós: com s'ha indicat al punt anterior, una combustió deficient causa acumulacions carbonoses al motor. També poden ser causades per impureses presents al combustible.

- Contingut en cendres de sulfats: mesura la presència d'impureses que causen acumulacions en le motor. Poden indicar la presencia de restes de catalitzador al biodièsel.

- Contingut en aigua: depèn del procés de producció, principalment de l'eficàcia de l'assecat. En concentracions superiors a 1g/Kg l'aigua deixa de ser soluble en biodièsel i satura. Si es dona aquesta situació es pot causar corrosió en els dipòsit i el motor, i creixement de microorganismes que provoquin obstrucció de filtres.

- Contaminació total: causada per elements presents en la matèria prima o sabons originats en reaccions que competeixen amb la transesterificació.

- Corrosió en làmina de coure: és una mesura de la capacitat del biodièsel de corroure elements del motor formats per coure o els seus aliatges.

- Estabilitat a l'oxidació: és una característica que prediu l'envelliment del combustible i és més gran que la del dièsel fòssil. Per a assegurar aquesta estabilitat, la majoria de les plantes productores de biodièsel hi afegeixen additius antioxidants. Atès que el mètode per a mesurar l'estabilitat a l'oxidació per al biodièsel és radicalment diferent a la utilitzada per al gasoil, i que els límits que estableixen les normatives s'expressen en unitats diferents, no es poden fer correlacions entre els resultats obtinguts.

- Valor àcid: depèn de la matèria prima i del procés de producció. Un civalor elevat indica la presència d'àcids grassos i/o inorgànics lliures. Una acidesa elevada provoca corrosió en diverses parts de l'automòbil i un augment de la velocitat de degradació del biodièsel.
- Índex de Iode: depèn exclusivament de la matèria prima en quantifica el grau de insaturació presents. Les insaturacions són tenen una gran influència en el comportament físic del biodièsel i influeixen en la viscositat, la cristal·lització a baixes temperatures i el valor del nombre de cetà. En el comportament químic augmenten la reactivitat afavorint reaccions de polimerització i hidròlisi. La taula 3 mostra la relació entre l'índex de iode, l'estabilitat a l'oxidació i el punt d'obstrucció de filtre fred pera biodièsels procedents de diferents olis.

Taula 3. *Propietats de diferents biodièsels.*

BIODIESEL (materia prima)	ÍNDICE DE YODO (g I/100 gramos)	ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN (h)	POFF (°C)
COLZA	112-114	5 a 10	-10
GIRASOL	125-130	0,5 a 3	0
SOJA	125-130	5 a 10	-5

- Contingut en monoglicèrids i diglicèrids: depenen de la transesterificació, i la seva presència indica que la reacció ha estat incompleta. Provoquen dipòsits als injectors i als cilindres. Els monoglicèrids tenen un punt de fusió elevat i una solubilitat baixa, pel que contribueixen a la cristal·lització a baixes temperatures.
- Contingut en triglicèrids: depèn exclusivament del procés de transesterificació. Un valor elevat indica la presència d'oli sense reaccionar. Augmenten considerablement la viscositat del biodièsel i causen dipòsits en cilindres i vàlvules.
- Glicerina lliure: depèn del procés de producció. La seva presència indica deficiències en la decantació i el rentat del biodièsel, i provoca un increment en les emissions d'aldehids i acroleïna, una substància que irrita les vies respiratòries
- Glicerina total: és la suma de la glicerina lliure i la que contenen els acilglicèrids presents al biodièsel.

- Metalls grup del I (Na+K): la seva presència depèn principalment del procés de producció, i indica la presència de restes de. Catalitzador. Poden provocar dipòsits i catalitzar reaccions de polimerització.
- Metalls del grup II (Ca+Mg): al igual que els metalls del grup, la seva presència depèn del procés productiu i poden catalitzar reaccions de polimerització. Indiquen la presència de sabons insolubles.
- Contingut en fòsfor: si el biodièsel conté quantitats elevades de fòsfor les emissions de partícules també seran elevades, i s'escurçarà la vida útil del catalitzador d'oxidació del motor del vehicle. El contingut en fòsfor depèn de la matèria prima. Als olis vegetals depèn del grau de refinat, pel que pot haver-hi quantitats menyspreables de fòsfor en olis d'alta qualitat i valors pròxims a 100 ppm en olis pitjors.
- Punt d'obstrucció de filtre fred: Tot i no constar a la EN 14214, aquest paràmetre és primordial a l'hora de valorar la qualitat d'un biodièsel ja que indica la temperatura mínima a què pot fluir el biodièsel. L'assaig consisteix en fer passar biodièsel refredat a través d'un filtre estandarditzat. És una mesura més pràctica que la determinació del punt d'enterboliment (*Cloud Point*), que indica quan apareixen els primers cristalls per no es correspon amb la temperatura a la qual no es viable que un motor operi amb biodièsel. Depèn del grau d'insaturació de l'oli de partida. Es pot millorar amb additius.

2.4. Mescles

El biodièsel es pot comercialitzar pur o mesclat amb petrodièsel. Les mescles es denominen 'BXX', on XX representa el percentatge de biodièsel que conté la mescla. Les mescles distribuïdes actualment encara han de complir amb el que indica EN-590, que marca la qualitat per al gasoil d'automoció, ja que no tot el parc de vehicles està preparat per operar amb biodièsel com a combustible, a causa de les seves propietats dissolvents.

2.5. Avantatges

2.5.1. Avantatges ambientals

- La principal raó per a recomanar l'ús del biodièsel és el seu caràcter renovable i, en conseqüència, el seu consum —en substitució del gasoil d'origen fòssil— contribueix a estalviar emissions de gasos amb efecte d'hivernacle. Cal remarcar que aquest estalvi es manifesta sobre el cicle de vida complet del biodièsel.
- Es contribueix a millorar la qualitat de l'aire, atès que es redueixen les emissions tòxiques. Aquest argument és especialment atractiu per als ajuntaments, doncs l'ús del biodièsel en les seves flotes els proporciona un mitjà per a millorar la qualitat de l'aire de les seves ciutats.

- En la mesura que s'utilitzin matèries residuals (olis de cuina, greixos animals), es contribueix a revaloritzar i eliminar aquests residus i a evitar l'impacte que podrien provocar sobre aigües i sòls, a més d'embossar conductes i distorsionar el funcionament de les plantes de depuració d'aigües.

- Es contribueix a reduir el risc d'abocaments d'alt impacte ecològic sobre sòls o mars, tant perquè és més biodegradable comparat amb el petroli com perquè el model de producció distribuït geogràficament —que necessàriament va associat al biodièsel— redueix distàncies de distribució (reduint, de passada, costos i emissions de transport).

2.5.2. Avantatges tècnics

- La barreja de biodièsel amb gasoil, fins i tot a baixes concentracions, pot millorar la lubricitat del combustible. La lubricitat d'un gasoil es pot incrementar significativament a concentracions tan baixes com del 0,25% en volum de biodièsel. Aquest tipus d'avantatges fan que les barreges per sota del 5%, que per llei realitzen les distribuïdores de gasoils, fan millorar la lubricitat d'uns combustibles que l'han perduda com a resultat de les contínues disminucions de les quantitats màximes admeses de sofre. Estudis recents indiquen que un gasoil de baix contingut de sofre recupera completament la seva lubricitat amb la barreja d'un 2% de biodièsel.

2.5.3. Avantatges socioeconòmics

- En consumir biodièsel es contribueix a un model energètic més sostenible que el que protagonitza el petroli, no només a causa de l'efecte hivernacle, sinó pel creixent ritme de consum de les reserves de petroli.

- Es contribueix igualment a la diversificació energètica, un fet que redueix riscos de falta de proveïment, multiplica les solucions davant les dificultats de subministrament i contribueix a reduir la concentració econòmica i de poder en un nombre reduït d'empreses o governs, evitant així violacions de la lliure competència i de preus abusius.

- Es contribueix a l'autoabastament energètic, millorant la seguretat del subministrament i fent que la riquesa generada reverteixi sobre el país mateix, la qual cosa té com a conseqüència un benefici sobre la balança de pagaments (molt deficitària al nostre país, precisament per culpa de l'energia) i sobre la creació de llocs de treball.

- Es contribueix a fomentar i protegir l'activitat agrícola millorant les condicions econòmiques en l'àmbit rural i evitant l'erosió de molts sòls agrícoles abandonats per les limitacions imposades als cultius alimentaris per la política agrària. Això pot contribuir, al seu torn, a equilibrar la distribució de població per la geografia del país.

- Per a acabar, l'usuari particular pot consumir biodièsel amb la tranquil·litat que la qualitat i la sostenibilitat mediambiental i social del producte estan protegides per les normes europees corresponents i que, en la mesura que el biodièsel que consumeix compleixi aquestes normes, el seu vehicle no

serà sotmès a perjudicis de funcionament habitual ni a riscos de comportament a llarg termini.

2.6. Inconvenients

2.6.1. Inconvenients ambientals

- La creació de grans extensions de monocultiu obliga a usar grans quantitats de d'herbicides, insecticides, fertilitzants, productes químics més o menys agressius per a controlar les possibles plagues que poden perjudicar la salut (en aquest cas la dels conreadors, perquè ningú no es menjarà la collita) i la qualitat del sòl. A més, una extensió monocultivada és sempre molt més vulnerable a les plagues que una zona on es facin conreus mixtos amb diverses espècies.
- La considerable despesa d'aigua és, d'altra banda, l'inconvenient principal que presenta la producció de biodièsel en zones amb dèficit hídric, ja que el mètode convencional requereix entre quatre i cinc tones d'aigua per a produir una tona de biodièsel.

2.6.2. Inconvenients tècnics

- A baixes temperatures pot començar a cristal·litzar obstruint els conductes del combustible.
- Per les seves propietats solvents, pot estovar i degradar alguns materials, com ara el cautxú natural i l'escuma de poliuretà. És per això que en el cas de vehicles antics pot ser necessari canviar alguns components del motor abans d'usar biodièsel.

2.6.3. Inconvenients socioeconòmics

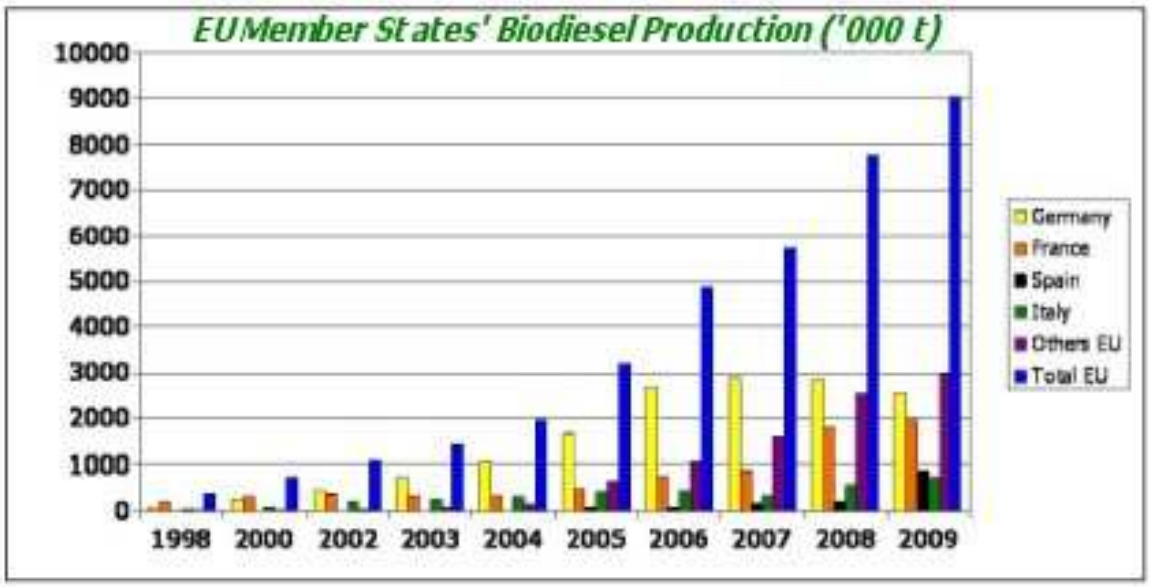
- Per ara, al biodièsel troba l'inconvenient principal en el preu. Els seus costos doblen dels de la gasolina i el gasoil, i això sense afegir-hi els impostos.
- Perquè els biocombustibles siguin significatius en el mercat energètic mundial, són necessàries grans superfícies de cultiu, ja que del total de la plantació només s'aconsegueix un 7 % de combustible. En el cas d'Espanya, si s'utilitzés com a sòl cultivable una tercera part del territori, només permetria cobrir la demanda interna de combustible.
- El fet que algunes matèries primes del biodièsel siguin alhora la base de l'alimentació humana en certes zones del món ha creat un augment de la demanda que ha significat un augment de del preu dels comestibles que han acusat les capes més desfavorides de la població.

2.7. El biodièsel a Europa

2.7.1. Evolució de la producció

La producció de biodièsel ha augmentat contínuament en l'última dècada. La figura 4 en mostra l'evolució a la Unió Europea des de 1998. Cal destacar que és el primer any que l'European Biodièsel Board inclou la producció espanyola de forma individual en aquest gràfic de resum, potser pel fet que s'ha superat la producció italiana. Paral·lelament a l'augment de la producció, també ha augmentat molt la capacitat de producció, arribant a prop de 22 milions de tones. El principal motiu d'aquest creixement és la promoció de politiques que estableixen el mínim de biodièsel que cada país ha de mesclar amb el gasoil.

Figura 4. *Producció anual de biodièsel a la UE (en milers de tones)*



2.7.2. El problema del dúmping

La pràctica del dúmping consisteix a vendre a l'estranger productes nacionals a un preu inferior al que té al país d'origen.

Les plantes de producció de biodièsel europees han acusat aquest problema en els darrers anys que les ha portat a disminuir la producció molt per sota de la seva capacitat, o fins i tot a atura-la en els casos més crítics. La causa ha estat la importació massiva de biodièsel procedent dels Estats Units.

Als EUA el biodièsel es beneficia d'un crèdit fiscal equivalent a 1 dolar per cada galó (3,8 L) de biodièsel mesclat amb gasoil. El que fan els productors americans és B99 (biodièsel al 99%), i amb aquest 1% de gasoil aconsegueixen una subvenció equivalent a uns 0,2€ per litre.

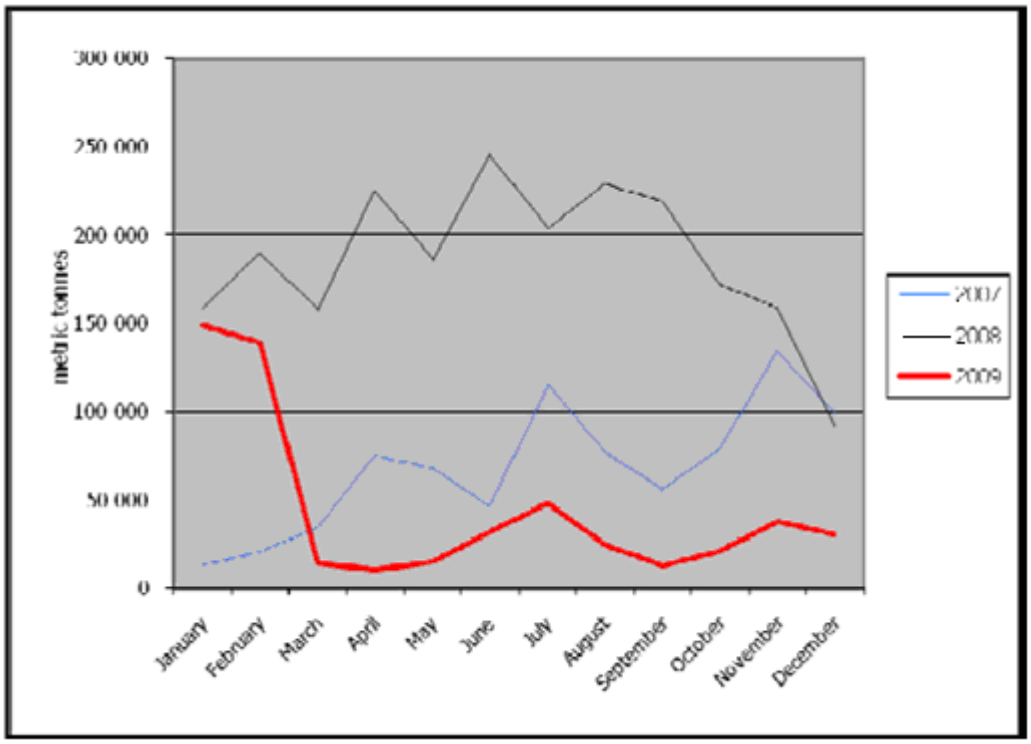
Un cop el B99 americà arriba al nostre país es veu beneficiat per l'exempció en l'Impost Especial d'Hidrocarburs, establerta per beneficiar els biocarburants. Això suposa una reducció de preu d'uns 0,27€ per litre.

Aquests descomptes eren tan profitosos que els productors americans van arribar a importar biodièsel d'altres països, com ara Indonèsia o Malàisia, hi afegien un 1% de gasoil i el reexportaven immediatament en forma de B99 (*Splash and Dash*). Aquesta practica va ser prohibida pels estats units el 2008, però el problema del dumping no desaparegué, ja que es calcula que només representava un 10% de les importacions dels EUA a la UE. La majoria del B99

d'EUA fa servir matèries primes del mateix país degut a les mesures de suport que hi tenen els agricultors.

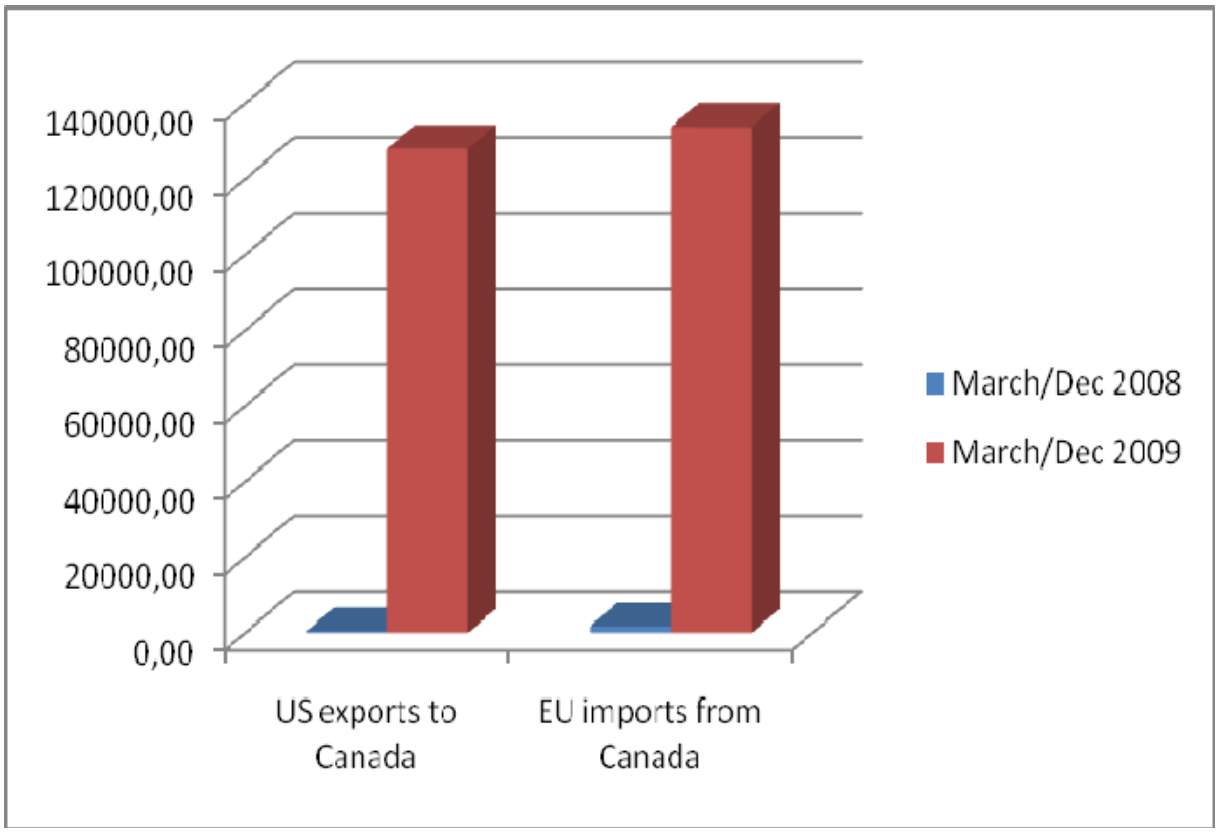
Els productors europeus van denunciar la situació a la Comissió Europea el 2007, ja que els seus marges de benefici es reduïen dramàticament, i aquesta va establir mesures antidúmping contra el B99 el març de 2009. A la figura 5 es mostra l'evolució de la importació de B99 des dels EUA de 2007 a 2009.

Figura 5. Evolució de la importació de B99 des dels EUA (Tm). Font EBB.



Però des de la mateixa entrada en vigor dels impostos cap a les importacions de biodièsel estatunidenc, es van detectar nous patrons d'importació de biodièsel nord-americà. La figura 6 mostra la variació del comerç de biodièsel triangular EUA/Canadà/UE entre els anys 2008 i 2009, en els períodes març-desembre. Notis que al març de 2009 van entrar en vigor les lleis antidúmping.

Figura 6. *Comerç de biodièsel entre EUA, Canadà i la UE.*



Sembla clar que s'està exportant biodièsel a Europa via Canadà. També es fa el mateix a través de Singapur.

Una altra pràctica és importar biodièsel en mescles que no es veuen afectades per els impostos antidúmping, com ara el B19

Mitjançant estratègies com aquestes, que no són pràctiques comercials normals, els exportadors estatunidencs aconsegueixen evitar les mesures antidúmping.

L'*European Biodièsel Board*, l'associació dels principals productors de biodièsel europeus, i principals afectats per aquestes pràctiques, ha demanat a la UE que prengui les accions necessàries per acabar amb el dúmping. La Comissió Europea va iniciar l'agost de 2010 una investigació per determinar l'existència de frau en les importacions de B99. Si es demostressin les irregularitats, la UE podria reclamar els impostos evitats els darrers 3 anys i imposar fortes sancions econòmiques.

CAPÍTOL 3: LEGISLACIÓ APLICABLE

En aquest capítol es recullen les principals lleis que apliquen tant al biodièsel, a la seva producció i a la planta de fabricació.

3.1. Legislació aplicable al biodièsel

3.1.1. Lleis aplicables al biodièsel

La principal norma espanyola que defineix les característiques que ha de tenir el biodièsel és el ***REAL DECRETO 61/2006,*** *de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes*. Aquest RD es veu modificat pel ***Real Decreto 1088/2010***, *de 3 de septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo.* Aquests RD indiquen quines són les especificacions que han de complir el dièsel comercial i el biodièsel. Per al dièsel marca la Norma Europea 14214.

3.1.2. Lleis que fomenten el consum de biodièsel

DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO *de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE.* Insta als estats membres de la UE a promoure l'us de fonts d'energia renovables i marca una quota mínima d'energia procedent d'energies renovables per a cada país, a assolir el 2020. Per a Espanya marca un 20%

3.2. Legislació aplicable a la planta

Real Decreto 379/2001, *de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE-APQ-1, MIE-APQ-2, MIE-APQ-3, MIE-APQ-4, MIE-APQ-5, MIE-APQ-6 y MIE-APQ-7.* Regula l'emmagatzematge de productes químics.

Real Decreto 2177/1996, *de 4 de octubre, por el que se aprueba la Norma Básica de la Edificación "NBE-CPI/96: Condiciones de protección contra incendios en los edificios".*

Real Decreto 314/2006, *de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación.*

Ley 31/1995 de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales.

CAPÍTOL 4: MATÈRIES PRIMERES

4.1. Introducció

La producció de biodièsel tendeix a provenir majoritàriament dels olis extrets de plantes oleaginoses, especialment gira-sol (a Espanya i Itàlia) i colza (el centre d'Europa).

Qualsevol matèria que contingui triglicèrids pot utilitzar-se per a la producció de biodièsel (gira-sol, colza, soja, olis de fregit usats, sèu de vaca,...).

A Espanya, la utilització d'olis usats és encara significativa, així com la de l'oli de gira-sol. A continuació s'enumeren les principals matèries primeres que podrien ser usades per a l'elaboració de biodièsel:

4.2. Triglicèrids

4.2.1. Fonts de triglicèrids

a) Olis vegetals convencionals

- Oli de gira-sol: la matèria prima més usada a Espanya, principalment per raons climàtiques (hores de sol anuals).
- Oli de colza: el més usat arreu del món per a la producció del biodièsel.
- Olis de soja: la principal matèria prima als Estats Units.
- Oli de coco i palma: requereixen un clima tropical per a un correcte creixement

A la figura 7 es mostren les quantitats de llavors destinades a la producció d'oli a la UE l'any 2006.

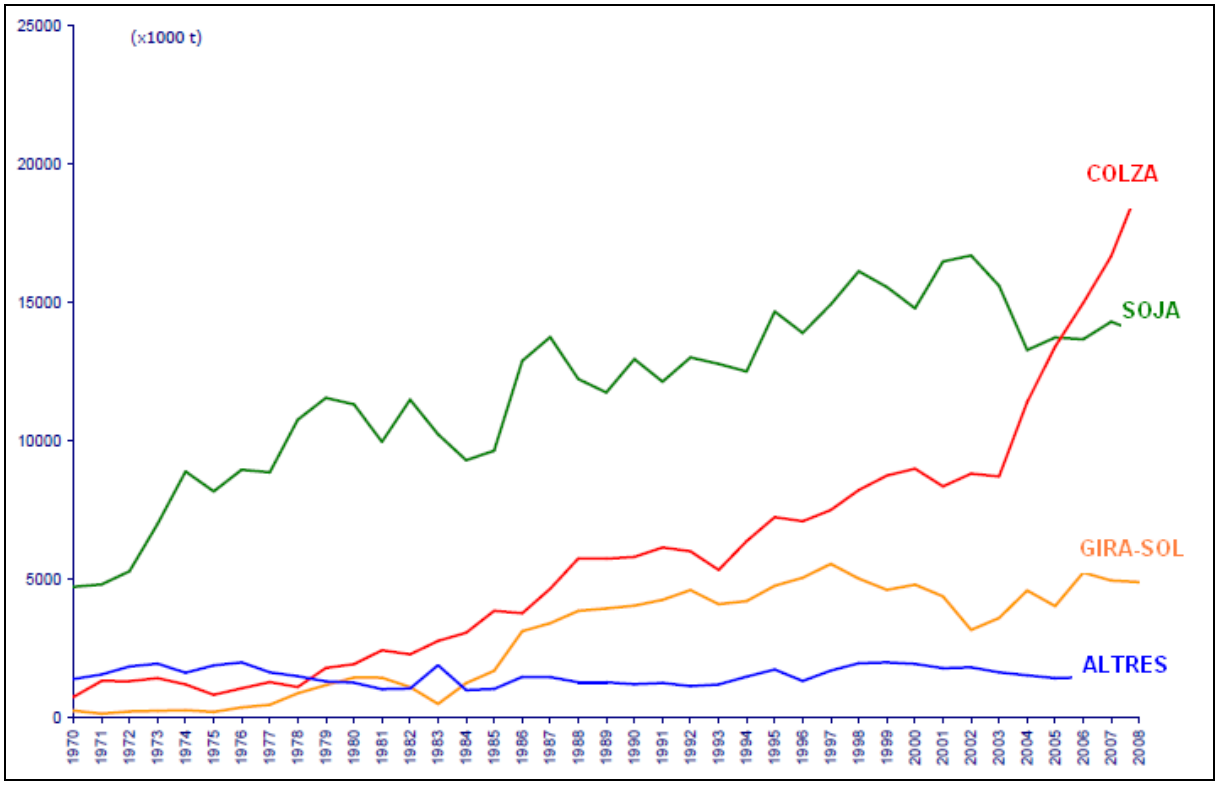


Figura 7. *Quantitats de llavors destinades a la producció d'oli a la U.E.*

b) Olis vegetals alternatius: A més dels olis vegetals convencionals, existeixen altres espècies més adaptades a les condicions del país on es desenvolupen i millor posicionades en l'àmbit dels cultius energètics.

- Oli de Brassica carinata
- Oli de Cinara curdunculus
- Oli de Camelina sativa
- Oli de Crambe abissinica
- Oli de Pogianus
- Oli de Jatropha curcas

c) Olis de llavors modificades genèticament:mitjançant l'enginyeria genètica s'aconsegueix una menor proporció de insaturacions, fet que millora les propietats del producte final

- Oli de gira-sol d'alt oleic

d) Greixos animals: poden utilitzar-se com a matèria prima de la transesterificació per obtenir biodièsel. El sèu té diferents graus de qualitat respecte a la seva utilització a l'alimentació, emprant-se els de pitjor qualitat en la formulació dels aliments d'animals. L'aplicació de greixos animals va sorgir de la prohibició de la seva utilització en la producció de pinsos, arran de l'aparició de la malaltia de les" vaques boges" (encefalopatia espongiforme bobina) com a sortida per als mateixos com a

subproducte. Malgrat això, actualment no existeix un nivell d'aplicació industrial a Espanya.

- Sèu de vaca
- Sèu de búfal

e) Olis de fregit usats: L'oli de fregit usat és una de les alternatives amb millors perspectives en la producció de biodièsel, ja que és la matèria prima més barata, i amb la seva utilització s'eviten els costos de tractament com a residu. Espanya és un gran consumidor d'olis vegetals, sobretot els d'oli d'oliva i gira-sol. Per la seva part, els olis usats presenten un baix nivell de reutilització, pel que no sofreixen grans alteracions i mostren una bona aptitud per al seu aprofitament com a biocombustible. La producció dels olis usats a Espanya se situa entorn a les 750.000 tones/any, segons xifres del 2004. A més, com a valor afegit, la utilització d'olis usats significa la bona gestió i ús del residu. L'informe sobre el marc regulatori dels carburants proposa reciclar oli de fregit en biodièsel. Aquesta alternativa és la que més avantatges té perquè, a més de produir combustible, elimina un residu contaminant com és l'oli usat. Aquest oli dóna problemes al depurar l'aigua; malgrat això, la seva recollida és problemàtica. La Comissió Europea proposa que el Ministeri de Medi Ambient i els Ajuntaments creïn un sistema de recollida d'oli fregit, oleïnes i greixos en tres etapes: industrial, hostaleria i domèstica. La utilització de olis usats presenta dificultats logístiques, no solament per la seva recollida, com s'ha dit, sinó també pel seu control i traçabilitat degut al seu caràcter de residu. En el cas espanyol, la recollida no està sent promoguda enèrgicament per l'Administració malgrat que la Llei 10/98 de Residus estableix la prohibició d'abocar olis usats, el qual és un incentiu més per a la seva utilització en la fabricació de biodièsel.

f) Olis d'altres fonts: Per altra part, és interessant assenyalar la producció de lípids de composicions similars als olis vegetals, mitjançant processos microbians, a partir d'algues, bactèries i fongs, així com a partir de microalgues. Aquests processos estan prenent força els darrers temps i han passat a formar part del que s'anomena biocombustibles de segona generació.

4.2.2. Justificació de l'oli escollit

A la taula 4 es llisten diversos cultius vegetals i la seva producció d'oli per hectàrea i any.

***Taula 4**. Producció d'oli de diversos cultius*

Nom	Nom científic	Producció anual (L/Ha.any)
Soja	Glicine max	***420***
Arròs	Oriza sativa	770
Gira-sol	Helianthus annuus	***890***
Maní	Arachis hipogaea	990

Colza	Brassica napus		***1100***
Ricí	Ricinus communis	1320	
Alvocat	Persea americana	2460	
Coco	Cocos nucifera	2510	
Cocoter	Acrocomia aculeata	4200	
Palma	Elaeis guineensis		***5550***

S'han ressaltat els més utilitzats al món per a la producció de biodièsel. Es pot apreciar que la colza està entre els cultius que rendeixen més oli, si no es consideren els cultius tropicals. Seguidament (taula 5) es llisten els valors d'algunes propietats importants des del punt de vista de la producció de biodièsel, tant per l'oli de colza com pels seus èsters. Es pot apreciar que l'èster metílic de colza té unes propietats molt similars al gasoil. La viscositat és l'únic valor que és sensiblement pitjor per a l'èster.

Taula 5. Propietats de l'oli de colza i els seu èster metílic.

PROPIETATS	OLI DE COLZA	ESTER METÍLIC D'OLI DE COLZA	GAS-OIL
Densitat a 15°C kg/l	0,916	0,883	0,84
Nombre de Cetans	31,8 brut 36,4 semi-refinat	49 a 52,5	48 a 51,5
Punt d'inflació °C	–	118	64
C.F.P.P.(*) °C	+ 20	– 20	– 21
Viscositat (a 20°C) cSt	77,8	7,5	4,2
P.C.S. MJ/l	34,3	35,3	38,5

(*) C.F.P.P.: Temperatura límit de filtrabilitat
Font: Stazione Sperimentale per i Combustibili, Milan
Institut Français du Pétrole, Paris
Experiences d'utilisation des biocarburants, Comissió de les Comunitats Europees, 1993

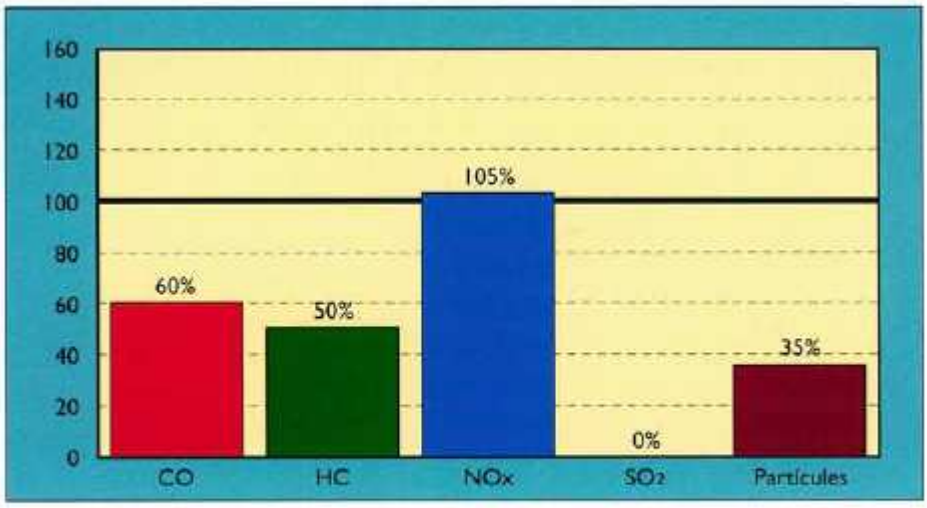
A la taula 6 es comparen la potència i l'eficiència efectiva obtingudes en un motor d'injecció directa al utilitzar èster metílic de colza i gasoil. Els valors són molt similars.

Taula 6. Comparació de la potència i l'eficiència efectiva de l' èster metílic de colza i gasoil.

	Ester Metílic de Colza	Gas-oil
Potència (kW)	18.64	18.66
Eficiència efectiva (*)	0.325	0.317

(*) Índex de conversió definit com la relació entre l'energia produïda i l'energia consumida.
Font: Institut Français du Petrole, Paris

A la figura 8 es comparen les emissions a l'atmosfera de l'èster metílic de colza amb les del gasoil. Es consideren les emissions de gasoil com el 100%. La reducció és important en totes excepte en les d'òxid de nitrogen, que tenen un lleuger augment.



Font: Stazione Sperimentale per i Combustibili, Milan
Institut Français du Pétrole, Paris
Departament de Biomasa de l'ENEA, Roma
Experiences d'utilisation des biocarburants, Comissió de les Comunitats Europees, 1993

Figura 8. Representació de les emissions a l'atmosfera de l'èster metílic de colza respecte les del gasoil (100%).

La taula 7 mostra la comparació d'emissions de diòxid de carboni entre el biodièsel de colza i el gasoil.

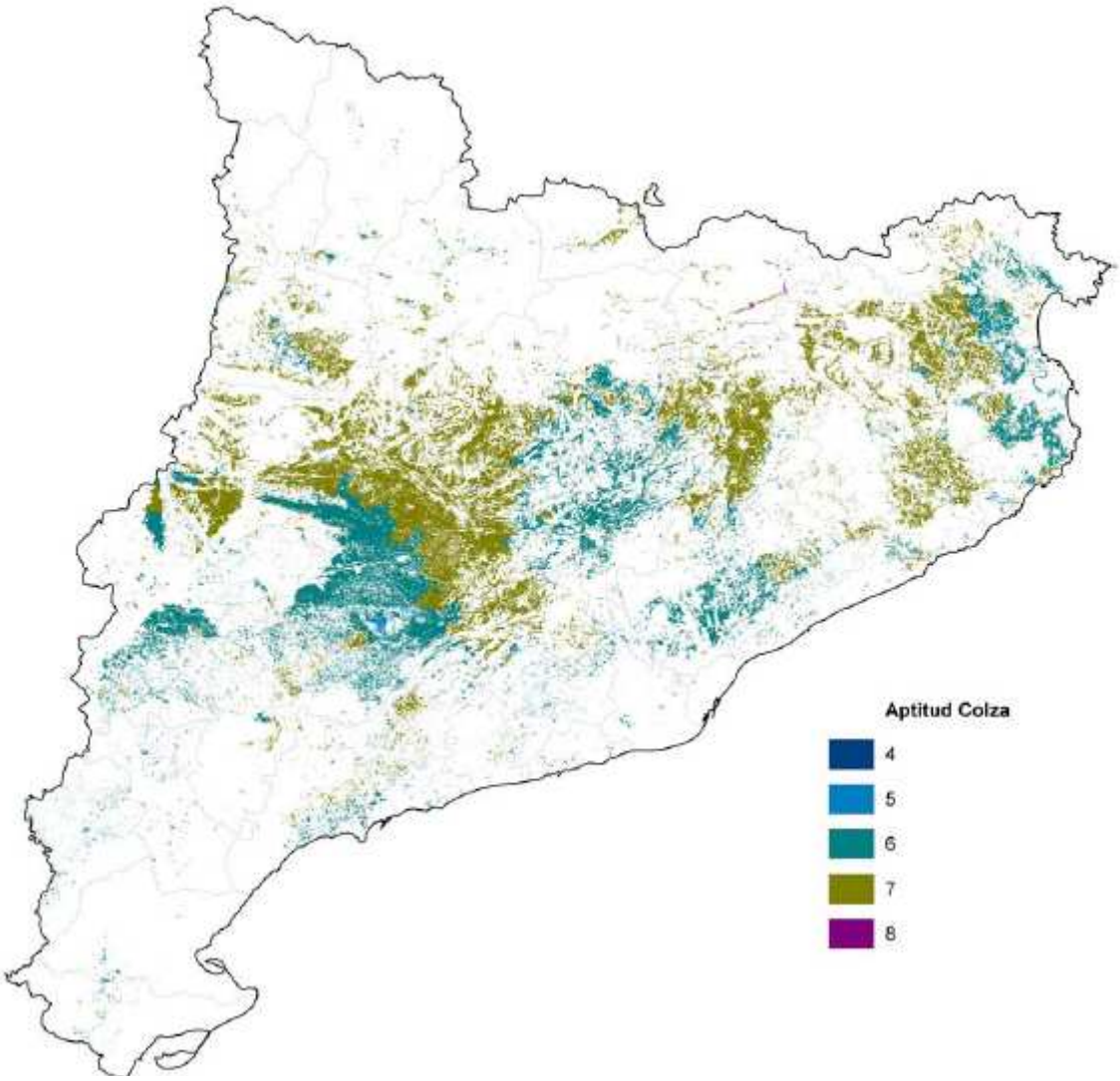
Taula 7. Comparació d'emissions.

CO_2	ESTER Emissions total (gr/l)	GAS-OIL Emissions total (gr/l)
Emissions en la combustió en gr equivalents CO_2/l	2.482	2.908
Balanç net realitzat entre la fixació per fotosíntesi i les emissions produïdes en els consums intermitjos.	-2.123	
TOTAL en gr equivalents CO_2/l	517	2.908
TOTAL en gr equivalents CO_2/MJ	15,58	83,68

PCI gasoil = 35,35 MJ/l
PCI ester = 33,175 MJ/l
Font: Agence de l'Environment et de la Maitrise de l'Energy, Paris, 1992.

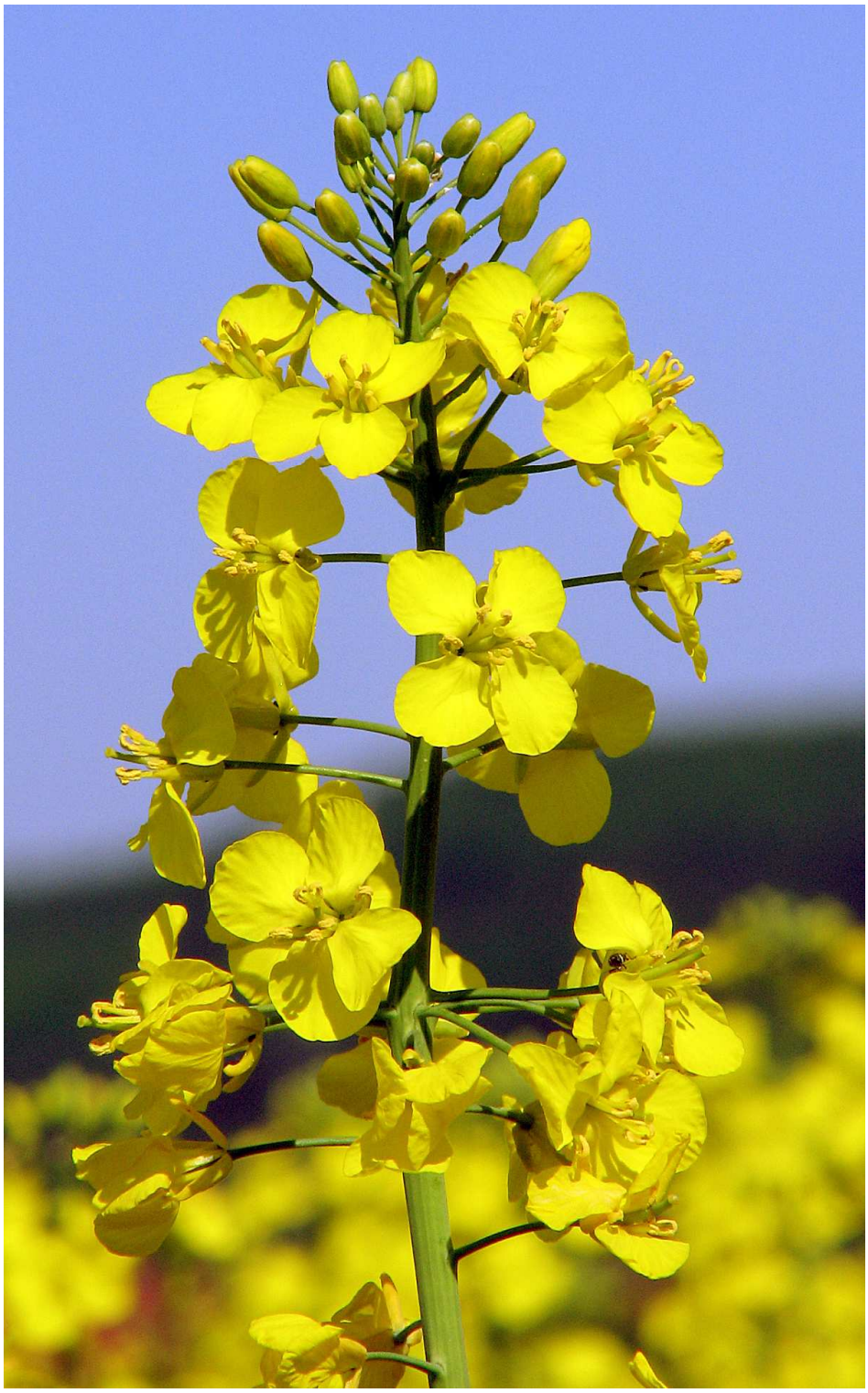
La figura 9 mostra l'aptitud pel conreu de la colza a Catalunya.

Figura 9. *Aptitud del territori per al conreu de la colza.*



Com s'ha pogut veure l'oli de colza permet produir un biodièsel de característiques energètiques similars al gasoil i amb millors prestacions ambientals. És per això que ***s'ha escollit com a matèria prima del procés.***

Figura 10. *Fotografia d'una planta de colza*



Les seves principals característiques són:

Família: Cruciferae.

Gènere: Brassica.

Espècie: Brassica napus, varietat oleífera.

Arrel: Arrel pivotant, amb tendència a profunditzar, bona aptitud per a ramificar-se en un sistema d'arrels secundàries, sobretot si l'arrel primària troba al seu pas algun obstacle que li impedeixi profunditzar en el sòl.

Tija: Altura entre 1,40 i 1,80 metres.

Fulles: Les inferiors peciolades, les superiors lanceolades i senceres.

Flors: Petites i de color groc. Tenen 4 sèpals i quatre pètals disposats en

creu.

Fruits: Síliqües, beines de 5 a 6 cm de longitud amb entre 20 i 25 grans per baina. Les llavors tenen forma esfèrica, de petita mida i de color castany vermellós o negres un cop madures.

Temperatura: La colza no suporta temperatures inferiors a –3ºC en les primeres fases de desenvolupament, però un cop ha arribat a l'estat de roseta pot suportar fins a temperatures de -15ºC.

Humitat: El cultiu de colza pot desenvolupar-se a partir dels 400 mm de precipitació anual. Pateix en zones entollades. En canvi, respon bé a les pluges abundants de primavera durant la floració. És resistent a la sequera hivernal.

Sòl: Pot cultivar-se en qualsevol tipus de sòl. L'interval òptim de pH es troba entre 5,5 i 7, encara que suporta bé fins a un pH de 7,7. Resisteix una certa salinitat.

Rendiment: El rendiment aproximat és d'uns 2 700 kg de gra per hectàrea i any del qual un 42% és oli,per tant se'n extreuen uns 1 110 litres d'oli per Ha i any. L'oli de colza te la següent composició:

Taula 8. *Composició mitja de l'oli de colza fresc*

Components	Exemples	Contingut (% en pes)
Triglicèrids	-	95
Àcids grassos lliures	-	0,3-2
Mono- i diglicèrids	-	0,3-1
Fosfoglicèrids	Lecitina, cefalina	0,1-2
Matèria insaponificable	Esterols, hidrocarburs, triterpens	0,5-2
Vitamines	Tocoferol	0,1
Matèria colorant	Carotè	35 ppm
Minerals, metalls	-	5-20 ppm
Sulfur	Glicosòlids amb contingut en sulfur	5-15 ppm

4.2.3. Propietats dels àcids grassos

Un àcid gras és un tipus de molècula orgànica lipídica formada per una llarga cadena hidrocarbonada línial, la gran majoria són de nombre parell d'àtoms de carboni i d'entre ells els més comuns són els que en tenen 16 i 18, en l'extrem de la qual hi ha un grup carboxil (-COOH). Cada àtom de carboni s'uneix al següent i al precedent per mitjà d'un enllaç covalent senzill. La formula bàsica d'una molècula d'àcid gras saturat és CH3–(CH2)n–COOH. A l'àtom del seu extrem li queden lliures tres enllaços que són ocupats per àtoms d'hidrogen (H_3C-). Els altres àtoms tenen lliures dos enllaços, que són ocupats igualment per àtoms d'hidrogen (...-CH_2-CH_2-CH_2...). En general (tot i que de vegades no), podem escriure un àcid gras genèric com R-COOH, on R és la cadena hidrocarbonatada que identifica l'àcid en particular.

Els àcids grassos són els components d'alguns lípids com els greixos (triglicèrids), on l'extrem de la molècula on es troba el grup carboxil (-COOH) és el que es combina amb un dels grups hidroxils (-OH) de la glicerina (més correctament propanotriol), reaccionant amb ell. La decisió de determinar l'oli a utilitzar es basarà principalment més en un factor econòmic que en un factor químic. Pel que respecta al factor químic, el paràmetre important és la quantitat d'àcids grassos lliures presents en l'oli, així com també el color i l'olor d'aquest, ja que pot reduir el valor de la glicerina produïda.

Els olis vegetals contenen un baix percentatge d'àcids lliures associats, fosfolípids i gomes. Aquests olis poden obtenir-se crus, desgomats o refinats. En el procés de refinat s'eliminen els primers, i en el procés de desgomatge s'eliminen els segons.

4.2.4. Pretractament de l'oli

Abans de la transesterificació l'oli s'ha de sotmetre a una sèrie d'etapes de refinament per a extraure una varietat d'impureses, tal com fosfàtids, àcids grassos lliures, ceres, tocoferols o colorants, que podrien impedir la reacció. El primer pas de purificació és l'extracció dels fosfàtids, operació coneguda com a desgomat. Els fosfàtids provoquen que l'oli presenti terbolesa durant l'emmagatzematge i fomenten l'acumulació d'aigua a l'èster produït. A més, s'ha constatat un major consum de catalitzador durant la transesterificació amb catàlisi alcalina. Els fosfàtids solubles es poden extreure afegint aigua a l'oli a 60-90ºC, seguit d'una centrifugació per a separar la fase aquosa i l'oli purificat (desgomat amb aigua). Per a fosfàtids que no es poden hidratar es requereix una etapa addicional en la que s'afegeixen solucions àcides (per ex. àcids cítric o fosfòric) necessàries per a descompondre el material (desgomat àcid). En aquest punt pot ser útil la addició d'una petita quantitat de metanol, ja que aquest tractament provoca que els fosfàtids s'agreguin i precipitin. Un desenvolupament recent en el refinament d'oli és l'aplicació d'una hidròlisi enzimàtica per a extreure de manera eficaç tant els fosfàtids solubles com els insolubles.

La desacidificació és una etapa important pels olis comestibles per a evitar el sabor ranci dels àcids grassos lliures, FFAs, al producte. Si els els FFA són abundants en els olis o greixos que s'utilitzen com a matèries primeres en l'alcohòlisi, l'extracció d'àcids grassos lliures presents en elevada quantitat també es vital, especialment quan s'utilitza una catàlisi alcalina. Preferentment a temperatures elevades, els àcids carboxílics lliures formen sabons amb catàlisi bàsica de manera que, per una banda redueixen l'activitat catalítica i, d'altra, impedeixen la separació de la fase glicèrida degut als efectes emulsionants dels sabons. En casos extrems de més d'un 5% de FFAs al material de partida, alguns investigadors han constatat que la mescla reaccionant podria gelificar completament després de l'addició de KOH o NaOH, de manera que la càrrega s'ha rebutjar. Així doncs, l'índex d'acidesa de greixos i olis es porta a valors per sota de 1 mg KOH/g abans d'una transesterificació amb catàlisi bàsica.

La desacidificació s'aconsegueix normalment per neutralització amb un àlcali, normalment utilitzant una fase alcalina de glicerina d'un pas posterior de transesterificació. El lleixiu sabonós resultant s'ha de separar i ser tractat per separat per a evitar pèrdues excessives al refinament. Un mètode alternatiu de desacidificació que reclama un major consum d'energia és l'extracció dels àcids grassos lliures via destil·lació, oferint l'avantatge de que els FFAs obtinguts en la destil·lació es poden recuperar per al seu ús posterior. L'extracció de substàncies que proporcionen olor és un avantatge addicional de la destil·lació, de menor importància des del punt de vista tècnic, però útil per a la producció d'olis comestibles. Un altre mètode de desacidificació, que elimina simultàniament colorants i substàncies amb olor és l'extracció amb diversos solvents com els polietilenglicols.

Si l'índex d'acidesa dels olis és molt elevat, el que és normal per als olis residuals o l'oli de palma, molts autors recomanen una pre-esterificació amb catàlisi àcida dels àcids grassos lliures amb metanol o etanol. Després de la separació dels èsters resultants i la neutralització de l'oli refinat, es pot aplicar la transesterificació amb catàlisi bàsica. Els catalitzadors utilitzats a la pre-esterificació poden ser àcids minerals i àcids sulfònics alifàtics o aromàtics.

També han donat resultats satisfactoris resines d'intercanvi catiònic amb grups lliures d'àcid sulfònic. Alguns autors van aplicar una gliceròlisi amb etapa de

pretractament en lloc de l'esterificació amb metanol o etanol. Van fer reaccionar la matèria grassa amb glicerina en presència d'àcid sulfúric, de manera que els FFAs es van convertir en triglicèrids i glicèrids parcials. Després de la neutralització, la mescla reaccionant completa es va sotmetre a una transesterificació amb catàlisi bàsica.

El blanqueig i la desodoració són mètodes per a extraure els colorants i les substàncies amb olor del material gras. El blanqueig es porta a terme per adsorció amb argiles blanquejants (argiles minerals que tenen una capa tractada amb àcid), gel de sílice o carbó activat. Les substàncies amb olor s'eliminen per una destil·lació extractiva amb vapor. Tots dos mètodes són més importants per a la indústria alimentària que per al refinament d'olis destinats a finalitats tècniques.

Finalment, els greixos i olis han de ser sotmesos a una deshidratació, ja que traces d'aigua presents a la mescla reaccionant poden disminuir de forma notable la conversió en transesterificacions catalitzades per àlcali i representar un inconvenient en les catalitzades per àcid. L'eliminació de l'aigua es pot aconseguir bé per destil·lació a pressió reduïda o bé passant un corrent de nitrogen a través del material gras. Quan s'han completat les etapes de refinament descrites anteriorment, encara es trobarà a l'oli un 1-2% de productes secundaris, consistint principalment en esterols, esqualè i triterpens. Aquestes substàncies – anomenades col·lectivament matèria insaponificable – s'han convertit en focus d'atenció recentment. D'una banda, podrien influir en la qualitat del combustible resultant. D'altra banda, podria tenir sentit recuperar aquests materials, com vitamines i esterols, de la matèria grassa destinada a producció de biodièsel per a diverses aplicacions a la indústria farmacèutica o de l'alimentació.

4.3. Alcohols

L'alcohol primari més usat habitualment és el metanol encara que altres alcohols com ara l'etanol, l'isopropanol o el butanol poden emprar-se. El factor de qualitat clau en aquest alcohol és el contingut en aigua, ja que aquesta saponifica els olis i eleva el contingut en àcids grassos lliures del producte final de la reacció. Desafortunadament, aquests alcohols són higroscòpics, és a dir, capaços d'absorbir aigua de l'aire. Són dos els motius principals per a què, en l'actualitat, s'utilitzi com a alcohol el metanol abans que l'etanol.

Per tal de dur a terme la reacció es necessiten 3 mols d'alcohol. El preu del litre de metanol és de 0,40 €/l i el del etanol és de 0,94 €/l. Tenint en compte que un litre de metanol conté 24,73 mols i un d'etanol 17,13 mols, el preu per mol del metanol és de 0,016 €/mol i el de l'etanol 0,054 €/mol, tres vegades superior.

L'alcohol no utilitzat en la reacció, ja que es realitza sempre la transesterificació amb alcohol en excés, ha de ser recuperat i reciclat per tal de minimitzar els costos d'operació i disminuir els impactes ambientals. En aquest aspecte el metanol és molt més fàcil de recuperar ja que no crea azeòtrops, com l'etanol, que dificultin el procés de purificació.

Pels motius citats anteriorment el metanol, tot i ser més tòxic que altres, és el preferit per produir biodièsel. El punt d'ignició del metanol és de 10ºC, mentre que el de l'etanol és de 8ºC, així que tots dos són altament inflamables i amb

flama no visible. S'ha d'evitar el contacte del metanol amb la pell o els ulls ja que s'absorbeix ràpidament i una exposició excessiva a aquesta substància pot causar ceguesa i altres efectes perjudicials per a la salut. La transesterificació amb metanol amb catàlisi alcalina es pot portar a terme a temperatura ambient, tenint una conversió en èsters de més del 80%, fins i tot, amb un temps de reacció tan curt com són 5 minuts. La separació entre les fases èster i glicèrida es produeix de manera ràpida i completa.

La relació molar òptima entre el metanol i l'oli depèn del tipus de catalitzador emprat. L'estequiometria de la reacció requereix tres mols d'alcohol per cada mol de triglicèrid. No obstant això, per a desplaçar l'equilibri cap a la dreta, es recomana freqüentment un excés d'alcohol donat que és el reactiu més barat.

Alguns autors suggereixen una relació molar de 6:1 entre metanol i l'oli per a transesterificacions catalitzades amb àlcali per a obtenir les màximes conversions en èster. A catàlisis alcalines convencionals, aquesta relació no se supera normalment, ja que es probable que majors quantitats d'alcohol a la mescla reaccionant interfereixin en la separació de la fase glicèrida. Per a transesterificacions catalitzades per àcid, tanmateix, s'han publicat amb freqüència relacions molars d'alcohol i oli de fins a 30:1.

L'etanol es presenta sovint com l'alternativa més respectuosa amb el medi ambient, ja que permet la producció d'un combustible completament natural, si l'alcohol prové de residus agrícoles o forestals (bioetanol). Oposat a això, el metanol es produeix principalment a partir de gas de síntesi de recursos fòssils. Tot i així, s'ha suggerit un procés de digestió anaeròbica de residus ramaders (especialment purins de porc) per a produir diòxid de carboni i metà, els quals es converteixen en CO i H_2, emprats per a la producció de metanol. L'avanç d'aquest repte tecnològic permetria la producció de metilèsters d'àcids grassos completament procedents de recursos renovables. Altres avantatges de l'etanol respecte del metanol són la seva comparativament baixa toxicitat, de manera que la producció de biodièsel amb etanol és menys perillosa per als operaris, i el fet que l'àtom de carboni extra a la molècula incrementa lleugerament el poder calorífic i el número de cetà dels combustibles resultants.

D'altra banda, l'etanòlisi requereix d'un consum més elevat d'energia que la metanòlisi, ja que es necessiten temperatures d'almenys 75ºC per a tenir unes velocitats de conversió satisfactòries. A més, s'han constatat problemes relacionats amb la separació de les fases èster i glicèrida molt més freqüentment per la etanòlisi, ja que els èsters etílics són més solubles a la glicerina que els corresponents metilèsters. Finalment, la presència de traces d'aigua a la mescla reaccionant sembla tenir efectes dramàtics als rendiments de producte. Així, s'ha assenyalat que només es produeix un 30% de conversió en la transesterificació d'oli de colza amb etanol hidratat (95%), comparat amb el 94-95% de conversió en condicions anhidres. Els costos d'obtenció de l'etanol absolut dificulten que el biodièsel basat en etanol sigui econòmicament competitiu amb els metilèsters d'àcids grasssos i molt menys amb el gasoil fòssil.

Els alcohols secundaris o de cadena més llarga podrien ser adequats si es consideren les propietats en fred dels èsters resultants. Els punts de terbolesa o d'abocament d'èsters més llargs o ramificats són considerablement menors que els corresponents èsters de metil o d'etil. Tanmateix, la producció d'aquests compostos comporta una sèrie de problemes. No es poden sintetitzar a través de transesterificacions convencionals amb catàlisi àcida o enzimàtica. En

conseqüència, l'elevat preu dels propis alcohols ha significat una dificultat per a la seva aplicació en la producció industrial de biodièsel.

4.4. Catalitzadors i neutralitzadors

Els catalitzadors utilitzats poden ser substàncies bàsiques, àcides o enzims. Els més usats habitualment són l'hidròxid sòdic, l'hidròxid potàssic i el metòxid de sodi. Essencialment, els catalitzadors utilitzats per a la producció de biodièsel són bàsics. Les reaccions catalitzades per substàncies bàsiques són relativament més ràpides, amb temps de residència entre els 5 minuts i les 10 hores depenent de la temperatura, la concentració i la ràtio alcohol/triglicèrids. Aquests són altament higroscòpics i formen aigua quan es dissolen amb l'alcohol reactiu.

Pel que fa als catalitzadors àcids, tot i que poden ser utilitzats en la transesterificació, la cinètica de la reacció és massa baixa per a un procés industrial competitiu i la relació alcohol:triglicèrids és de 20:1 o més elevada. Possibles àcids que es poden utilitzar com a catalitzadors són l'àcid sulfúric i l'àcid fosfòric.

Els neutralitzadors són utilitzats per a retirar el catalitzador àcid o bàsic del biodièsel i la glicerina. Si s'utilitza un catalitzador bàsic, el neutralitzador serà àcid i a l'inrevés per tal de què aquest precipiti en forma de sal.

L'elecció del catalitzador i del neutralitzador obeeix també a motius econòmics i de reaprofitament. El catalitzador bàsic més utilitzat per la indústria és l'hidròxid de potassi, ja que aquest, neutralitzat amb àcid fosfòric, precipita formant una sal, K_3PO_4, amb valor com a fertilitzant. A nivell mundial està molt estès l'ús d'àcid sulfúric per raons econòmiques.

Llistat dels diversos tipus de catalitzadors:

- àcids homogenis:H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, RSO_3.
- àcids heterogenis: Zeolites, Resines Sulfòniques, SO_4/ZrO_2, WO_3/ZrO_2.
- bàsics heterogenis: MgO, CaO, Na/NaOH/Al_2O_3.
- bàsics homogenis: KOH, NaOH.
- enzimàtics Lipases: Candida, Penicillium, Pseudomonas.
-

CAPÍTOL 5: REACCIONS QUÍMIQUES

En aquest capítol s'exposen les reaccions que tenen lloc en el procés. La reacció principal és la transesterificació, que origina el biodièsel. Hi ha altres reaccions o desitjades que competeixen amb aquesta, i reaccions que s'empren en altres parts del procés.

5.1. Transesterificació

La paraula transesterificació és el terme utilitzat per a descriure un conjunt important de reaccions orgàniques en les quals un èster es transforma en un altre mitjançant l'intercanvi d'un grup hidroxil (figura 11). Quan l'èster original reacciona amb un alcohol, el procés de transesterificació s'anomena alcohòlisi, i és en aquest sentit al que ens referirem d'aquí en endavant amb el terme transesterificació.

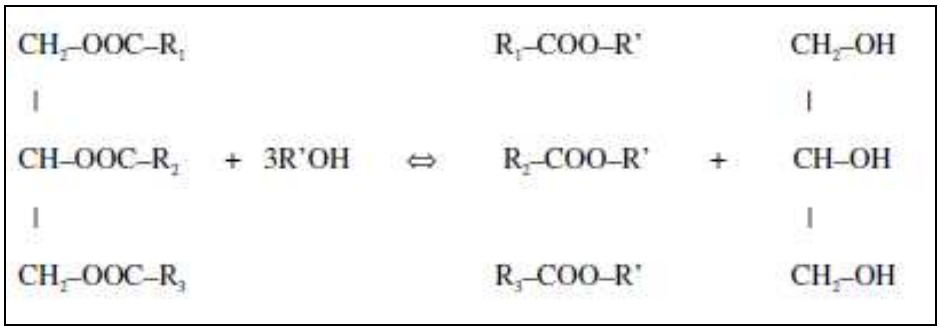


Figura 11. Reacció global de transesterificació.

A la transesterificació d'olis vegetals, els triglicèrids continguts als mateixos, reaccionen amb l'alcohol en presència d'un catalitzador, produint una barreja d'èsters alquílics d'àcids grassos (biodièsel) i glicerina. El procés general és una seqüència de tres reaccions reversibles i consecutives (figura 12), en les quals es formen diglicèrids i monoglicèrids com a elements intermedis.

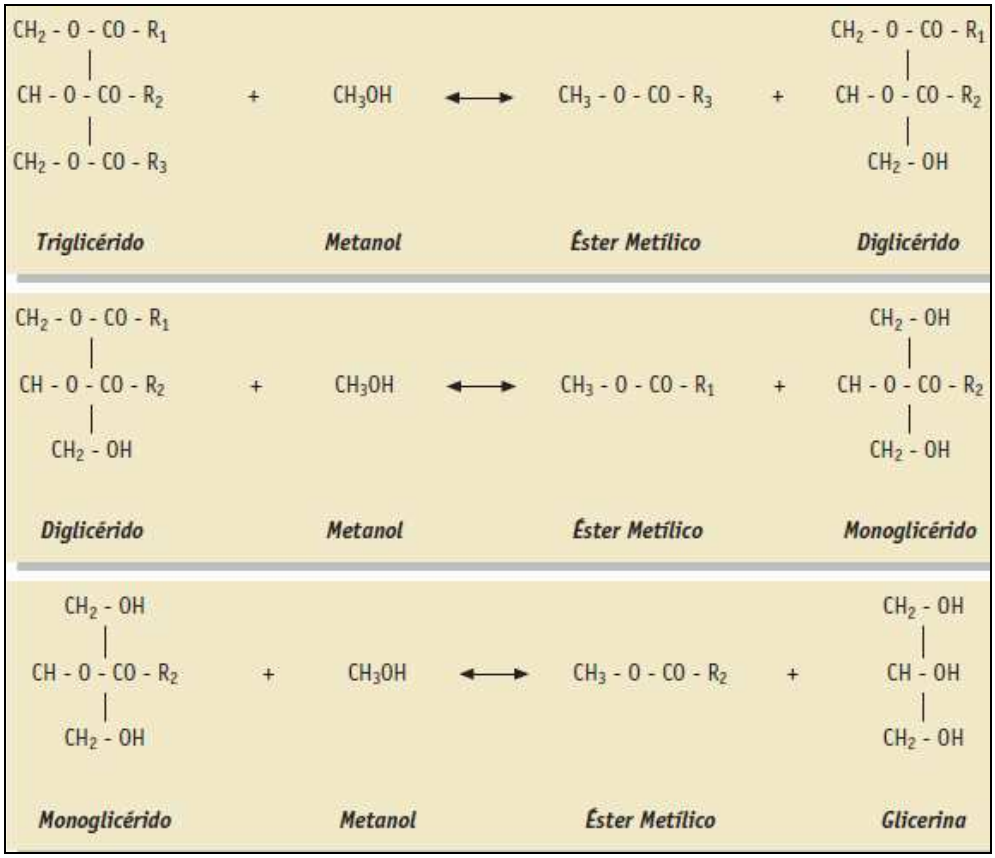


Figura 12. Reacció de transesterificació.

L'estequiometria de la reacció requereix un mol de triglicèrid per tres mols d'alcohol, tot i que se sol aportar un excés d'alcohol, per a augmentar la conversió dels èsters alquílics, alhora que es facilita la separació de la fase formada amb glicerina.

5.1.1. Factors que afecten la reacció de transesterificació

Hi ha diversos factors que cal tenir en compte en la reacció de transesterificació, ja que poden significar la diferència entre que el procés sigui viable o no. A continuació s'enumeren i se'n fa un petit comentari:

1. Acidesa. La quantitat d'àcids grassos lliures presents ha de ser inferior al 3%.
2. Humitat. La presència d'humitat propicia la saponificació, disminuint el rendiment de la reacció.
3. Tipus de catalitzador i concentració. Segons les condicions d'acidesa i humitat de la matèria prima, pot ser necessari substituir els catalitzadors habituals (bàsics) per altres d'àcids.
4. Relació molar alcohol/oli i tipus d'alcohol. La relació estequiomètrica indica que tres mols d'alcohol i un mol de triacilglicèrid produeixen i mol de glicerol i tres mols d'èsters. Com que la reacció és d'equilibri, cal afegir un excés d'alcohol per desplaçar-la cap als productes. A la pràctica es demostra que la ràtio més eficient és 6:1.
5. Temps i temperatura de reacció. La conversió augmenta amb el temps de reacció i amb la temperatura.

5.1.2. Mecanisme de la transesterificació

Dos dels catalitzadors més utilitzats per a la transesterificació són el NaOH i el KOH. Aquests catalitzadors reaccionen amb l'alcohol d'acord amb la reacció de la figura 13 (escrita fent servir metanol i NaOH com a exemple).

Figura 13. Reacció de l'alcohol amb el catalitzador.

Tal com l'H_2O es dissocia en H^+ i OH^-, el CH_3O-Na es pot dissociar en CH_3O^- (alcòxid; alquilat) i Na^+. El CH_3O^- és l'espècie que ataca el grup de l'èster al glicerol tal com es veu a la figura 14.

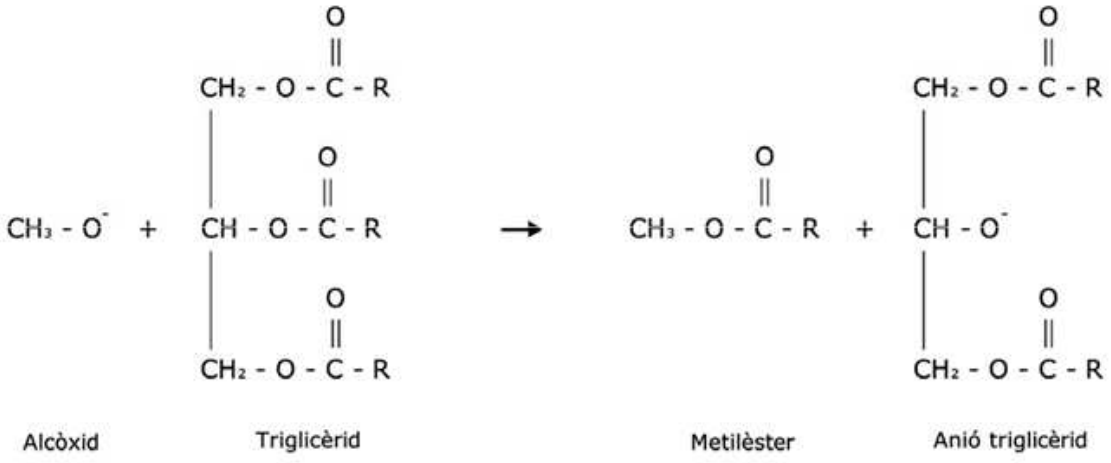


Figura 14. L'alcòxid ataca l'ester.

Mentre que la molècula d'èster resta completa després d'aquesta reacció, l'anió de triglicèrid necessita recollir un protó per poder donar un producte estable (un diglicèrid en aquest cas). Si aquest protó s'agafa del metanol, llavors el catalitzador alcòxid serà recuperat com es mostra a la figura 15.

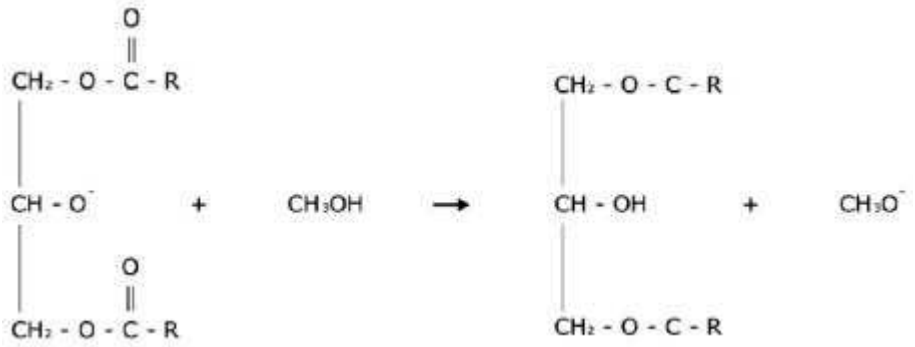


Figura 15. El diglicèrid recupera un protó i " regenera" l'alcòxid.

El mecanisme de reacció pel qual l'anió alcòxid ataca al grup èster es podria representar també, més detalladament, de la següent manera:

Figura 16: una base forta X desprotona l'alcohol. L'alcòxid resultant ataca el carboni del grup carbonil

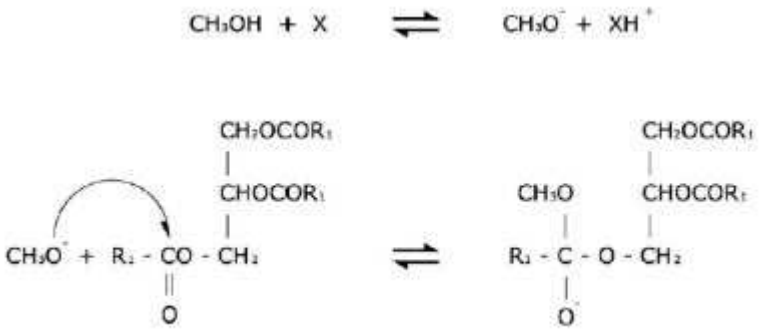


Figura 16

Figura 17: Les càrregues negatives es reorganitzen cap a posicions més estables i es trenca un éster per formar-se'n un altre (***Transesterificació***).

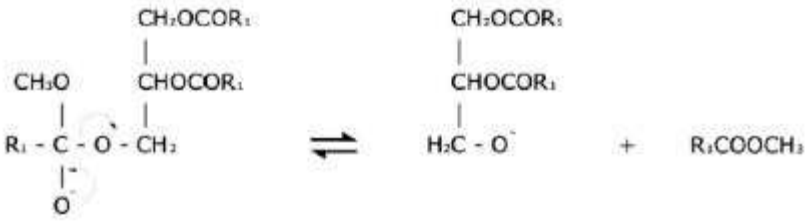


Figura 17.

Figura 18: el diacilglicèrid aniònic recupera un protó i regenera el catalitzador.

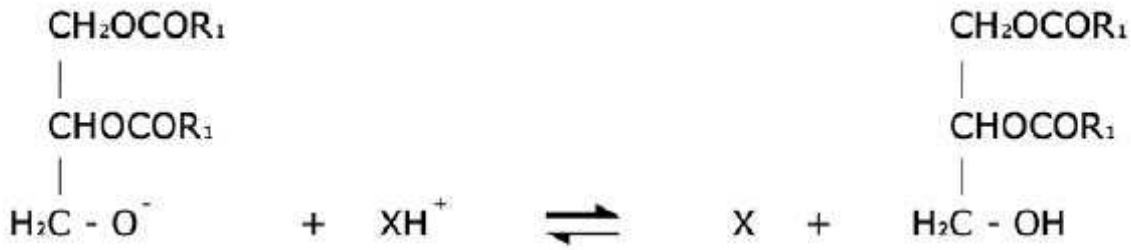


Figura 18.

Les reaccions es van repetint fins que l'acilglicèrid es converteix en glicerina.

Es podrien escriure altres reaccions diferents que permetrien a l'anió del triglicèrid recollir un protó, com la reacció amb àcids grassos lliures i aigua. La presència d'aigua afecta la transesterificació negativament perquè l'anió diglicèrid de la figura 17 reaccionaria amb l'aigua per a formar OH^-, el qual es podria comportar de manera similar al CH_3O^-, però el resultat seria un àcid gras lliure en comptes d'un metilèster (figura 18).

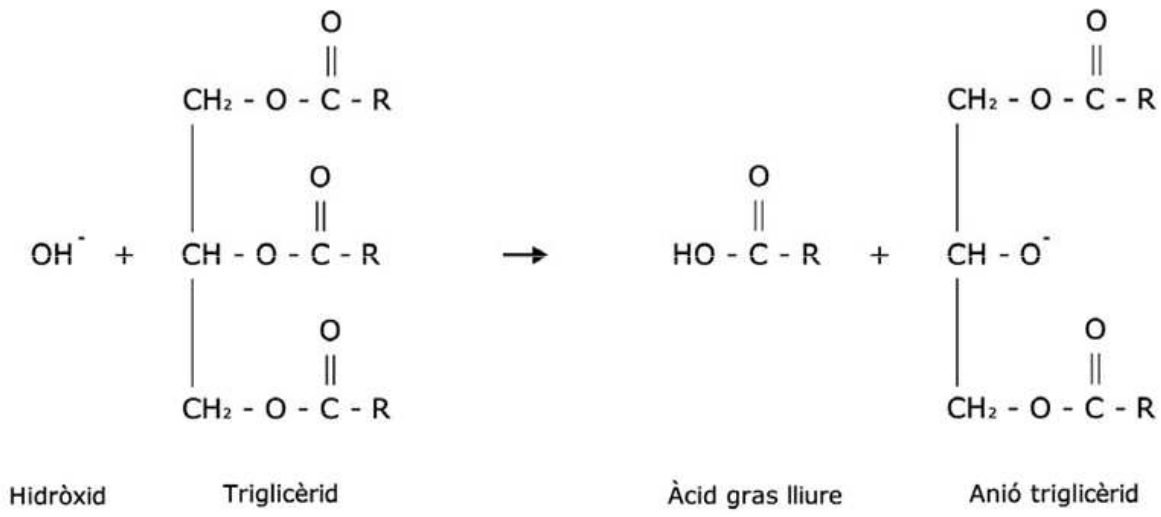


Figura 18. Hidròlisi del triglicèrid

L'àcid gras lliure pot reaccionar amb el Na^+ per a formar sabó. Es pot tolerar una mica d'aigua al sistema perquè $R\text{-}O^-$ és una base més forta que el OH^- així que la reacció de transesterificació té lloc a una major velocitat que no pas la saponificació del glicerol que dóna àcids grassos lliures. L'equilibri de la reacció següent (figura 19) està molt desplaçat a l'esquerra de la fórmula:

Figura 19. formació d'àcids grassos lliures a partir d'èsters

Com a conseqüència de la baixa velocitat de reacció, només es formen petites quantitats d'àcids grassos lliures durant la transesterificació, si la reacció està lliure d'aigua al començament. Un altre aspecte de la dèbil basicitat del H^+ enfront del $R\text{-}O^-$ és que els grups èster a les molècules de triglicèrid reaccionaran menys amb OH^- que amb $R\text{-}O^-$. Tot i així, en presència d'un excés de catalitzador (o d'aigua), la reacció de la figura 19 esdevé més prevalent i provoca una major formació de molècules de mono- i diglicèrid en comptes de reaccions amb totes les posicions del glicerol estructural. Així, l'efecte de massa catalitzador o massa aigua ens porta al mateix resultat, a saber, major formació dels indesitjables mono- i diglicèrids així com d'àcids grassos lliures. Massa catalitzador pot donar formació de sabó quan les condicions afavoreixin la producció d'àcid gras lliure.

A causa de la possibilitat de les reaccions descrites abans, que donen àcids grassos lliures i mono- i diglicèrids, l'ús directe d'alquilat de sodi o potassi (RONa o R-OK; el grup alquilat s'ha de correspondre amb el grup R- de l'alcohol) com a catalitzador, està guanyant interès. La reacció d'alcohol i XOH donada anteriorment no es pot donar en aquest cas (assumint, per descomptat, que el

sistema reaccionant sigui lliure d'aigua). Per contra, la transesterificació d'acord amb l'altra reacció pot ocórrer directament.

5.2. Reacció de saponificació

Els triglicèrids també poden reaccionar amb el catalitzador bàsic, consumint-se aquest, en presència d'aigua, donant lloc a la formació de sabons, tal i com es pot observar a la figura 20.

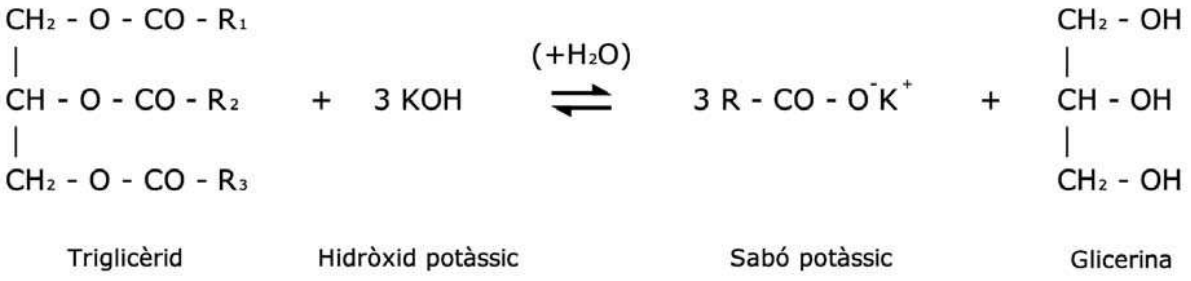


Figura 20. Reacció de saponificació

La saponificació està afavorida quan s'utilitza l'hidròxid potàssic o sòdic, ja que les seves molècules contenen els grups OH responsables d'aquesta reacció. Així, quan s'utilitzen aquests catalitzadors, s'ha de tenir especial cura amb les condicions de reacció, especialment la temperatura i la quantitat de catalitzador bàsic, per tal de reduir al màxim la saponificació. Tanmateix, els metòxids només contenen el grup OH com a impuresa, pel que la seva utilització no produeix pràcticament sabons per saponificació. En qualsevol cas, cal utilitzar olis i alcohols essencialment anhidres, ja que l'aigua afavoreix la formació de sabons per saponificació. Per aquest motiu, s'ha d'eliminar l'aigua, mitjançant evaporació, als olis amb alts continguts en humitat abans de portar a terme la transesterificació.

5.3. Neutralització d'àcids grassos lliures

D'altra banda, hi ha dues maneres d'eliminar els àcids grassos lliures presents a l'oli, Així, es pot procedir a la seva neutralització, ja que els àcids grassos presents a l'oli vegetal poden reaccionar amb el catalitzador bàsic (fonamentalment NaOH) en presència d'aigua, tenint lloc així una reacció indesitjable, produint com en el cas anterior sabó, tal i com es pot veure a la figura 21.

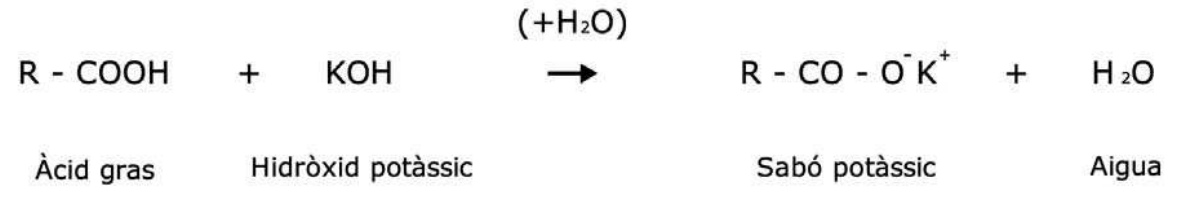


Figura 21. Neutralització d'àcids grassos lliures

Una altra manera d'eliminar els àcids grassos lliures és mitjançant una reacció d'esterificació amb un catalitzador àcid, amb la qual cosa es formaria èster metílic.

5.4. Reacció d'esterificació d'àcids grassos

El procés que s'utilitza per a la producció de biodièsel és la transesterificació, tot i així, l'esterificació es porta aplicant en combinació amb la transesterificació per tal d'aprofitar el subproducte d'àcids grassos i produir així biodièsel.

Donada la importància dels èsters, s'han desenvolupat nombrosos processos per a obtenir-los. El més comú és l'escalfament d'una barreja d'alcohol i de l'àcid corresponent amb àcid sulfúric, utilitzant el reactiu més econòmic en excés per tal d'augmentar el rendiment i desplaçar l'equilibri cap a la dreta (esterificació de Fischer). L'àcid sulfúric serveix en aquest cas tant de catalitzador com de substància higroscòpica que absorbeix l'aigua formada a la reacció. De vegades es substitut per àcid fosfòric concentrat.

A la pràctica, aquest procediment té diversos inconvenients. L'alcohol pot patir reaccions d'eliminació formant olefines, esterificació amb el propi àcid sulfúric o formació de l'èter, i l'àcid orgànic pot patir descarboxilació. La reacció d'esterificació apareix desenvolupada a la figura 22.

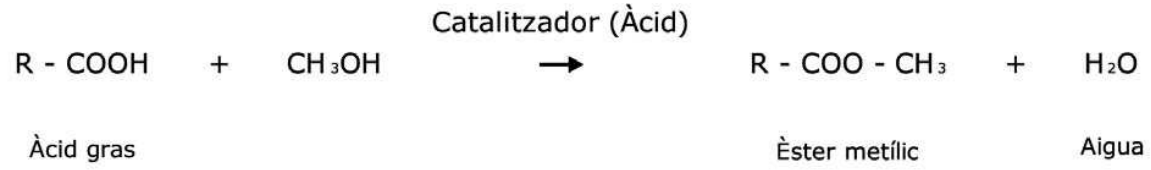


Figura 22. Reacció d'esterificació

Els catalitzadors que es fan servir en aquest tipus de reacció, al contrari que al procés de transesterificació que habitualment són hidròxids, són àcids o enzimàtics. També en contra del que passa a la transesterificació, en fer servir catalitzadors àcids no cal recórrer a treballar amb temperatures elevades i temps de reacció llargs.

CAPÍTOL 6: CINÈTICA

6.1. Introducció

La base de l'estudi de la reacció de transesterificació, serà l'experiment portat a terme per Darnoko i Cheryan, de la Universitat d'Illinois, l'any 2000, on es va fer servir oli de palma i una solució metanòlica de KOH com a reactius, prenent com a variables la temperatura i la concentració del catalitzador. Els resultats van ser els següents.

La figura 23 mostra el progrés de la reacció de transesterificació de l'oli de palma durant els primers 90 minuts de la reacció. La temperatura va ser de 50ºC, el catalitzador va ser KOH a l'1% i la relació molar metanol:oli va ser de 6:1. A les fases inicials de la reacció va haver una ràpida producció de metilèster. Llavors la velocitat va disminuir i finalment va arribar a l'equilibri en uns 60 minuts. L'augment de la concentració de metilèster va anar seguida d'un augment de la de glicerol, així que s'alliberava de les molècules de triglicèrid. Tot i així, la proporció relativa de glicerina produida no va ser sempre igual a la de metilèsters. Això és degut als productes intermitjos com els diglicèrids i els monoglicèrids. La concentració de triglicèrids va disminuir a mesura que avançava la reacció; després de 60 minuts, la concentració d'aquests era de només el 0,54%. Les majors concentracions de di i monoglicèrids es van observar al primer minut; a partir d'aquí els seus nivells van decrèixer fins arribar a l'equlibri als 60 minuts. Les dades a altres temperatures van seguir un patró similar.

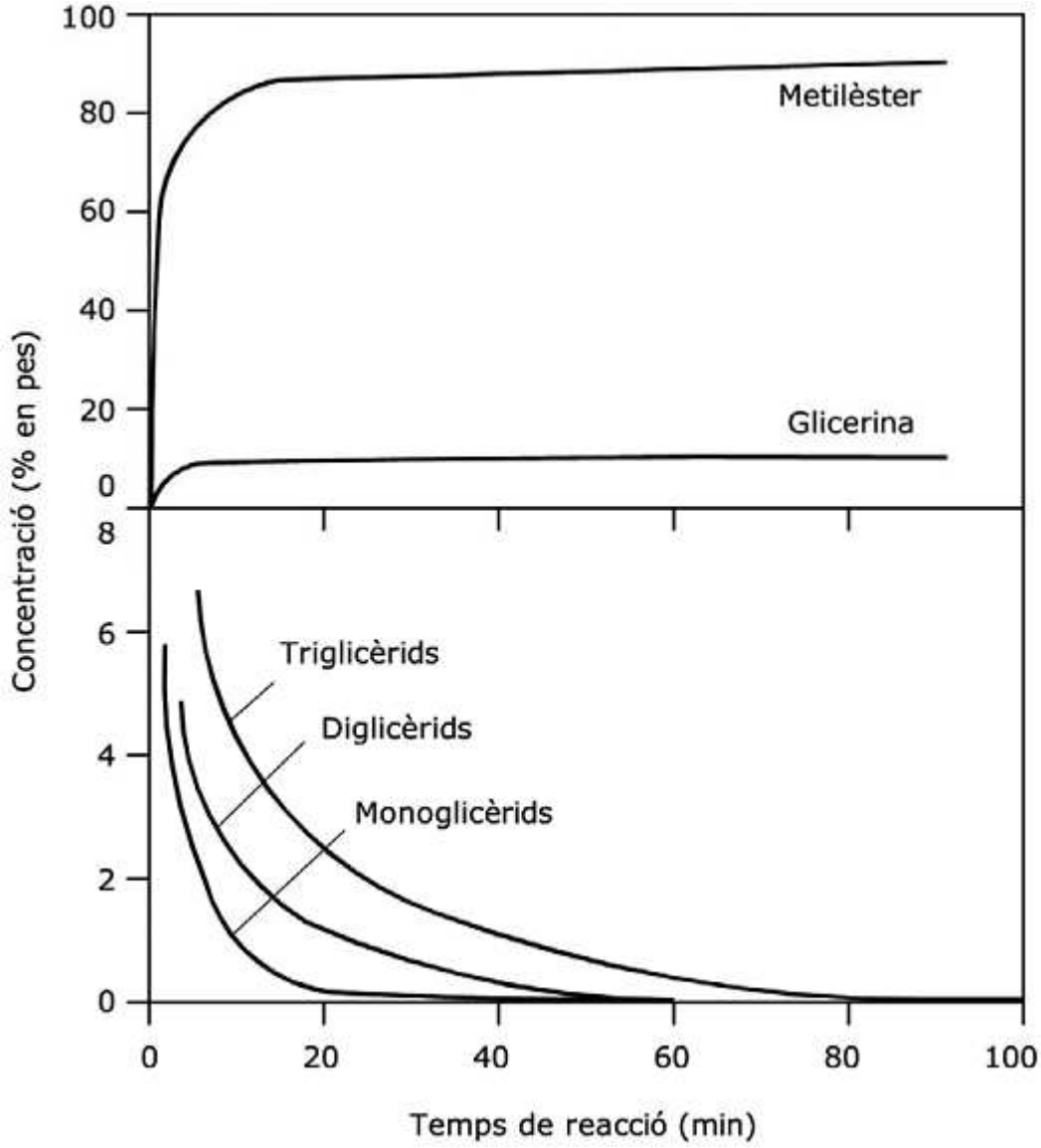


Figura 23. Evolució de les concentracions de les espècies químiques en l'experiment de Darnoko i Cheryan

6.2. Efecte de la temperatura

Degut a la naturalesa semisòlida de l'oli de palma a temperatura ambient, es fa servir una temperatura mínima de 50ºC durant tot l'experiment. Per sota dels 50ºC, l'elevada viscositat de l'oli va causar problemes en el bombeig i l'agitació. La temperatura d'emmagatzematge de l'oli va ser d'uns 55ºC per tal de mantenir-ho líquid. La màxima temperatura d'estudi va ser de 65ºC perque el punt d'ebullició del metanol és de 68ºC. La temperatura va tenir un petit però evident efecte en la reacció de transesterificació.

La figura 24 mostra una distribució típica de productes i intermediaris als 4 minuts de reacció. A 50ºC, la conversió de triglicèrids a metilèsters va ser del 73%, comparat amb el 82% a 65ºC. Altres estudis parlen d'una ràpida formació de metilèsters durant la transesterificació d'oli de soja i de girasol: després d'1 minut, el 80% de triglicèrids s'havien convertit en metilèsters, i després d'1 hora, la concentració era del 93-98%.

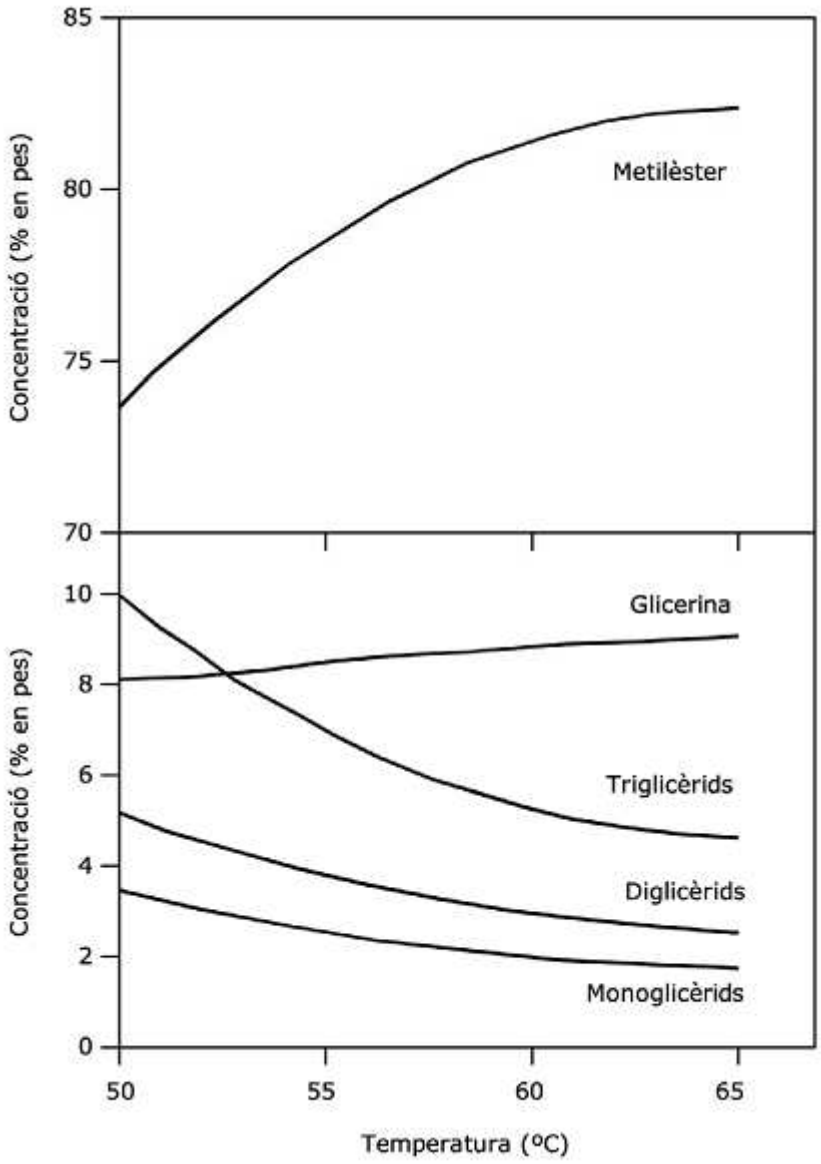


Figura 24. Efecte de la temperatura en la cinètica de la reacció. Concentracions 4 minuts.

6.3. Cinètica de la reacció

El millor model cinètic per a les dades obtingudes es tracta d'un model de segon ordre per a les fases inicials de la reacció, seguit d'una cinètica de primer ordre o d'ordre zero. Per a confirmar aquesta hipòtesi, es va desenvolupar un model basat en la cinètica de la hidròlisi dels triglicèrids. La velocitat de la reacció de segon ordre per als triglicèrids en la seva alcoholisi cap a diglicèrids seria així:

$$\frac{-d[triglicèrid]}{dt} = k[triglicèrid]^2 \qquad (1)$$

Integrant aquesta equació:

$$k_{TG} \cdot t = 1/[triglicèrid] - 1/[triglicèrid_0] \qquad (2)$$

De manera similar, el mateix procediment aplicat a les hidròlisis dels di i monoglicèrids en porta a:

$$k_{DG} \cdot t = 1/[diglicèrid] - 1/[diglicèrid_0] \quad (3)$$

$$k_{MG} \cdot t = 1/[monoglicèrid] - 1/[monoglicèrid_0] \quad (4)$$

on k és el coeficient cinètic de la reacció i t és el temps de reacció.

Per a la hidròlisi dels triglicèrids, una gràfica de 1/[triglicèrid] enfront del temps de reacció seria una línia recta si la equació anterior, que suposa una cinètica de 2n ordre, fos vàlida. La figura 25 mostra aquesta gràfica a les 4 temperatures d'estudi durant les fases inicials de la reacció (fins als 30 minuts de temps de reacció).

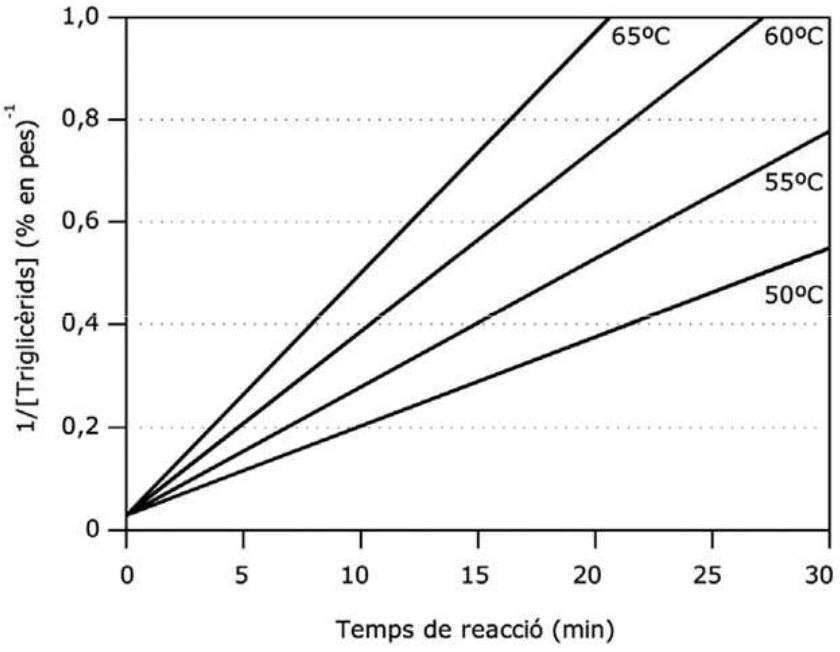


Figura 25. 1/[triglicèrid] enfront del temps

El pendent de les línies és kTG, amb unitats de [% en pes·min]$^{-1}$. Per a la hidròlisi tant dels di com dels monoglicèrids també es van obtenir línies rectes similars. Els valors de k i els seus corresponents coeficients de correlació es mostren a la taula 13.

Hi ha un augment de k a majors temperatures i l'ordre de magnitud de k és kMG>kDG>kTG. Aquestes dades es van fer servir per a determinar l'energia d'activació a partir d'una representació gràfica del coeficient cinètic en front de la temperatura absoluta, d'acord amb l'equació:

$$\log_{10} k = \left(-E_a / 2{,}303R\right)/T + C \quad (5)$$

on Ea és l'energia d'activació, R és la constant dels gasos, i C és una constant. Les energies d'activació obtingudes es mostren a la taula 9.

*Taula 9. Coeficient cinètic de reacció **k** (%pes.minut)$^{-1}$ per a la hidrolisi de triglicèrids(TG), diglicèrids (DG) i monoglicèrids (MG) a diferents temperatures.*

Glyceride	Temperature °C	Reaction rate constant (wt%··min)$^{-1}$	R^2
TG → DG	50	0.018	0.9865
	55	0.024	0.9966
	60	0.036	0.9822
	65	0.048	0.9903
DG → MG	50	0.036	0.9940
	55	0.051	0.9974
	60	0.070	0.9860
	65	0.098	0.9678
MG → GL[a]	50	0.112	0.9733
	55	0.158	0.9619
	60	0.141	0.9862
	65	0.191	0.9843

[a]GL, glycerol.

Taula 10. Energia d'activació per la hidròlisi de TG, DG i MG durant la transesterificació de l'oli de palma.

Reaction	E_a (kcal/mol)	R^2
TG → DG	14.7	0.9959
DG → MG	14.2	0.9998
MG → GL	6.4	0.7457

6.4. Efecte de la concentració de catalitzador

A la concentració més baixa de catalitzador (0,5%) va haver-hi un retard en la producció de metilèsters, seguit d'un ràpid increment de la velocitat després de 6 minuts. La velocitat llavors va disminuir després de 30 minuts. Alguns autors suposen que aquest retard és degut a que la barreja reaccionant presenta dues fases. La concentració d'oli a la fase metanòlica és baixa al començament de la reacció, portant a limitacions de transferència de matèria. Així que la reacció avança, la concentració d'oli a la fase metanol augmenta, augmentant així la

velocitat. No es van observar grans diferències en la conversió de triglicèrids a metilèsters entre un 1% i un 1,2% de KOH.

6.5. Composició del metiléster

No hi va haver canvis significants en la concentració dels 9 principals metilèsters en els 90 minuts de reacció. Aquest fet sembla indicar que l'energia d'activació és similar per a l'hidròlisi de tots els àcids grassos presents.

6.6. Conclusió

Tot i que d'altres autors, tals com Mittelbach, Boocock o Komers, han realitzat exhaustius estudis sobre la cinètica de la reacció de transesterificació, tenint en compte reaccions competents, com la saponificació, l'efecte de la disminució del catalitzador amb el temps, la tendència dels productes a la emulsió o els problemes en el transport de matèria, podem considerar com a vàlid l'experiment de Darnoko i Cheryan. Es tracta d'un model fàcilment aplicable al projecte que es vol desenvolupar i amb les dades de que es disposa, a més de que cal tenir en compte que, gràficament, es pot observar com la disminució en la concentració de triglicèrids es veu acompanyada de manera pràcticament proporcional en un augment en la de metilèsters, donat que la primera etapa de la reacció (metanòlisi dels triglicèrids a diglicèrids) és la més lenta, i per tant, l'etapa limitant.

Per tant, es considerarà la reacció global de transesterificació de triglicèrids en metilèsters per una solució metanòlica de KOH com una reacció que segueix una cinètica de 2n ordre.

CAPÍTOL 7: PROCESSOS DE PRODUCCIÓ DEL BIODIÈSEL

En aquest capítol es descriuen els diferents processos per a la producció de biodièsel. Tots inclouen un reactor de transesterificació, però la resta d'opcions d'operació poden variar. L'elecció de la tecnologia serà funció de la capacitat desitjada de producció, alimentació, qualitat i recuperació de l'alcohol i del catalitzador.

En general, plantes de menor capacitat i diferent qualitat a l'alimentació solen utilitzar processos Batch (discontinus), i les plantes de major capacitat de producció operen amb processos continus.

7.1. Procés discontinu

És el mètode més simple per a la producció de biodièsel on s'han reportat ràtios 4:1 (alcohol:triglicèrid). Es tracta de reactors amb agitació, on el reactor pot estar segellat o equipat amb un condensador de reflux. Les condicions d'operació més habituals són a temperatures de 65ºC, encara que també s'han publicat rangs de temperatures des de 25ºC a 85ºC.

El catalitzador més comú és el NaOH, encara que també s'utilitza el KOH, en rangs del 0,3% al 1,5% (depenent de què el catalitzador utilitzat sigui KOH o NaOH). És necessària una agitació ràpida per a una correcta mescla de l'oli, el catalitzador i l'alcohol al reactor. Cap al final de la reacció, l'agitació ha de ser menor per a permetre al glicerol separar-se de la fase ester. S'han publicat

resultats de conversions d'entre el 85% i el 94%. A la transesterificació, tal com es comentà anteriorment, quan s'utilitzen catalitzadors àcids es requereix temperatures elevades i temps llargs de reacció.

Algunes plantes en operació utilitzen ***reaccions en dues etapes,*** amb l'eliminació del glicerol entre elles, per a augmentar el rendiment final fins a percentatges superiors al 95%. Temperatures majors i ràtios superiors alcohol:oli poden augmentar el rendiment de la reacció. El temps de reacció acostuma a ser d'entre 20 minuts i una hora. A la Figura 26 es reprodueix un diagrama de blocs d'un procés de transesterificació en discontinu.

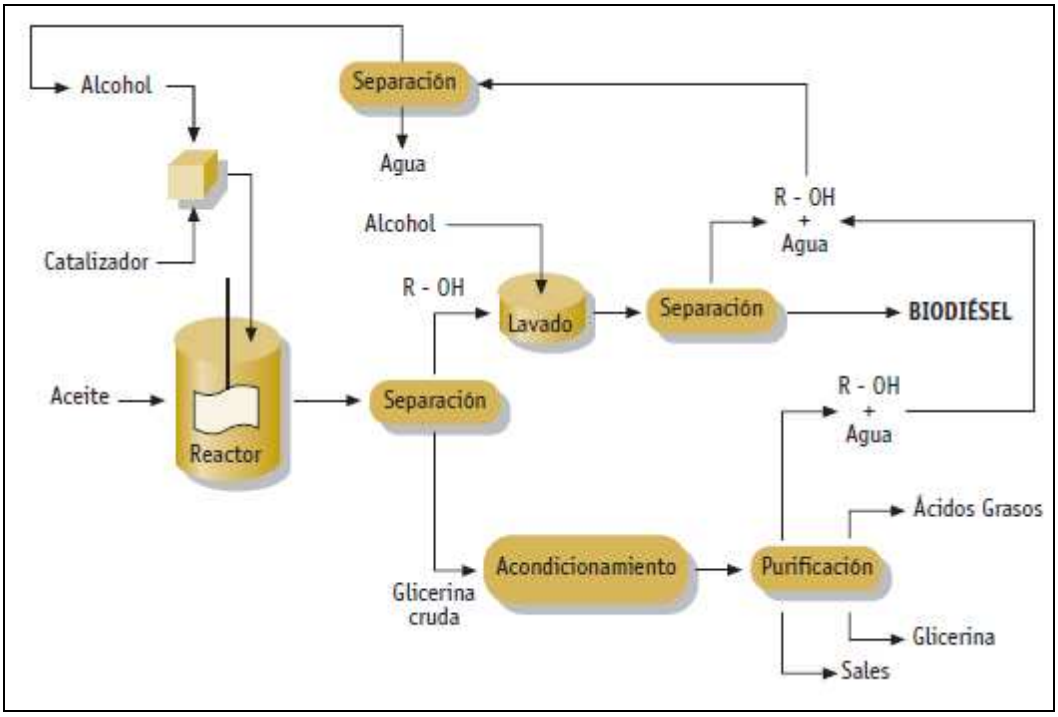


***Figura26**. Procés de transesterificació en discontinu*

7.2. Procés continu

Una variació del procés discontinu és la utilització de reactors continus de tanc agitat (RCTA). El volum d'aquest tipus de reactor pot variar permetre majors temps de residència i aconseguir augmentar el rendiment de la reacció. Així, després de la decantació de glicerol al decantador, la reacció en un segon RCTA és molt més ràpida, amb un percentatge del 98% de producte de reacció.

Un element essencial en el disseny dels reactors RCTA és assegurar-se de què la mescla es realitza convenientment per a que la composició al reactor sigui pràcticament constant. Això té l'efecte d'augmentar la dispersió del glicerol a la fase ester.

El resultat és que el temps requerit per a la separació de fases s'incrementa. Existeixen diversos processos que utilitzen la mescla intensa per afavorir la reacció d'esterificació. El reactor que s'utilitza en aquest cas és de tipus tubular. La mescla de reacció es mou longitudinalment per aquest tipus de reactors, amb poca mescla en la direcció axial. Aquest tipus de reactor de flux de pistó, Plug Flow Reactor (PFR), es comporta com si fossin petits reactors RCTA en sèrie.

El resultat és un sistema en continu que requereix temps de residència menors (de l'ordre de 6 a 10 minuts) –amb el consegüent estalvi, al ser els reactors menors per a la realització de la reacció. Aquest tipus de reactor pot operar a elevada temperatura i pressió per a augmentar el percentatge de conversió.

A la Figura 27 es presenta un diagrama de blocs d'un procés de transesterificació per mitjà de reactors de flux de pistó. En aquest procés, s'introdueixen els triglicèrids amb l'alcohol i el catalitzador i se sotmet a diferents operacions (s'utilitzen dos reactors) per a donar lloc a l'ester i la glicerina.

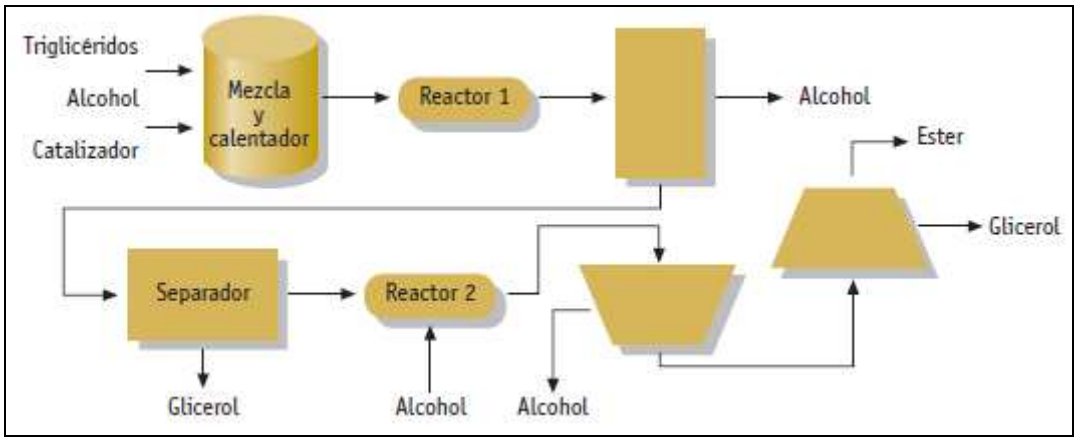


***Figura 27**. Procés de producció de biodièsel mitjançant reactors amb flux de pistó.*

7.3. Procés d'esterificació

El més comú consisteix en l'escalfament d'una mescla de l'alcohol i de l'àcid corresponent -als processos d'esterificació se solen utilitzar catalitzadors àcids amb àcid sulfúric, utilitzant el reactiu més econòmic en excés per a augmentar el rendiment i desplaçar l'equilibri cap a la dreta (esterificació de Fischer).

L'àcid sulfúric serveix en aquest cas tant de catalitzador com de substància higroscòpica que absorbeix l'aigua formada a la reacció. A vegades és substituït per àcid fosfòric concentrat.

A la pràctica aquest procediment té diversos inconvenients. L'alcohol pot sofrir reaccions d'eliminació formant olefines, d'esterificació amb el propi àcid sulfúric o de formació de l'èter i l'àcid orgànic pot sofrir descarboxilació. A la Figura 28 s'observa el diagrama d'una planta amb procés d'esterificació.

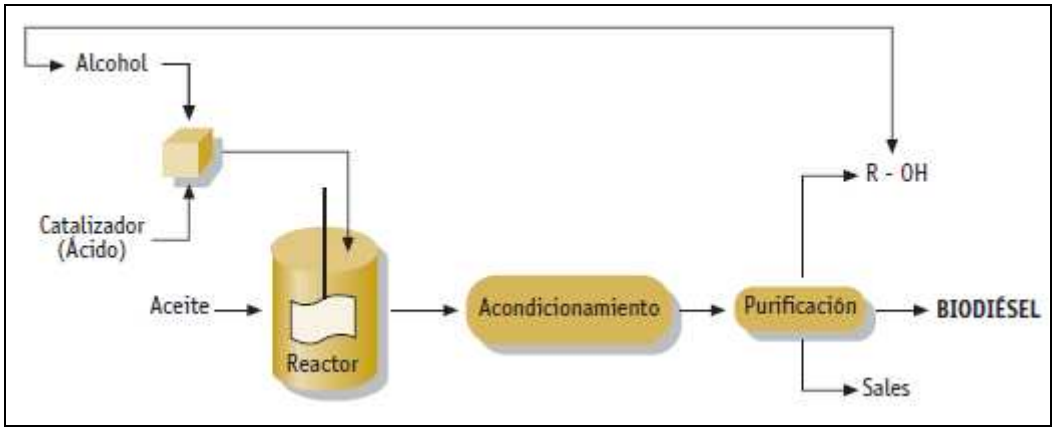


***Figura 28**. Procés d'esterificació*

7.4. Procés combinat esterificació – transesterificació

Aquest procés refina els àcids grassos a part del sistema d'alimentació o mitjançant un tractament diferenciat a la unitat d'esterificació. S'afegeixen els catalitzadors càustics i el producte de reacció se separa per centrifugació (procés anomenat Caustic Stripping).

Els olis refinats són assecats i enviats a la unitat de transesterificació per a un procés posterior. D'aquesta manera, els àcids grassos poden ser transformats en esters metílics per mitjà d'un procés àcid d'esterificació.

Els processos de catàlisi àcida poden ser usats per a l'esterificació directa dels àcids grassos lliures (Free Fatty Acids). Una alternativa a això seria utilitzar un catalitzador bàsic per a formar deliberadament sabó al FFA. El sabó es recupera, l'oli s'asseca i posteriorment s'utilitza en un sistema convencional amb catalitzadors bàsics. A la Figura 29 es mostra un esquema del procés.

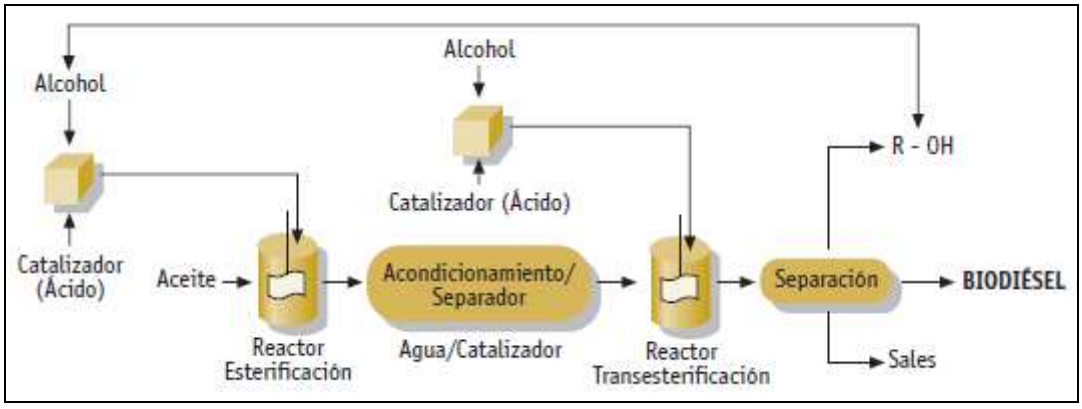


***Figura 29** Procés de producció de biodièsel per esterificació/transesterificació, catàlisi àcida.*

7.5. Procés en condicions supercrítiques

Quan un fluid o gas és sotmès a temperatures i pressions que sobrepassen el seu punt crític, apareixen una sèrie de propietats inusuals. Desapareix la diferència entre la fase líquida i vapor, existint només una fase fluida. A més, els dissolvents que contenen grups OH, com l'aigua o alcohols primaris, prenen les propietats de superàcids.

Un exemple de sistema sense catalitzadors és el que utilitza un elevat ràtio d'alcohol:oli (42:1). Sota condicions supercrítiques (350 a 400ºC i P>80 atm) la reacció es completa en 4 minuts. Els costos d'instal·lació i d'operació són més alts i l'energia consumida major, pel que, encara que els resultats per mitjà aquest procés són molt interessants, dimensionar d'aquestes instal·lacions a nivell industrial pot ser difícil. A la Figura 30 es representa un esquema del procés supercrític.

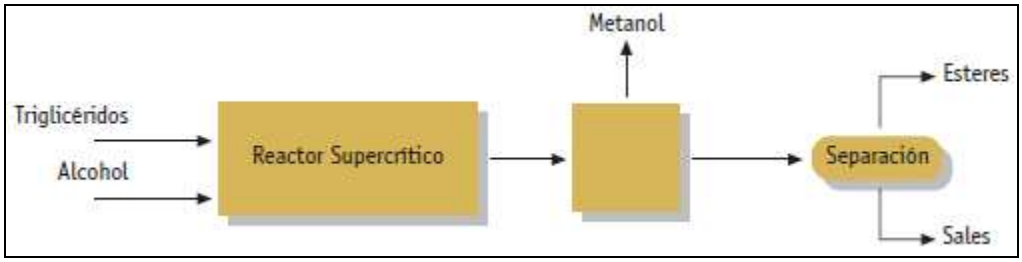


***Figura 30**. Procés supercrític.*

CAPÍTOL 8: PROCÉS INDUSTRIAL

En aquest capítol realitzarem els càlculs necessaris per tal d'escollir el reactor de transesterificació més adequat per a la planta que es pretén construir.

8.1. Càlcul de la concentració inicial de triglicèrids, $C_{A,0}$

Sabem que els àcids grassos majoritaris presents a l'oli de colza són els que s'indiquen a la taula 11.

Taula 11. Fraccions màssiques d'àcids grassos a l'oli de colza.

Àcid gras	% pes
Àcid oleic (18:1)	59,5
Àcid linoleic (18:2)	23,6
Àcid linolènic (18:3)	10,3
Total àcids grassos	93,4

Suposarem aquests 3 àcids grassos majoritaris (que sumen el 93,4% en pes del total d'àcids grassos) com els únics existents. Llavors, els nous percentatges seran:

Taula 12. Fraccions màssiques d'àcids grassos a l'oli de colza corregides.

Àcid gras	% pes
Àcid oleic (18:1)	63,7
Àcid linoleic (18:2)	25,3
Àcid linolènic (18:3)	11,0
Total àcids grassos	100,0

Farem una segona suposició, sense caure en un gran error de càlcul: com que l'oli de colza conté un 95% de triglicèrids, suposarem que el pes total dels àcids és degut a les molècules de triglicèrid on estan lligats. Cal esmentar que això s'aproxima molt a la realitat, perquè habitualment l'oli se sotmet a un procés previ d'esterificació, on s'eliminen els àcids grassos lliures i els mono i diglicèrids.

Així doncs, per conèixer la concentració de triglicèrids a l'oli en mol/g, només ens caldrà conèixer el pes molecular mig d'un triglicèrid a la mescla reaccionant. Per això, farem servir els pesos moleculars dels triglicèrids dels 3 àcids i calcularem la mitja ponderada:

Taula 13. Pesos moleculars dels triglicèrids que formen l'oli de colza

Triglicèrid	P.M. (g/mol)
T.G. Àc. oleic	885,453
T.G. Àc. linoleic	879,405

T.G. Àc. Linolènic	873,357

Nota: tot i que els triglicèrids poden estar formats per fins a 3 àcids grassos diferents, aquí es prenen com a base en aquells formats per un únic àcid, ja que l'important és la seva proporció global respecte del pes total de l'oli.

$$P.M._{triglicèrid} = \%àc.oleic \cdot P.M._{t.oleic} + \%àc.linoleic \cdot P.M._{t.linoleic} + \%àc.linolenic \cdot P.M._{t.linolenic} =$$
$$= 0{,}637 \cdot 885{,}453 \frac{g\ t.oleic}{mol} + 0{,}253 \cdot 879{,}405 \frac{g\ t.linoleic}{mol} + 0{,}110 \cdot 873{,}357 \frac{g\ t.linolènic}{mol} =$$
$$= 882{,}592 \frac{g\ triglicèrid}{mol\ triglicèrid} \tag{5}$$

Com que la densitat de l'oli de colza és δ = 920 g/l, en un litre d'oli hi hauran

$$C_{trig.,0} = \frac{1 mol\ trigl.}{882{,}592 g\ trigl.} \cdot \frac{920 g\ oli}{1 l} \cdot 0{,}95 \frac{g\ trigl.}{g\ oli} = 0{,}990 \frac{mol\ trigl.}{l\ oli} \tag{6}$$

Però com que l'oli anirà barrejat amb metanol a una raó 1:6 molar, llavors s'hauran d'afegir

$$\frac{l\ CH_3OH}{l\ oli} = \frac{0{,}990 mol\ trigl.}{l\ oli} \cdot \frac{6 mol\ CH_3OH}{mol\ trigl.} \cdot \frac{32{,}04 g\ CH_3OH}{mol\ CH_3OH} \cdot \frac{1 l\ CH_3OH}{791{,}4 g\ CH_3OH} = 0{,}240 \frac{l\ Ch_3OH}{l\ oli} \tag{7}$$

Finalment, podem calcular la concentració de triglicèrids a la mescla reaccionant:

$$C_{trigl.\ mescla,0} = \frac{0{,}990 mol}{l\ oli} \cdot \frac{1 l\ oli}{(1+0{,}240) l\ mescla} = 0{,}798 \frac{mol\ triglicèrid}{l\ mescla} \tag{8}$$

Tenint en compte l'experiment comentat en capítols anteriors, portat a terme per Darnoko i Cheryan, sabem que la reacció és de 2n ordre, que l'etapa limitant és la metanòlisi dels triglicèrids a diglicèrids i que la mescla reaccionant s'escalfarà a 65ºC, donat que així s'augmenta la velocitat de reacció sense que el metanol es volatilitzi (punt d'ebullició: 68ºC).

La bibliografia també ens marca el valor de la conversió en aquest tipus de reacció, que és del 98%. Una altra dada coneguda és el cabal d'entrada de reactius, que serà d'uns 6.000 kg d'oli, per a una planta amb una producció de biodièsel aproximada de 50.000 T/any.

A continuació passem les unitats del coeficient cinètic k a l/mol·h:

$$k_{trigl.} = \frac{0{,}048 g\ oli}{min \cdot g\ trigl.} \cdot \frac{60 min}{1 h} \cdot \frac{882{,}592 g\ trigl.}{mol\ trigl.} \cdot \frac{1 l\ oli}{920 g\ oli} = 2{,}76 \frac{l}{mol \cdot h} \tag{9}$$

Com que el cabal d'alimentació d'entrada al reactor serà de 6.000 kg per hora

$$q_{oli} = 6.000\frac{kg}{h}\cdot\frac{10^3 g}{1kg}\cdot\frac{1l}{920g} = 6.521,74\frac{l}{h}$$

$$q_{mescla\ reaccionant} = 6.521,74\cdot(1\frac{l\ oli}{h} + 0,240\frac{l\ CH_3OH}{h}) = 8.086,96\frac{l\ mescla}{h} \quad (10)$$

I el flux molar d'entrada al reactor serà

$$F_{A0} = C_{A0,mescla}\cdot q_{mescla} = 0,798\frac{mol}{l}\cdot 8.086,96\frac{l}{h} = 6.453,39\frac{mol}{h} \quad (11)$$

Un cop coneguts la conversió final desitjada del reactiu principal, la seva concentració inicial, la velocitat de reacció i el cabal molar d'entrada al reactor, ja només ens queda escollir un tipus de reactor i calcular-ne el seu volum.

En primer lloc, decidirem si el mode d'operació serà continu o discontinu. Això vindrà determinat per la capacitat de producció necessària. Per a capacitats per sobre de les 10.000 T/any, és preferible un sistema continu. En canvi, per a produir petites quantitats a través d'una sèrie d'etapes succesives, és més recomanable un reactor discontinu, per la seva gran flexibilitat i adaptabilitat.

Una altra qüestió a tenir en compte en el nostre cas és el temps de residència. El reactor discontinu és adequat per a temps de reacció molt elevats, com per exemple, entre 10 i 20 h, i completament inapropiat per a reaccions de menys de 15 min. D'altra banda, el reactor de flux en pistó és l'ideal per a temps de reacció petits, entre 0,5 s i 1 h i el reactor continu de tanc agitat es trobaria en una situació ideal per a temps d'entre 10 min i 4 h. A la figura 31 podem veure les zones d'operació per a cada reactor.

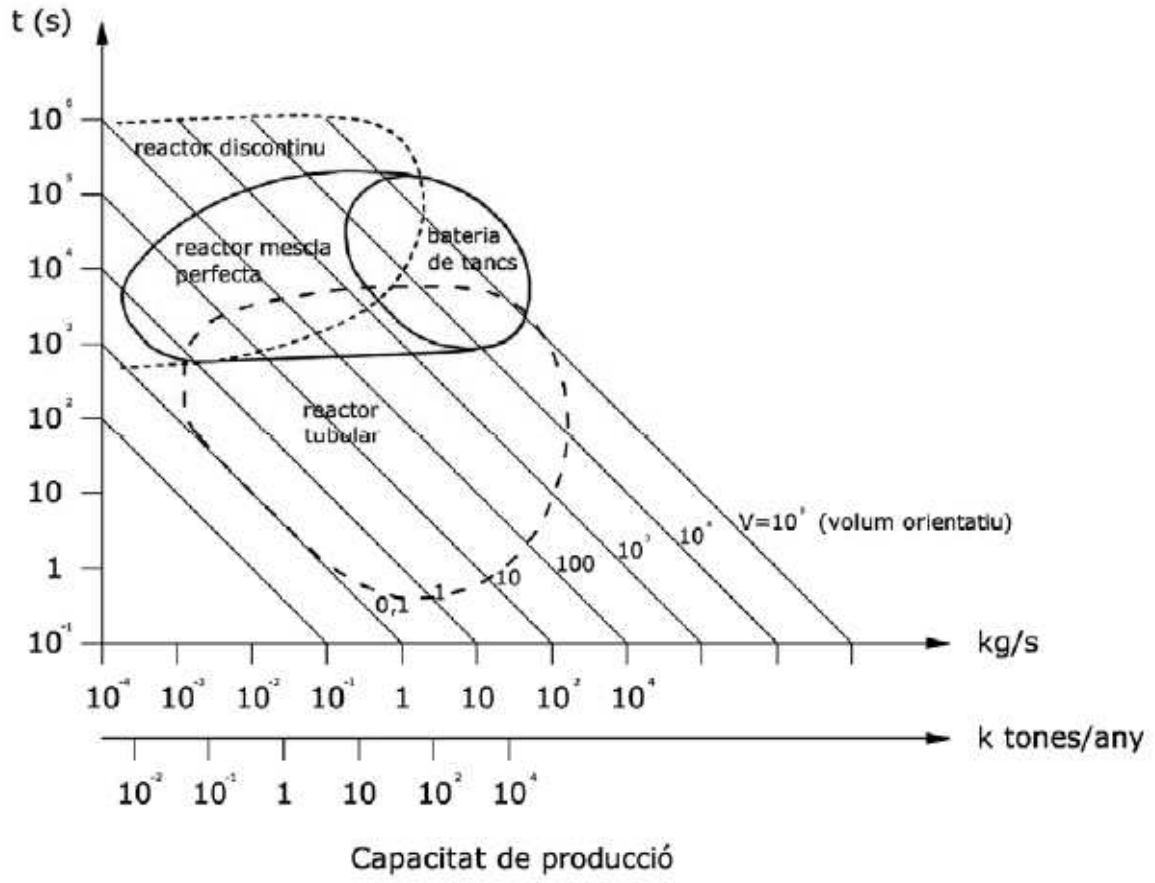


Figura 31. Zones d'operació per a cada reactor.

Per últim, cal esmentar que per a conversions petites, $X_A \rightarrow 0$, tant el reactor de flux en pistó com el continu de tanc agitat tendeixen a tenir mides iguals ($V_{mp} \approx V_{fp}$); per a conversions elevades, $X_A \rightarrow 1$, la diferència de volum es fa molt acusada ($V_{mp} >> V_{fp}$).

Donada la gran producció de la nostra planta, el temps de residència dels reactius al reactor d'aproximadament 1 h, i l'elevada conversió dels reactius en productes, a més de l'observació del gràfic de la figura 35, queda clar que el reactor ideal per al nostre procés serà un reactor continu, concretament un reactor de flux en pistó.

De totes maneres, i per a que no càpiga cap mena de dubte, calcularem el volum necessari per al reactor de transesterificació tant per al cas d'un reactor continu de tanc agitat (RCTA), com per al del reactor de flux en pistó (RFP), mitjançant l'equació de disseny de cadascun d'ells.

8.2. Volum necessari en el cas d'un RCTA

El balanç de matèria per a aquest tipus de reactor, referit al reactant limitant, seria

ENTRADA = SORTIDA + DESAPARICIÓ + ACUMULACIÓ (12)

Però a tots els reactors de flux continu, no s'acumula reactant al seu interior, per tant

ENTRADA = SORTIDA + DESAPARICIÓ (13)

Substituint els termes del balanç pels referits al cabal molar, conversió, velocitat de la reacció i volum del reactor

$$F_{A0} = F_{A0} \cdot (1 - X_A) + (-r_A) \cdot V \quad \text{on} \quad -r_A = k \cdot C_A^2 = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - X_A)^2 \tag{14}$$

Per tant, el volum del reactor RCTA que necessitaríem seria

$$V = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{k \cdot C_{A0}^2 (1 - X_A)^2} \tag{15}$$

$$V = \frac{6.453{,}39 \frac{mol}{h} \cdot 0{,}98}{2{,}76 \frac{l}{mol \cdot h} \cdot (0{,}798 \frac{mol}{l})^2 \cdot (1 - 0{,}98)^2} = 8.995.786\, l \approx 8.996\, m^3 \tag{16}$$

8.3. Volum necessari en el cas del RFP

Igual que en el cas anterior, per a flux continu

ENTRADA = SORTIDA + DESAPARICIÓ (13)

En aquest cas, però, la diferència amb el RCTA roman en que la composició del fluid varia amb la coordenada de posició en la direcció del flux; en conseqüència, el balanç de matèria anterior s'ha de referir a un element diferencial de volum, dV, tal i com es mostra a la figura 32.

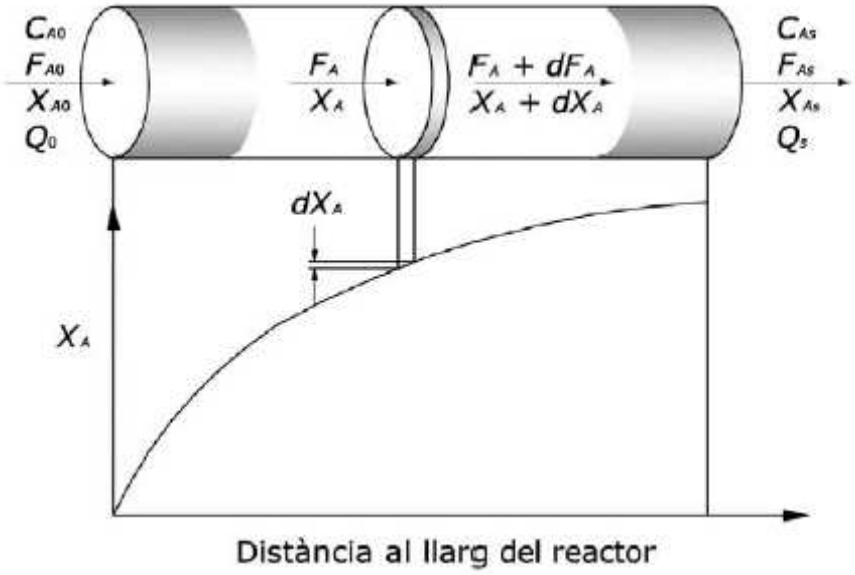


Figura 32.Nomenclatura utilitzada en un RFP i representació d'un diferencial de volum

Novament, substituïm els termes del balanç per tal de poder aïllar el volum de l'equació de disseny del reactor

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV \tag{17}$$

$$dF_A = d\left[F_{A0}(1 - X_A)\right] = -F_{A0}dX_A \tag{18}$$

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV \tag{19}$$

Reagrupant els termes i integrant per a la totalitat del volum del reactor, i tenint en compte que la conversió inicial és $X_{A0} = 0$, tindrem

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)^2} = \frac{1}{kC_{A0}^2}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{1}{kC_{A0}^2}\left[\frac{1}{1 - X_A}\right]_0^{X_A} =$$

$$= \frac{1}{kC_{A0}^2}\left(\frac{1}{1 - X_A} - 1\right) \tag{20}$$

En definitiva, el volum del reactor RFP que necessitem serà

$$V = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)} \tag{21}$$

$$V = \frac{6.453{,}39\,\frac{mol}{h} \cdot 0{,}98}{2{,}76\,\frac{l}{mol \cdot h} \cdot (0{,}798\,\frac{mol}{l})^2 \cdot (1 - 0{,}98)} = 179.915\,l \approx 179{,}915\,m^3 \tag{22}$$

Queda clar, un cop realitzats els càlculs pertinents, que el reactor més convenient en aquest cas serà el RFP, donada la gran diferència de volum respecte del RCTA. De manera general, i comparant les equacions 1 i 2 d'ambdos reactors, els volums tindran una diferència a raó de

$$V_{RFP} = (1 - X_A) \bullet V_{RCTA} \tag{23}$$

on $(1 - X_A) \leq 1$ per a qualsevol valor de X_A, i molt proper a 0 per a conversions elevades, com és el nostre cas.

8.4. El pas necessari de la teoria a la pràctica

Un cop realitzats els càlculs teòrics es recomanable revisar les experiències passades en casos semblants. I s'ha comprovat que dos reactors discontinus en sèrie, amb una etapa intermitja de decantació on se separa la fase glicèrida més densa disminueix el volum total del reactor i augmenta la conversió, que l'equilibri es desplaça cap als productes.

S'han reportat plantes operant el següent procés:

- S'han utilitzat 2 reactors RCTA en sèrie, de mides similars
- La conversió del reactiu va ser del 75% a la sortida del 1r reactor i del 98% respecte del total.
- Es fa ver servir metanol a una raó molar de 6:1 i KOH com a catalitzador, però aportant el 80% de la solució metanòlica total al 1r reactor i el 20% restant al 2n.
- La mescla reaccionant es va situar en un dipòsit de decantació a la sortida del 1r reactor on, un cop separades les fases, es va retirar la fase glicèrida.
- La resta de la mescla es va passar llavors al 2n reactor, repetint l'operació de separació de fases a la seva sortida.

En aquest projecte es realitzarà la mateixa experiència, però donada la gran capacitat de la planta, els reactors que es faran servir seran RFP. Per tal d'obtenir la relació 6:1 de metanol:oli, es va mesurar la concentració de metanol a l'entrada del 2n reactor, comprovant-se que no calia una nova addició. Una altre aspecte innovador serà el càlcul dels volums en funció de la conversió al 1r reactor: per tal d'optimitzar recursos, ens interessa trobar un parell de volums la suma dels quals sigui mínima, sempre amb l'objectiu d'obtenir una conversió final del 98%. El resultat d'aquests càlculs es mostra a la figura 33.

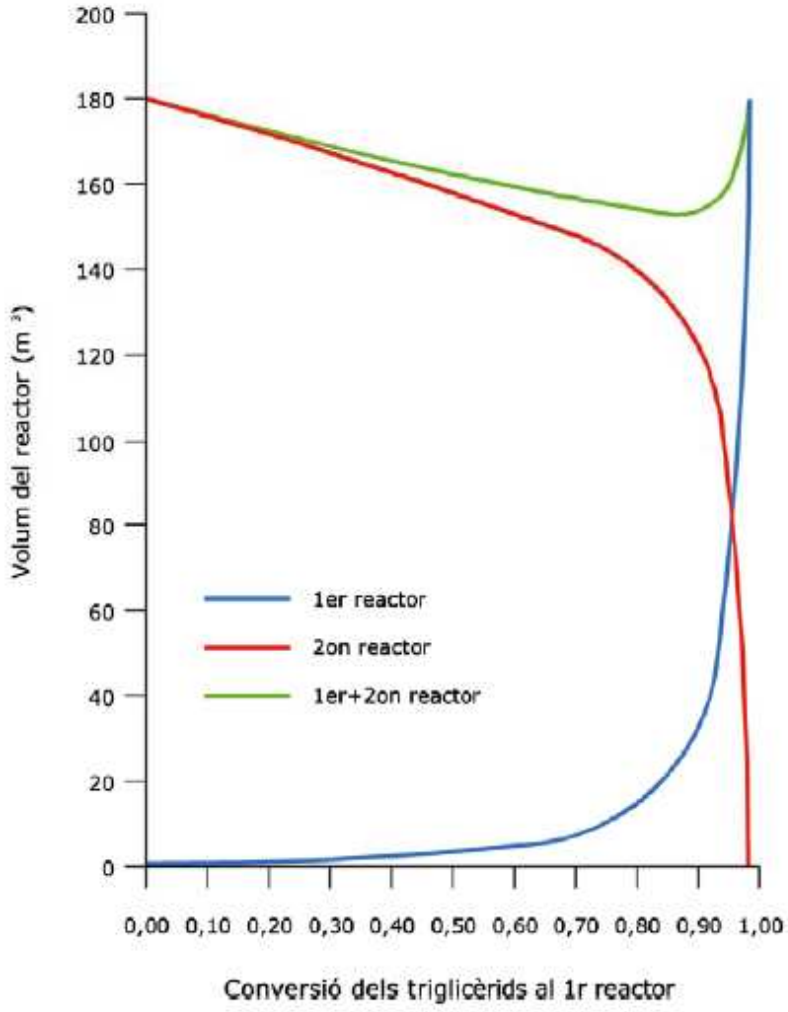


Figura 33. Representació gràfica de l'optimització del volum de 2 reactors.

La representació gràfica dels càlculs es pot resumir afirmant que la suma de volums és mínima per a una conversió al 1r reactor del 86% (enfront del 75% que ens marcava la bibliografia), que el 1r reactor serà molt més petit que el 2n per a aquest valor i també, com a curiositat, que els volums d'ambdós reactors serien iguals per a una conversió inicial al voltant del 96%.

Seguidament es donen els càlculs realitzats per tal de trobar aquests resultats. En primer lloc, calculem el volum del primer reactor:

$$V_1 = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{kC_{A0}^2(1-X_A)} = \frac{6.453{,}39\frac{mol}{h} \cdot 0{,}86}{2{,}76\frac{l}{mol \cdot h} \cdot (0{,}798\frac{mol}{l})^2 \cdot (1-0{,}86)} = 22.555{,}03\, l \approx 22{,}56\, m^3 \quad (24)$$

A continuació, per tal d'obtenir el volum del 2n reactor, primer calcularem els termes que ens calen a l'equació de disseny del reactor:

$$F_{A1} = F_{A0}(1-X_A) = 6.453{,}39\frac{mol}{l}(1-0{,}86) = 903{,}47\frac{mol}{l} \quad (25)$$

$$X_{Af} = \frac{(1-X_A)-(1-0{,}98)}{(1-X_A)} = \frac{0{,}98-X_A}{1-X_A} = \frac{0{,}98-0{,}86}{1-0{,}86} = 0{,}86 \tag{26}$$

A la sortida del 1r reactor es produeixen dues fases, la més densa de les quals, la glicèrida, serà retirada. Aquesta fase estarà formada per un 68,6% de glicerina i per un 31,4% de metanol i tindrà una densitat de 1.038 g/l. Així doncs, el cabal de mescla retirat serà:

$$F_{glicerol} = \frac{0{,}86 \cdot 6.453{,}39 mol\ A\ consumits}{h} \cdot \frac{1 mol\ glicerol}{1 mol\ A} \cdot \frac{92{,}09 g}{mol} = 511.091{,}71 \frac{g\ glicerol}{h} \tag{27}$$

$$F_{glicerol} = \frac{68{,}6}{100} F_{fase} \quad \text{per tant,} \quad F_{fase} = \frac{100}{68{,}6} F_{glicerol} \tag{28}$$

$$q_{retirat} = \frac{F_{fase}}{\delta_{fase}} = \frac{\frac{100}{68{,}6} \cdot 511.091{,}71 \frac{g}{h}}{1.038 \frac{g}{l}} = 717{,}76 \frac{l}{h} \tag{29}$$

$$q_{entrada\ R2} = q_{inicial} - q_{retirat} = 8.086{,}96 \frac{l}{h} - 717{,}76 \frac{l}{h} = 7.369{,}20 \frac{l}{h} \tag{30}$$

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{q_{R2}} = \frac{96{,}01 \frac{mol}{h}}{7.377{,}55 \frac{l}{h}} = 0{,}131 \frac{mol}{l} \tag{31}$$

Ara ja podem calcular el volum del 2n reactor:

$$V_2 = \frac{F_{A1} \cdot X_{Af}}{k C_{A1}^2 (1-X_{Af})} = \frac{903{,}47 \frac{mol}{h} \cdot 0{,}86}{2{,}76 \frac{l}{mol \cdot h} \cdot (0{,}123 \frac{mol}{l})^2 \cdot (1-0{,}86)} = 132.912{,}20\, l \approx 132{,}91\, m^3 \tag{32}$$

Tot i no ser una diferència substancial, si que podem dir que la suma dels volums dels 2 reactors és una xifra inferior a la del volum d'un únic reactor RFP.

$$V_{RFP\ únic} \approx 180 m^3$$
$$V_1 + V_2 \approx 155 m^3$$

Cal esmentar també en aquest punt que en el nostre procés no afegirem més solució metanòlica de KOH, perque la raó molar metanol:triglicèrids serà

$$\frac{mols\ CH_3OH}{mol\ triglicèrid} = \frac{F_{CH_3OH,entradaR1} - F_{CH_3OH,consumits} - F_{CH_3OH,retirats}}{F_{triglicèrid,entradaR1} - F_{triglicèrid,consumits}} =$$

$$= \frac{(38.720,34 - 16.649,75 - 14.706,30)\frac{mol\ CH_3OH}{h}}{6.453,39 \cdot (1-0,86)\frac{mol\ triglicèrid}{h}} = 8,15\frac{mol\ CH_3OH}{mol\ triglicerid} > 6$$

(33)

8.5. Tractament de la fase glicèrida

Seguint amb el balanç de matèria encetat al capítol anterior, els subproductes de la reacció de transesterificació a la sortida dels 2 reactors s'uniran en un mateix flux de matèria, que consistirà en la totalitat de la fase glicèrida. Aquesta fase estarà formada per metanol i glicerol, barrejats amb impureses que cal eliminar.

$$F_{glicerol} = \frac{0,98 \cdot 6.453,39 mol\ A\ consumits}{h} \cdot \frac{1mol\ glicerol}{1mol\ A} \cdot \frac{92,09g}{mol} = 582.406,83\frac{g\ glicerol}{h}$$

(34)

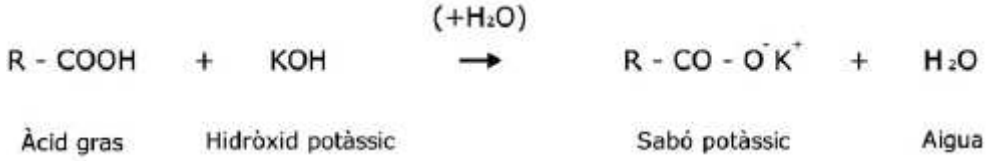
$$q_{fase} = \frac{F_{fase}}{\delta_{fase}} = \frac{\frac{100}{68,6} \cdot 582.406,83\frac{g}{h}}{1.038\frac{g}{l}} = 817,91\frac{l}{h}$$

(35)

Taula 14.Composició de la fase glicèrida a la sortida dels reactors.

Component	% en pes	P.M. (g/mol)	Flux molar, F_A (mol/h)
Glicerol	55,5	92,09	6.324,32
Metanol	31,4	32,04	10.284,20
Impureses (sabons de potassi)	8,5	319,60	279,09
Catalitzador (KOH)	4,6	56,11	860,30
Total	100,0	-	17.747,91

Com havíem esmentat al capítol dedicat a les reaccions implicades, la presència d'àcids grassos a l'oli d'alimentació és perjudicial per la formació de sabons que implica segons



(36)

També hi haurà una part de catalitzador alcalí, KOH, sense reaccionar, present a la fase. Per tal d'eliminar aquests compostos i neutralitzar la glicerina, se

sotmetrà la mescla a un rentat àcid amb àcid sulfúric al 50% fins a pH = 3, de manera que tinguin lloc les següents reaccions:

$$H_2SO_4 + 2\,KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2\,H_2O \quad (37)$$

$$2\,R-COO^-K^+ + H_2SO_4 \rightarrow 2\,R-COOH + K_2SO_4 \quad (38)$$

Un cop afegit l'àcid sulfúric i produïdes les reaccions anteriors, la mescla passarà a un decantador de 3 fases, on tindrà lloc la separació de les 3 noves fases creades: una sólida al fons del decantador, formada pel K_2SO_4, subproducte que es pot revaloritzar com a fertilitzant, una altra de líquid pesat, que consistirà en el glicerol barrejat amb metanol en medi àcid i una tercera, també de líquid però lleuger, formada per àcids grassos.

El sulfat de potassi es retira del procés per a la seva comercialització, la glicerina àcida continua amb la destil·lació per purificar-la i els àcids grassos es poden recircular a l'alimentació en aquells equipaments que disposin d'una fase prèvia d'esterificació abans de l'entrada als reactors de transesterificació.

D'acord amb l'estequiometria de les reaccions donades, els balanços per als subproductes seran

$$F_{K_2SO_4} = F_{KOH}\frac{1mol\ K_2SO_4}{2mol\ KOH} + F_{RCOO^-K^+}\frac{1mol\ K_2SO_4}{2mol\ RCOO^-K^+} = 569{,}70\frac{mol\ K_2SO_4}{h}$$

$$F_{RCOOH} = F_{RCOO^-K^+}\frac{1mol\ RCOOH}{1mol\ RCOO^-K^+} = 279{,}09\frac{mol\ RCOOH}{h} \quad (38)$$

La glicerina crua procedent de la separació de fases té un pH d'aproximadament 3. Com que la glicerina àcida no és fàcil de vendre, sobretot sense desmetanolitzar, i tendeix a descomposar-se en medi àcid, se l'ha de portar a un pH de 7, operació que es realitza en un recipient de neutralització, afegint la quantitat corresponent de KOH en solució metanòlica. Les possibles sals formades es retiraran del flux per decantació en un tanc intermig.

8.6. Destil·lació de la glicerina

Un cop la glicerina ha estat neutralitzada, serà sotmesa a un procés de destil·lació flash. Això consisteix en vaporitzar una determinada fracció de líquid, procedint de forma que el vapor que es genera estigui en equilibri amb el líquid residual, separar el líquid del vapor i finalment condensar aquest vapor residual.

En un destil·lador flash es fa circular a pressió el líquid a separar per una retorta tubular, on s'escalfa fins la temperatura desitjada, descarregant-lo després en un recipient on una reducció de la pressió provoca la vaporització. D'aquest recipient escapen els vapors per la part superior i la fracció líquida per la inferior.

En aquest punt, la mescla consta de un 50% en pes de glicerol i 50% de metanol. Com que la glicerina que volem comercialitzar posteriorment cal que tingui una puresa mínima del 90%, caldrà eliminar el màxim de metanol possible

de la mescla. A més, el metanol recuperat passarà per una columna de separació, on se li extreurà l'aigua que pugui contenir i serà recirculat al procés per tornar a fer-se servir.

El balanç per a aquest pas serà:

$$F_{glicerol} \cdot P.M._{glicerol} \cdot \frac{\delta_{glicerol}}{\delta_{fase\ glicèrida}} = 0{,}90 \cdot F_{glicerina}$$

$$F_{glicerina} = \frac{F_{glicerol} \cdot P.M._{glicerol} \cdot \frac{\delta_{glicerol}}{\delta_{fase\ glicèrida}}}{0{,}90} = \frac{6.324{,}32\frac{mol}{h} \cdot 92{,}09\frac{g}{mol} \cdot \frac{1.261}{1.038}}{0{,}9} = 786.142\frac{g}{h} \approx 786\frac{kg}{h}$$

$$F_{metanol} = F_{metanol} \cdot P.M._{metanol} \cdot \frac{\delta_{metanol}}{\delta_{fase\ glicèrida}} - 0{,}10 \cdot F_{glicerina} =$$

$$10.284{,}20\frac{mol}{h} \cdot 32{,}04\frac{g}{mol} \cdot \frac{791}{1038} - 0{,}10 \cdot 786.142\frac{g}{h} = 172.483\frac{g}{h} \approx 172\frac{kg}{h} = 5.383{,}37\frac{mol}{h}$$

Després de la destil·lació, la glicerina purificada ja es pot portar als tancs d'emmagatzematge, llesta per al seu transport i/o distribució.

Com a últim apunt, assenyalarem que els vapors de metanol que es produeixen en diversos tancs i dipòsits tot al llarg del procés industrial (dipòsit de preparació del metòxid, tanc d'acidificació de la glicerina crua i recipient de neutralització de la glicerina àcida) es recuperen per un circuit de condensació i recuperació per ésser reutilitzat com a reactiu.

8.7. Tractament de la fase metilèster

A la sortida dels reactors de transesterificació, la fase metilèster, ja separada de la fase glicèrida, tindrà la composició mostrada a la taula 14.

Taula 15. Composició del metilèster despres de les reaccions.

Component	% en pes	P.M. (g/mol)	Flux molar, F_A (mol/h)
Metilèster	93,1	295,53	18.972,97
Metanol	5,0	32,04	9.463,17
Triglicèrids	1,9	882,59	129,07
Total	100	-	28.565,21

En aquest balanç existeixen també petites quantitats (traces) de sabons, àcids grassos i catalitzador sense reaccionar, que caldrà eliminar del metilèster per tal que es compleixi amb la normativa per a la seva comercialització.

Així doncs, el primer tractament al que se sotmetrà la fase metilèster serà similar a l'esmentat anteriorment per a la glicerina, és a dir, un rentat àcid per a l'eliminació de sabons i catalitzador per formació d'aigua, àcids grassos i sals de potassi. Els triglicèrids no reaccionats durant la transesterificació romandran en el biodièsel final, però no ens afectaran a la qualitat del mateix degut a la seva reduïda concentració.

Després del rentat àcid, la mescla passa a un dipòsit de sedimentació, on se separaran part dels sòlids precipitats en l'etapa d'acidificació anterior i, a continuació, se sotmet a un altre rentat, aquest cop neutre, amb aigua, que servirà per dissoldre les sals que hagin pogut quedar a l'èster i també les restes de glicerol. Un altre dipòsit de sedimentació serà el pas previ a la destil·lació flash.

El fluid que entrarà al destil·lador flash tindrà una composició del 97,2% de metilèsters (la concentració de triglicèrids al producte final la considerarem negligible). Però el metilèster necessita tenir una puresa del 99,98% com a mínim per a complir els estàndards que el facin apte com a combustible dièsel. Ara calcularem quina pressió haurà de tenir la càmera del destil·lador per tal d'assolir un biodièsel d'una puresa del 99,99%. Traduït en mols, la composició serà del 79,0% en metilèster i del 21% en metanol. En una base de 100 mols, tindrem

Compost A: Metilèster

Compost B: Metanol

- Mols finals de A al líquid: L_A = 79 mol
- Mols finals de A al vapor: V_A = 0 mol
- Mols finals de B al líquid: L_B = 0,07 mol
- Mols finals de B al vapor: V_B = 20,93 mol

- Mols totals en estat vapor: $V = V_A + V_B = 0 + 20{,}93 = 20{,}93$ mol
- Mols totals en estat líquid: $L = L_A + L_B = 79 + 0{,}07 = 79{,}07$ mol

A partir de la següent equació, determinarem la fracció líquida i la fracció vapor de la mescla:

$$\frac{L}{V} = \frac{y_B - x_0}{x_0 - x_B} = 3{,}78 \tag{39}$$

On

x_0 = fracció del compost més volàtil al líquid inicial = 0,21

y_B = fracció del compost més volàtil al vapor final = 1

Aïllant a l'equació, trobem el valor de la $x_B = 1{,}0053 \cdot 10^{-3} \cong 0$

A partir de les composicions, i interpolant amb les tensions de vapor del metilèster i del metanol, obtenim la pressió de la càmera mitjançant la llei de Raoult:

$$x_B = x_{CH_3OH} = \frac{P - \rho_A}{\rho_B - \rho_A} \quad (40)$$

On

ρ_A= tensió de vapor del metilèster

ρ_B= tensió de vapor del metanol

P = pressió de la càmera de destil·lació

Com que es pot dir que $x_B \rightarrow 0$, llavors es pot trobar el valor de *P* afirmant que el terme *P*- $\rho_A \rightarrow 0$. D'aquesta manera, només cal comprovar a les taules de tensions de vapor del metilèster i del metanol quin valor de P coincideix amb la tensió de vapor del metilèster, pressió que serà la necessària a l'interior de la cambra.

Taula 16. Pressions de vapor del metanol i del metilèster.

T (ºC)	100	200	300	400	500	600	700
P (mm Hg)							
CH3OH	612,6	630,2	648	661,9	671,3	679,8	685,7
Metilèster	200,4	220,8	231,8	242,8	250,6	258,4	266,2

La pressió de la càmera de destil·lació serà, després de realitzar una regressió lineal entre les temperatures de 200 i 300 ºC i les tensions de 220,8 i 231,8 mm d'Hg, de 223,37mm Hg

El metanol evaporat serà recuperat per a èsser recirculat, després d'haver passat per una columna de separació per tal d'eliminar l'aigua continguda.

En aquest últim pas, un cop el biodièsel ja està desmetanolitzat, passarà a través d'una centrífuga que acabarà d'eliminar les partícules fines d'impureses i les petites gotes de líquid, majoritariament aigua, que sedimentaran gràcies a la força centrífuga, responsable d'impedir emulsions o col·loides.

Posteriorment, li serà afegit tert-butilhidroquinona (TBHQ), un additiu antioxidant que permet l'emmagatzematge del biodièsel sense patir cap oxidació durant fins a 40 hores, aproximadament.

Per finalitzar amb el procés industrial de la transesterificació, mostrem el balanç de matèria per a aquesta última etapa.

Taula 17. Composició màssica de la corrent de metilèster purificat

Component	% p/p	P.M. (g/mol)	Flux molar, FA (mol/h)
Metilèster	99,99	295,53	18.972,97
Metanol	0,01	32,04	1.750,20
Total	100	-	20.723,14

El flux de metanol recuperat amb la destil·lació serà

$$F_{CH_3OH} = F_{CH_3OH,entrada} - F_{CH_3OH,corrent\ metilèster} = 9.463{,}17 - 1.750{,}20 = 7.712{,}97 \frac{mol\,CH_3OH}{h} \quad (41)$$

8.8. Esquema del balanç de matèria

Un cop descrit el procés de producció, es resumeix en un esquema el balanç de matèria dels components majoritaris

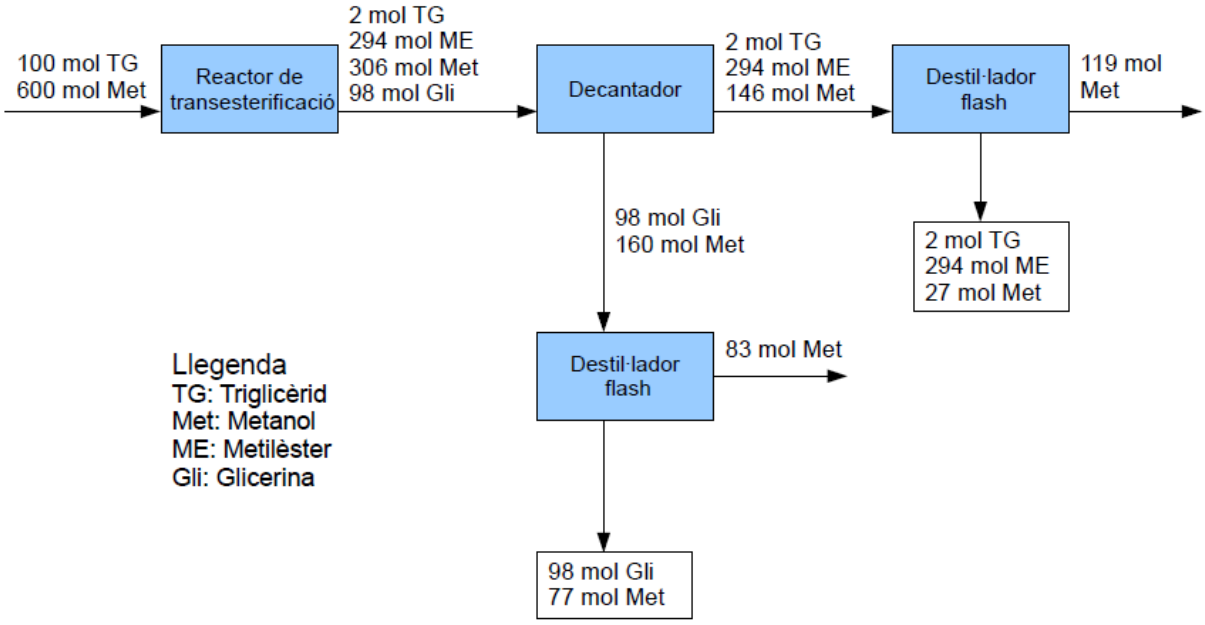


Figura 34. Balanç de matèria dels components majoritaris del procés.

CAPÍTOL 9:

DIAGRAMA DE FLUX

En aquest capítol, es descriu el diagrama de flux de qualsevol planta de producció de biodièsel, enumerant les parts i sistemes de què consta, per finalment observar com és el diagrama en blocs.

9.1. Sistemes del procés

La planta de producció de biodièsel està dissenyada per a una capacitat de producció aproximada de 50.000 Tm/any.

El sistema de transesterificació es pot dur a terme tant de forma contínua com discontínua, mentre que la resta de sistemes operen de forma contínua.

El procés està composat pels següents sistemes:

1. Sistema de recepció i emmagatzematge de matèries primeres:

   Sistema de pesatge per a camions.

   Tancs de recepció de l'oli.

   Tancs d'emmagatzematge de metanol.

2. Sistema de transesterificació:

   Un reactor.

   Un tanc d'emmagatzematge de metanol.

   Un tanc d'emmagatzematge de catalitzador (KOH).

   Sistema mesclador del metanol i el catalitzador.

3. Sistema de separació de la mescla de reacció:

   Sistema de separació de productes de reacció.

   Decantador.

4. Fase biodièsel:

   Sistema de rentat i assecat (o destil·lat).

   Sistema de recollida i emmagatzematge del biodièsel produït.

5. Fase glicerina:

   Sistema de destil·lació de la fase de glicerina, amb recuperació de metanol.

6. Recuperació de metanol:

   Sistema de separació dels components metanol - aigua.

9.1.1. Preparació de matèries primeres

A aquesta primera etapa els reactius utilitzats al procés, oli i metanol, així com el catalitzador, es preparen i condicionen de la forma adequada per a què la reacció de transesterificació es desenvolupi en el reactor de manera eficaç. Cal dir que

una altra empresa proporciona l'oli refinat apte per al seu ús industrial, pel que en arribar a planta no necessita cap tractament previ.

El catalitzador es prepara per dissolució de la potassa (KOH) en metanol. Aquesta dissolució es fa en un tanc equipat amb un agitador.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: 20ºC.

Pressió: atmosfèrica.

9.1.2. Reacció

Es duu a terme a reactors discontinus o reactors discontinus en sèrie, equipats amb agitador i sistema d'escalfament. Es carrega la quantitat especificada d'oli i sobre ell s'addiciona la quantitat corresponent de catalitzador dissolt en metanol.

Els reactors disposen de control de velocitat d'agitació, temperatura i càrrega de matèries primeres.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són, per a l'oli de colza:

Temperatura: 55ºC

Pressió: atmosfèrica

Velocitat d'agitació: 900 rpm

9.1.3. Dipòsit de la reacció de transesterificació

El producte de la reacció s'emmagatzema de manera que existeixi sempre una quantitat de producte que permeti que les etapes posteriors de separació puguin realitzar-se en règim continu.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: depèn del temps que es trobi la mescla de reacció en aquest dipòsit.

Pressió: atmosfèrica.

9.1.4. Separació de fases

Els productes principals de reacció, biodièsel i glicerina, són immiscibles pel que la fase lleugera, que conté el biodièsel, se separarà de la fase pesada, que conté la glicerina per decantació que pot ser física (decantadors horitzontals o verticals) o mecànica (centrífugues). En aquest cas, s'escull la decantació vertical, ja que resulta més econòmica que la centrífuga, la qual requereix manteniment, i menys voluminosa que l'horitzontal. Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: a la que es troba el corrent procedent del tanc d'emmagatzematge de la mescla de reacció que pot variar depenent del temps que porti al mateix.

Pressió: atmosfèrica (en cas de separació física) contrapressió: 2 bar (en cas de separació mecànica amb atmosfera inerta).

9.1.5. Purificació de la fase biodièsel

Aquesta fase està majoritàriament formada per l'ester metílic (biodièsel), però conté, a més: metanol, sals d'àcids grassos lliures (sabons), catalitzador, glicerina.

Per això i amb la fi d'obtenir un biodièsel de característiques que es trobin dins de les especificacions regulades per la legislació, el biodièsel deurà sotmetre's a un procés de purificació. Les etapes de purificació, consecutives, es detallen a continuació.

1. Rentat

La fase de biodièsel es renta amb aigua o aigua acidulada per a extreure el metanol, els compostos polars, els sabons formats i els traços de glicerina que poguessin quedar.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: aquesta operació de separació es realitza a la temperatura a la que es troba el corrent procedent de l'etapa anterior.

Pressió: atmosfèrica (en cas de separació física) 2 bar (en cas de separació mecànica amb atmosfera inerta).

2. Separació de l'aigua

La fase lleugera amb el biodièsel parcialment purificat se separa de la fase pesada aquosa, que conté les impureses, per mitjà d'una operació de decantació en continu que se desenvoluparà a temperatura ambient.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: aquesta operació de separació es realitza a la temperatura a la que es troba el corrent procedent de l'etapa anterior.

Pressió: atmosfèrica (en cas de separació física) 1,5 bar (en cas de separació mecànica amb atmosfera inerta).

3. Additivació

Al Biodièsel obtingut després de l'etapa de rentat, s'additiva amb un producte amb l'objectiu de complir les especificacions corresponents al POFF (sigles de Punt d'Obstrucció del Filtre Fred) i a l'antioxidació.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: 120ºC.

Pressió: 200 mbar.

L'additivació es pot realitzar com a etapa final del procés, si el producte es destil·la.

4. Assecat i filtrat

En aquesta etapa, s'obté el biodièsel final, complint totes les especificacions. Al biodièsel ja additivat, se li sotmet a un procés per a eliminar els traços d'aigua i metanol.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: 120ºC.

Pressió: 200 mbar.

Es pot realitzar el tractament del biodièsel d'una forma diferent, amb un rentat neutre i una decantació per a després dur a terme una destil·lació flash.

9.1.6. Condicionament de la fase glicerina

Aquesta fase conté principalment la glicerina producte de la transesterificació dels olis (triglicèrids) amb el metanol. A més, l'acompanyen els següents components: metanol, catalitzador i sals d'àcids grassos lliures (sabons).

Per tal d'adequar la glicerina obtinguda a les especificacions requerides, es realitzen les etapes de condicionament que a continuació es detallen.

1. Neutralització

A la fase que conté la glicerina se li addiciona una dissolució àcida diluïda per a neutralitzar l'excés de catalitzador i transformar els sabons presents en àcids grassos lliures. En aquesta etapa s'obtenen tres fases diferenciades: fase glicerina (líquida pesada), àcids grassos (líquida lleugera) i fertilitzants (sòlid precipitat).

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: aquesta operació de separació es realitza a la temperatura a la que es troba el corrent procedent de l'etapa anterior.

Pressió: atmosfèrica.

Agitació: 400 rpm.

pH: àcid.

2. Separació del fertilitzant

El fertilitzant obtingut a l'etapa de neutralització se separa en un sistema de separació de tres fases.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: aquesta operació de separació es realitza a la temperatura a la que es troba el corrent procedent de l'etapa anterior.

Pressió: atmosfera inerta.

3. Separació del metanol

El metanol, que es troba tant a la fase líquida lleugera com a la pesada, se separa de la glicerina i els àcids grassos per escalfament del corrent amb posterior destil·lació flash. El metanol obtingut és portat a la columna de destil·lació per a la seva purificació i recirculació.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: 40ºC.

Pressió: atmosfèrica.

4. Separació de la glicerina i els àcids grassos

La glicerina (88-90%) i els àcids grassos són separats per centrifugació.

Les condicions d'operació per a aquesta etapa són:

Temperatura: 110ºC.

Pressió: 0,4 bar.

9.1.7.Recuperació de metanol

Les aigües de rentat de la fase metilèster són tractades per a la posterior eliminació d'àcids grassos presents a les mateixes. Donat que aquest corrent conté una part important de metanol, es dirigeix a un sistema on es recupera el metanol utilitzat.

9.1.8. Sistemes auxiliars

Els sistemes auxiliars, ajuden a dur a terme el procés, però sense produir, per exemple, aportant energia. En aquesta planta es poden trobar els sistemes productors de vapor, d'aire comprimit, de refrigeració/condensació i d'inertització, que són, respectivament:

La caldera, necessària per a subministrar energia calorífica a totes les instal·lacions de la planta, equipada amb un descalcificador per a l'aigua de xarxa.

El compressor pneumàtic, que aporta l'aire a pressió que utilitzen les bombes per a moure els fluids durant tot el procés.

Les torres de refrigeració, emprades en la destil·lació per tal de condensar els vapors a líquids.

L'equip de criogenització de nitrogen líquid, precís per suprimir els riscos d'incendi dels diversos sistemes on apareix el metanol (com ara als tancs, al mesclador o als reactors), gràcies a la naturalesa inert del nitrogen.

Les bombes d'impulsió, instal·lades a la sortida de cada equip, seran del tipus pneumàtic per evitar els riscos de deflagració associats al metanol.

9.1.9. Matèries primeres

A continuació s'enumeren les matèries primeres necessàries per a dur a terme el procés de producció de biodièsel.

Matèries primeres necessàries:

Oli vegetal: oli de colza.

Alcohol: metanol.

Catalitzador: hidròxid potàssic.

Àcids minerals forts: àcid sulfúric.

Aigua tractada desionitzada.

9.1.10. Productes obtinguts

Els productes finals obtinguts al procés, biodièsel i glicerina, compleixen una sèrie d'especificacions que els fan aptes per als usos i aplicacions als que van a ser destinats.

Els productes obtinguts són: biodièsel, glicerina (per a la indústria cosmètica i farmacèutica), àcids grassos i sulfat potàssic (utilitzat com a fertilitzant).

Finalment, al procés també es produeix un aigua de rentat, que pot ser vessada directament.

Seguidament es mostra el diagrama de blocs del procés.

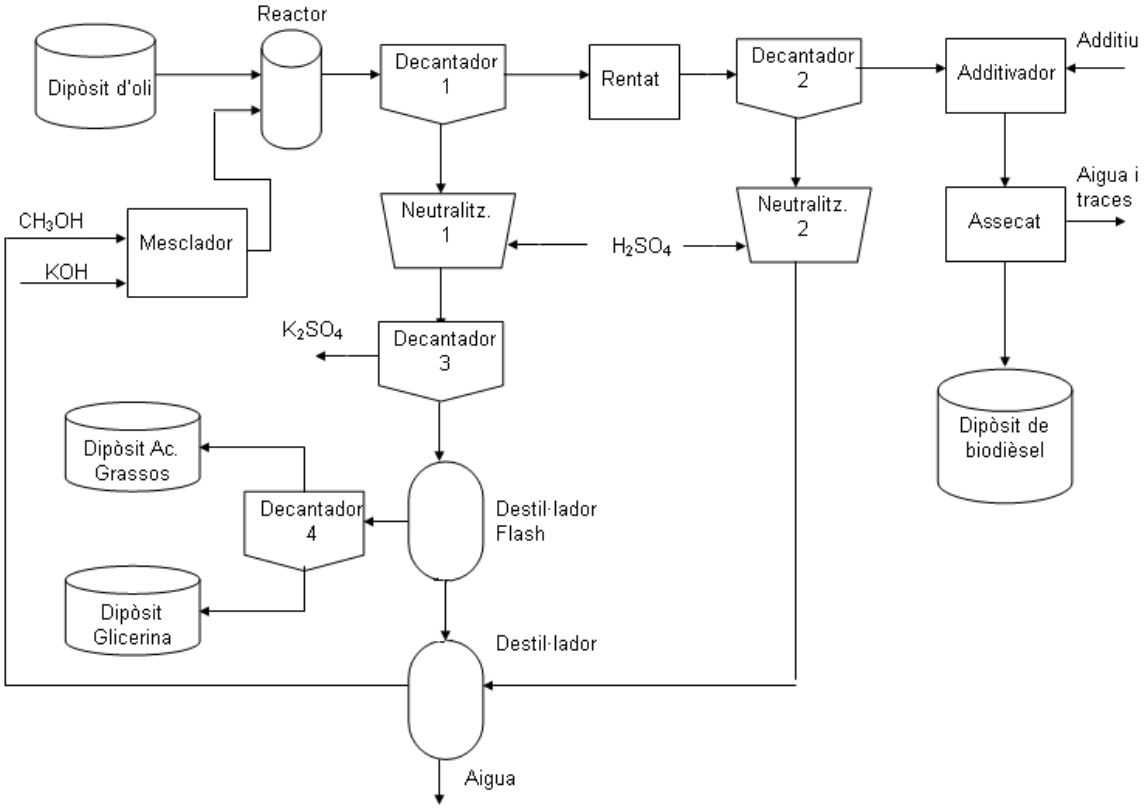


Figura 35. Diagrama de blocs del procés.

El diagrama de flux del procés es troba als plànols de l'annex.

CAPÍTOL 10: PRODUCTES

La reacció de transesterificació origina biodièsel pur com a producte principal, i glicerina i sulfat de potassi com a subproductes. En aquest capítol es recorden les seves principals propietats i els estàndards de qualitat que han de complir.

10.1. Biodièsel pur

El biodièsel pur, o B100, té unes propietats fisicoquímiques similars al petrodièsel, i pot emprar-se enen aplicacions dièsel actuals amb poques modificacions.

Una de les diferències més destacables del biodièsel respecte del dièsel fòssil és el seu gran potencial solvent. Aquesta capacitat s'ha de tenir en compte a l'hora d'utilitzar el biodièsel en motors dièsel antics per dos motius:

- Els sediments incrustats al motor per l'ús del petrodièsel poden ser dissolts pel biodièsel i causar problemes de funcionament al motor. És recomanable efectuar una neteja dels motors antics abans de començar a utilitzar biodièsel.
- El biodièsel no és compatible amb alguns tipus de goma (com ara el cautxú o el nitrilè), pel que cal substituir els tubs i les juntes d'aquests materials en els motors antics.

10.1.1. Additius del biodièsel

El biodièsel s'hi afegeixen additius per millorar-ne les següents propietats:

L'estabilitat a l'oxidació: es determina amb la norma UNE EN 14112:2003, amb un temps mínim de 6 hores i un equip normalitzat. L'additiu antioxidant està normalment dissenyat per al seu ús quan el biodièsel està sent utilitzat i emmagatzemat durant més d'1 mes. El biodièsel deu emmagatzemar-se en recipients adequats on la filtració d'aigua no sigui possible i on no hi hagi aigua, ja que el biodièsel seria contaminat amb bactèries. Aquest additiu controla la prematura oxidació d'àcids grassos no saturats, la formació de compostos volàtils i àcids corrosius que formen polímers i mescles creuades de gomes que poden precipitar i fer malbé tot tipus de motors diesel. L'ús recomanat es troba a la fase final de la producció de biodièsel, una vegada el biodièsel s'ha filtrat i rentat. Normalment no es requereix una gran quantitat d'additiu, ja que conté agents dispersors que disminueixen el temps de mescla. No es deu afegir quan el biodièsel està encara per sobre dels 50ºC, perquè té potencial per a explotar. El seu cost és mínim, només afegint 0,01€ per litre de biodièsel.

El comportament del biodièsel és diferent en funció de la seva procedència i és per això que s'aconsella l'estudi individualitzat. Els additius elegits no deuen influir negativament a la resta de propietats del biodièsel recollides a la norma UNE EN 14214:2003. Un antioxidant molt emprat en processos industrials és la Tert-butilhidroquinona (TBHQ), ja que inhibeix l'autopolimerització de peròxids orgànics.

El punt d'obstrucció de filtre en fred (POFF): es determina amb la norma EN 116:1998 utilitzant equips normalitzats. El valor requerit depèn del clima i de l'estació. A Espanya, s'exigeix un POFF de 0ºC a l'estiu i de 0-10ºC a l'hivern.

El valor de POFF depèn de la matèria prima (distribució d'àcids grassos de l'oli de partida). Es tracta d'un indicador dels límits d'operativitat i té molta importància per a l'emmagatzematge, distribució i ús del combustible. Amb la utilització dadditius per disminuir el POFF, es limita la mida de les partícules que es formen al biodièsel a baixes temperatures i, així, es redueix la temperatura a la que se solidificarà. Es recomana que el millorador s'afegeixi al combustible quan estigui tebi, per sobre dels 20 °C, després de l'últim procés de filtració i mentre el biodièsel es bombegi a un recipient d'emmagatzematge net.

10.2. Glicerina

La glicerina és un producte final de la reacció de transesterificació. També és coneguda com glicerol, glicerina i 1,2,3-propan-triol. Es produeix en una planta de biodièsel en un 10% de la producció total de biodièsel. Habitualment, presenta un alt valor com a coproducte. La glicerina és un producte químic comú amb diversos usos. Jungermann fa els següents comentaris sobre els usos de la glicerina: "La glicerina és un component químic versàtil. Es pot trobar en els productes per a nens petits o en fluids embalsamadors utilitzats per les funeràries, en l'adhesiu que uneix objectes o en els explosius que les separa; en pastilles refrescants com en supositoris".

Els seus usos principals inclouen: productes alimentaris, cosmètics, pastes de dents, explosius, drogues, menjar per a animals, tabac, emulsificadors i plastificadors.

La glicerina produïda en la transesterificació és només un 50% pura ja que conté una gran quantitat de contaminants com ara el metanol, sabons, catalitzador i sobre tot aigua. És relativament fàcil elevar el nivell de puresa de la glicerina fins al 80% o 90 %. S'aconsegueix afegint àcid sulfúric a la glicerina fins que el pH sigui àcid (al voltant del 4,5). Això transforma els sabons en àcids grassos i sals.Els àcids grassos suraran per sobre la glicerina i podran ser fàcilment extrets. Aleshores el metanol es pot eliminar per evaporació.

La puresa de la glicerina dependrà de la puresa de l'oli original ja que els contaminants tendeixen a concentrar-se en la fase de la glicerina. Els preus de la glicerina han anat variant en els últims anys. Clarament, la disposició de la glicerina és un element dels beneficis de la producció del biodièsel. No obstant, s'ha d'apuntar que els preus es basen segons la puresa de la glicerina a vendre i segons la disponibilitat en el mercat. Serà, doncs, el preu diferent si es ven prèviament refinada a la indústria o si es ven a una empresa que la purifica.

La selecció de la font d'obtenció afecta als valors de la glicerina obtinguda. En alguns casos, el color i l'olor obtinguts no són acceptables per a molts dels seus possibles usos. Per això ha de tenir-se en compte, en la selecció d'una font d'obtenció, l'impacte d'aquesta sobre la qualitat de la glicerina produïda.

La fitxa de seguretat d'aquest producte es pot trobar als annexos.

10.3. Sulfat de potassi

El sulfat de potassi és un altre producte resultant del procés d'obtenció de biodièsel. A l'etapa de transesterificació, el catalitzador emprat és l'hidròxid de

potassi. Quan es duu a terme la neutralització, el KOH reacciona amb l'àcid sulfúric donant com a resultat el sulfat de potassi. A la següent figura es pot observar la reacció.

$$2\,KOH + H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_2O + K_2SO_4 \quad (40)$$

Aquesta substància és un bon fertilitzant per a la majoria de cultius, pel que es podria utilitzar en el cultiu de la planta oleaginosa d'on s'extreu l'oli per al procés, a més, de poder vendre-la al mercat, convertint així un residu en un subproducte revaloritzat.

La fitxa de seguretat d'aquest producte es pot trobar als annexos.

CAPÍTOL 11: UBICACIÓ

La planta de biodièsel s'ubicarà en una nau industrial situada al Polígon de Llevant, a Tàrrega, comarca de l'Urgell. L'adreça de la nau és Avinguda de Cervera/N-IIa s/n, cantonada Rambla del Canalet.

Aquesta és una situació estratègica, ja que la comarca de l'Urgell i les veïnes són les que tenen unes millors perspectives per al conreu de la colza. La futura ampliació del Canal Segarra-Garrigues farà que una extensa zona de conreus de la zona sigui de cultius de rec, cosa que afavorirà encarà més el conreu de la colza i n'augmentarà el rendiment.

La planta es troba al peu de la carretera N-II, i a pocs minuts de l'autovia A-2, fet que la situa en un emplaçament amb unes comunicacions força bones per carretera.

Les següents imatges mostren la ubicació de la nau industrial en un plànol i en una fotografia feta des d'un satèl·lit.

Figura 36. Situació de la planta

Figura 37. Situació de la planta.

Figura 38. Detall de la situació de la planta

CAPÍTOL 12: CONCLUSIONS

L'ús d'olis vegetals com a combustible per a vehicles es dugué a terme des de principis del segle XX, de forma esporàdica i motivat per circumstàncies excepcionals, com ara guerres. El baix cost i l'abundància dels combustibles fòssils no varen permetre mai que s'aprofundís en la recerca científica d'aquest camp. No fou fins als anys setanta quan, a causa principalment del temor a

l'escassetat de petroli, i buscant disminuir la dependència energètica de l'exterior, a Àustria es va a començar a provar el biodièsel com a combustible alternatiu.

Posteriorment, quan es va començar a alertar sobre els efectes que les creixents emissions de diòxid de carboni i altres gasos d'efecte hivernacle podrien tenir sobre el planeta, l'interès al voltant dels biocombustibles es va estendre, i a principis d'aquest segle la seva producció mundial era prou significativa.

Malauradament, els biocombustibles no són la resposta al problema de l'escalfament global, ja que tot i que generen menys emissions que els combustibles fòssils, continuen emetent gasos a l'atmosfera. Però no és la preocupació pel medi ambient el que regeix les tendències globals en temes energètics, sinó l'economia. I des d'aquest punt de vista, l'ús del biodièsel es pot veure afavorit per els esdeveniments ocorreguts a les centrals nuclears japoneses el març passat. Si les tesis antinuclear s'imposen i es planifica tancar un nombre significatiu de centrals, hi haurà una minva en la producció d'energia elèctrica, que podria comportar-ne el preceptiu encariment. Si aquest fos el cas, la tendència de la indústria automobilística de fabricar cotxes elèctrics i híbrids es podria revertir, i dirigir-se cap a l'optimització dels motors per funcionar amb biocombustibles.

Un altre factor que influirà en l'extensió de l'ús de biocarburants és el preu del petroli. Si el petroli s'encareix fins a un punt que els biocombustibles puguin ser competitius sense necessitat de subvencions, l'ús d'aquests últims rebrà un fort impuls.

El fet que el procés de producció del biodièsel sigui relativament senzill, com s'ha vist, fa que es puguin crear plantes de producció prop dels llocs de conreu de les plantes que en generen la matèria prima, i que es pugui distribuir el producte acabat als consumidors locals. Aquest escurçament de la cadena de distribució podria ser un factor clau a favor del biodièsel en cas que el petroli s'encarís de forma considerable.

Des del punt de vista ambiental, una planta de producció de biodièsel no provoca grans impactes negatius sobre el l'àmbit proper a la fàbrica, i els impactes socioeconòmics locals són positius. En canvi, globalment, la dedicació de terres de conreu, en les quals es cultivaven aliments, a la plantació de vegetals destinats a produir biocombustibles, pot crear una competència que faria augmentar el preu de la base de l'alimentació d'una part considerable de la població mundial.

Tècnicament, la transesterificació amb catalitzador alcalí és una opció viable, i serà una de les vies principals d'obtenció de biodièsel fins que es millori el procés supercrític, principalment pel que fa a les seves necessitats energètiques.

Així doncs, es conclou que la implantació d'una planta de biodièsel és tècnicament viable, econòmicament rendible, ambientalment sostenible i socialment positiu.

CAPÍTOL 13: BIBLIOGRAFIA

13.1. Referències bibliogràfiques

García Camús, Juan Manuel i García Laborda, José Ángel, *Biocarburantes líquidos: biodiésel i bioetanol.* Impreso por Elecé Indústria Gràfica para la Dirección general de universidades e Investigación. http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt4_biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf

European Biodiesel Board, http://www.ebb-eu.org/legislation.php

Nattional Biodiesel Board, http://www.biodiesel.org/

BioDieselSpain, http://www.biodieselspain.com/

Comissió Europea. Energia,

http://ec.europa.eu/energy/renewables/biofuels/biofuels_en.htm.

13.2. Bibliografía de Consulta

Ashok Pandey, Ed. *Hand-book of plant based biofuels* .Boca Raton: CRC Press,2009.

Camps, M. and Marcos, F. Los biocombustibles. Madrid Mundi-Prensa, 2002.

Environment Protection Agency 2002. Comprehensive Analysi of Biodiesel Impacts on Exhauste Emissions. EPA.

Etxebarria, G 1997. Comparative monitoring of 100% biofuel-fired bus and a diesel bus in the city of Vitoria. Ente Vasco de la Energía.

Gomez , Fco. Javier i Segura, Rubèn, Estudio técnico-económico de una planta de obtención de biodiesel y de su impacto ambiental, EUETIB, 2008.

Knothe, Gerhard i Jon Van Gerpen, *The biodiesel handbook.* Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

Santamaría, Jesús; Herguido, Javier; Menéndez, Miguel et Monzón, Antonio 1999. Ingeniería de reactores. Editorial Síntesis

Van Gerpen, J; Shanks, B.; Pruszko, R.; Clements, D; Knothe, G 2004. Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory.

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Volum II
Pressupost- Anàlisi ambiental

PROJECTE FI DE CARRERA

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per obtenir el títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat ESPECIALITAT

Per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Pressupost

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per optar al títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL
per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX

Índex 2
Capítol 1: Obtenció de la matèria prima 3
Capítol 2: El Mercat 4
Capítol 3: Subvencions 5
3.1. Subvencions a Europa 5
3.2. Subvencions a Espanya 6
3.3. Subvencions a Catalunya 6
Capítol 4: Pressupost 7
4.1. Costs de capital 7
4.2. Costos fixes 9
4.3. Costos variables 10
4.4. Ingressos 10
4.5. Finançament 10
Capítol 5: Rendibilitat del projecte 15
5.1.1. Valor actual Net 15
5.1.2. Taxa interna de retorn 15
Capítol 6: Conclusions 16

CAPÍTOL 1: OBTENCIÓ DE LA MATÈRIA PRIMA

El límit de producció de la planta es basarà sempre en la quantitat de matèria primera de que es pugui disposar amb certa continuïtat. Per a reduir costos, el que es fa es aprofitar els olis reciclats de fregir, procedents de bars, restaurants, empreses de càtering, indústries de l'alimentació, menjadors col·lectius (hospitals, escoles, empreses), així com dels punts verds o centres de recollida, i els excedents agrícoles o aquells olis que per la seva acidesa han hestat rebutjats per al seu ús alimentari.

S'ha de tenir en consideració la Política Agrària Comuna (PAC), instaurada per la Unió Europea, i que preveu una retirada obligatòria del 10% de cultius a Espanya, per a evitar la presència d'excedents alimentaris en el mercat. En aquest marc, el Pla de Foment de les Energies Renovables, pot generar una nova indústria energètica amb ajuts per al cultiu d'oleaginoses destinades a matèria primera del biodièsel. Aquests cultius necessiten una atenció relativament petita i, per tant, suposen un cost moderat, podent-se cultivar una gran varietat d'espècies. Els litres de biodièsel que s'obtindran per hectàrea dependran del cultiu que donarà origen a l'oli vegetal.

CAPÍTOL 2:EL MERCAT

El primer mercat al que ha d'arribar el biodièsel és el dels transports públics i de mercaderies, que són els majors consumidors de gasoil de tot l'Estat. Un cop s'hagi instaurat de manera estable en aquests sectors, això ajudarà a conscienciar, informar i convèncer de l'ús del nou combustible als usuaris de transports privats, que són els segons consumidors potencials del producte. Per acabar, tenim el mercat industrial i el de calefacció, però no els comentarem aquí, donat que són mercats petits en comparació amb el transport i, a més, les característiques que s'exigeixen als metilèsters són diferents. El parc automobilístic de Catalunya se situa per sobre dels 600 vehicles per cada 1.000 habitants, amb més d'un milió de vehicles circulant amb gasoil, un 30% del total. En aquest sentit, els últims anys l'increment del consum d'energia al sector del transport ha sigut del 4,5%, un augment significatiu si el comparem amb el de la indústria, amb un 1,5%. Així doncs, podem assegurar que la demanda supera amb escreix l'oferta, i per tant, la producció de la nostra planta estarà enfocada al mercat del transport durant els seus primers anys d'implantació.

En aquest sentit les polítiques sobre carburants de la UE afavoriran molt el consum de biodièsel.

D'altra banda, les importacions de biodièsel de l'estranger estan afectant de forma negativa als productors europeus, tal com s'ha explicat a la memòria.

CAPÍTOL 3: SUBVENCIONS

Per tal de fomentar la nova implantació de les energies renovables i, més concretament, la del biodièsel, la Unió Europea, l'Estat Espanyol i la Generalitat de Catalunya han desenvolupat un paquet d'ajudes a empresaris i grups inversors per a que puguin realitzar aquest projecte de futur.

3.1. Subvencions a Europa

1. DGTREN

La Direcció General del Transport i l'Energia de la Comunitat Europea s'ha marcat els següents objectius:

- Gestionar la dependència externa per aconseguir l'abastament de l'energiadel futur.
- Integrar els mercats d'energia europeus per a augmentar la competitivitat i fomentar la creació de llocs de treball.
- Assegurar la compatibilitat entre l'energia i els objectius mediambientals, enfocant l'atenció cap a l'impacte ambiental generat per la producció i l'ús de l'energia.
- Per a portar a terme aquest últim objectiu, la DGTREN desenvolupa diferents programes per a la promoció de les energies renovables, enfocats a projectes innovadors i de gran magnitud.

2. ALTENER

Es tracta d'un programa plurianual que promou l'ús de les energies renovables. Els seus objectius són:

- Contribuir a la creació de les condicions necessàries per a l'aplicació d'un pla d'acció comunitari sobre energies renovables.
- Impulsar la inversió pública i privada en la producció i consum d'energia derivada de fonts renovables.

Les subvencions s'han reduït en els últims anys, i la tendència política és a incentivar el consum amb de biocarburants fent que sigui obligatori afegint-los als carburants fòssils.

3.2. Subvencions a Espanya

PAEE (Pla d'Estalvi i Eficiència Energètica), segons el Reial Decret 615/1998, del 17 d'abril (BOE 5-5-98).

El Ministeri d'Indústria i Energia té un programa d'ajuda plurianual, dintre del PAEE, que potencia les instal·lacions col·lectives, així com els projectes de demostració. Té com a finalitat promoure actuacions d'ús racional d'energia o d'utilització d'energies renovables. El Reial Decret fixa els criteris a partir dels quals s'han de concretar els ajuts. Aquests criteris seran gestionats per les diferents Comunitats Autònomes, a partir dels criteris objectius que estableix el Reial Decret.

A Espanya l'energia renovable que més ha estat subvencionada ha estat la fotovoltaica.

3.3. Subvencions a Catalunya

La Conselleria d'Indústria, Comerç i Turisme presenta els següents ajuts:

- Ordre de 26 de març de 1999. Subvencions en matèria d'estalvi, diversificació energètica i aprofitament dels recursos energètics renovables en l'àmbit territorial de Catalunya, per a l'any 1999 (DOGC núm. 2867 de 14/04/99).
- Ordre de 23 de març de 2001, per la qual s'aproven les bases reguladores per a la inclusió d'actuacions en matèria, eficiència energètica i aprofitament dels recursos energètics renovables al Pla d'Estalvi i Eficiència Energètica de Catalunya.

Ordre ICT/123/2002, de 9 d'abril de 2002, per la qual s'obre la convocatòria per a l'any 2002 (PEEEC-2002) i s'aproven les bases reguladores per a la inclusió d'actuacions en matèria d'estalvi, eficiència energètica i aprofitament dels recursos energètics renovables al Pla d'Estalvi i Eficiència Energètica de Catalunya (codis d'ajuda 102.01 i Z06).

En la situació de crisi global els governs no disposen de massa fons per a subvencionar als productors de biodièsel, tot el que fan es incentivar-ne el consum.

CAPÍTOL 4: PRESSUPOST

En aquest capítol es detalla el pressupost de la implantació de la planta de biodièsel en la nau industrial.

4.1. Costs de capital

Els costs de capital inclouen la compra de la nau, els equips de procés i auxiliars, les instal·lacions de la planta i el projecte.

Taula 1. Costs de capital.

Partida	Concepte	Preu unitari	Unitats	Cost
Compra nau industrial	Compra de nau industrial	600.000,00 €	1	600.000,00 €
	Despeses administratives	35.000,00 €	1	35.000,00 €
			Subtotal	**635.000,00 €**
Equips de procés				
	Tanc oli	250.000,00 €	1	250.000,00 €
	Tanc metanol	130.000,00 €	1	130.000,00 €
	Tolva hidròxid potàssic	6.000,00 €	1	6.000,00 €
	Tanc àcid sulfúric	36.000,00 €	1	36.000,00 €
	Tanc biodièsel	250.000,00 €	1	250.000,00 €
	Tanc glicerina	120.000,00 €	1	120.000,00 €
	Tanc aigua	18.000,00 €	1	18.000,00 €
	Mesclador catalitzador	6.000,00 €	1	6.000,00 €
	Reactor 1	36.000,00 €	1	36.000,00 €
	Reactor 2	92.000,00 €	1	92.000,00 €
	Decantador 1	16.000,00 €	1	16.000,00 €
	Decantador 2	12.000,00 €	1	12.000,00 €

	Decantador 3	12.000,00 €	1	12.000,00 €
	Decantador 4	12.000,00 €	1	12.000,00 €
	Neutralitzadors	20.000,00 €	2	40.000,00 €
	Additivador	6.000,00 €	1	6.000,00 €
	Destil·ladors flash	52.000,00 €	2	104.000,00 €
	Destil·lador metanol	24.000,00 €	1	24.000,00 €
	Rentadors	6.000,00 €	2	12.000,00 €
	Centrífuga	40.000,00 €	1	40.000,00 €
			Subtotal	**1.222.000,00 €**
Sistema pneumàtic				
	Compressor	40.000,00 €	1	40.000,00 €
	Bombes pneumàtiques	2.500,00 €	20	50.000,00 €
			Subtotal	**90.000,00 €**
Sistema de criogenització		100.000,00 €	1	100.000,00 €
			Subtotal	**100.000,00 €**
Sistema de calefacció / Producció de vapor				
	Caldera	40.000,00 €	1	40.000,00 €
	Intercanviadors de calor	6.000,00 €	2	12.000,00 €
			Subtotal	**52.000,00 €**
Sistema de refrigeració				
	Condensadors	15.000,00 €	2	30.000,00 €
	Torres de refrigeració	35.000,00 €	2	70.000,00 €
			Subtotal	**100.000,00 €**
Logística				
	Bàscula de pesatge	200.000,00 €	1	200.000,00 €
	Toro mecànic	30.000,00 €	1	30.000,00 €
			Subtotal	**230.000,00 €**
Instal·lacions				
	Canonades	350.000,00 €	1	350.000,00 €
	Vàlvules	90.000,00 €	1	90.000,00 €
	Equips contra incendis	30.000,00 €	1	30.000,00 €
	Aïllaments tèrmics	25.000,00 €	1	25.000,00 €
	Laboratori	225.000,00 €	1	225.000,00 €
	Equipaments ofocina	25.000,00 €	1	25.000,00 €
	Equips control de procés	243.000,00 €	1	243.000,00 €
	Modificacions instal·lació	12.000,00 €	1	12.000,00 €

	elèctrica			
	Vestidors	7.500,00 €	1	7.500,00 €
	Ma d'obra	1.248.750,00 €	1	1.248.750,00 €
			Subtotal	**2.256.250,00 €**
Projecte				
	Disseny	60.000,00 €	1	60.000,00 €
	Delineació	12.000,00 €	1	12.000,00 €
	Viatges i dietes	6.000,00 €	1	6.000,00 €
	Papereria	600,00 €	1	600,00 €
	Llicències i permisos	30.000,00 €	1	30.000,00 €
	Imprevistos		1	120.000,00 €
			Subtotal	**228.600,00 €**

A la següent taula es resumeixen els costos de capital

Taula 2. Resum costos de capital

Partida	**Cost**
Compra nau industrial	635.000,00 €
Equips de procés	1.222.000,00 €
Sistema pneumàtic	90.000,00 €
Sistema de criogenització	100.000,00 €
Sistema de calefacció / Producció de vapor	52.000,00 €
Sistema de refrigeració	100.000,00 €
Logística	230.000,00 €
Instal·lacions	2.256.250,00 €
Projecte	228.600,00 €
Cost total capital	**4.913.850,00 €**

4.2. Costos fixes

Els costos fixos es refereixen a les obligacions que són independents a la producció, aquests són, la nòmina, el manteniment dels equips, els serveis empleats per les instal·lacions (incloent els serveis del polígon industrial, junt amb les despeses d'oficina i neteja) i les assegurances. Pel que fa a la nòmina, s'ha considerat tot el personal empleat a les instal·lacions, en producció, supervisió, vigilància, oficines, serveis generals i direcció.

Taula 3. Costos fixes.

Partida	**Concepte**	**Preu unitari**	**Unitats**	**Cost**
Personal				
	Direcció	200.000,00 €	1	200.000,00 €
	Producció (3 torns)	300.000,00 €	3	900.000,00 €
	Oficines	100.000,00 €	1	100.000,00 €
	Vigilància (3 torns)	60.000,00 €	3	180.000,00 €
			Subtotal	**1.380.000,00 €**
Despeses planta				

Manteniment	150.000,00 €	1	150.000,00 €
Serveis neteja	10.000,00 €	1	10.000,00 €
Assegurances	35.000,00 €	1	35.000,00 €
		Subtotal	**195.000,00 €**

A la següent taula es mostra el resum dels costos fixes

Taula 4. Resum dels costos fixes.

Partida	**Cost**
Compra nau industrial	1.380.000,00 €
Equips de procés	195.000,00 €
Costos fixes totals	**1.575.000,00 €**

4.3. Costos variables

En aquest capítol es contemplen els costos variables, que inclouen les matèries primers i els consums d'aigua i electricitat. Si es considera que la producció anual és constant, aquest costos es podrien assimilar als fixos.

Taula 5. Costos variables.

Preu unitari	**Unitats**	**Cost anual**
0,42 €/L	6.525 L/h	24.006.780,00 €
0,30 €/L	1.565 L/h	4.112.820,00 €
5 €/Kg	1,2 Kg/h	52.560,00 €
0,06 €/Kg	42 Kg/h	22.075,20 €
0,07 €/Kg	36 Kg/h	22.075,20 €
0,02 €/L	150 L/h	26.280,00 €
0,12 €/kWh	660 kWh	693.792,00 €
	Total	**28.936.382,40 €**

4.4. Ingressos

En la següent taula es mostren els ingressos esperats amb la planta treballant a ple rendiment.

Concepte	**Preu unitari**	**Unitats (L/h)**	**Ingrés anual**
Biodièsel	0,60 €/L	6000	31.536.000,00 €
Glicerina	0,15 €/L	760	998.640,00 €
Sulfat de potassi	0,08 €/L	80	56.064,00 €
		Total	**32.590.704,00 €**

4.5. Finançament

Per a finançar la implantació i posada en marxa de l'activitat, es demana un préstec a un banc per import de 8.000.000 €.

L'amortització es realitzarà en un període de 15 anys, amb pagaments anuals amb un tipus d'interès fix del 10% i quotes d'amortització constants (mètode francès).

Siguin:

C_o: l'import del préstec,

M: l'import constant de la quota d'amortització.

El valor actual de les quotes d'amortització segueix una estructura similar a la d'una renda constant, temporal i postpagable.

Llavors es té que

$$C_o = M \cdot A_o$$

on A_o és el valor actual d'una renda unitària postpagable de duració igual a la del préstec), per tant,

$$C_o = M \cdot (1 - (1 + i)^{-n})/ i$$

Per calcular el valor de M, sabent que $M = C_o / A_o$

$$A_o = (1 - (1 + 0{,}1)^{-15})/ 0{,}1 = 7{,}601$$

I finalment

$$M = 8.000.000 / 7{,}601 = 1.051.790{,}22 \text{ €}$$

El valor de la quota constant d'amortització és: 1.051.790,22 €

Per al càlcul de la part de cada quota que es destina a amortització i la part que es destina a pagar interessos, cal tenir en compte que els interessos s'han d'aplicar només sobre el capital prestat no amortitzat. Així, cada any la part de la quota destinada a l'amortització és més gran. La següent taula reflexa l'evolució dels diferents paràmetres del préstec durant els anys que dura:

Taula 6. Evolució del préstec

Any	Cuota fixa	Couta amortització	Interessos	Capital Amortitzat	Capital Pendent
0					8.000.000,00 €
1	1.051.790,22 €	251.790,22 €	800.000,00 €	251.790,22 €	7.748.209,78 €
2	1.051.790,22 €	276.969,24 €	774.820,98 €	528.759,45 €	7.471.240,55 €
3	1.051.790,22 €	304.666,16 €	747.124,05 €	833.425,61 €	7.166.574,39 €
4	1.051.790,22 €	335.132,78 €	716.657,44 €	1.168.558,39 €	6.831.441,61 €
5	1.051.790,22 €	368.646,05 €	683.144,16 €	1.537.204,44 €	6.462.795,56 €
6	1.051.790,22 €	405.510,66 €	646.279,56 €	1.942.715,10 €	6.057.284,90 €
7	1.051.790,22 €	446.061,73 €	605.728,49 €	2.388.776,83 €	5.611.223,17 €
8	1.051.790,22 €	490.667,90 €	561.122,32 €	2.879.444,72 €	5.120.555,28 €
9	1.051.790,22 €	539.734,69 €	512.055,53 €	3.419.179,41 €	4.580.820,59 €
10	1.051.790,22 €	593.708,16 €	458.082,06 €	4.012.887,57 €	3.987.112,43 €
11	1.051.790,22 €	653.078,97 €	398.711,24 €	4.665.966,54 €	3.334.033,46 €
12	1.051.790,22 €	718.386,87 €	333.403,35 €	5.384.353,41 €	2.615.646,59 €
13	1.051.790,22 €	790.225,56 €	261.564,66 €	6.174.578,97 €	1.825.421,03 €
14	1.051.790,22 €	869.248,11 €	182.542,10 €	7.043.827,08 €	956.172,92 €
15	1.051.790,22 €	956.172,92 €	95.617,29 €	8.000.000,00 €	0,00 €

Un cop determinat el préstec, es passa a determinar el flux de caixa previst en els primers 20 anys d'operació de la planta.

Taula 7. Evolució del flux de caixa

Any	Cost de capital	Costos fixes	Costos variables	Ingressos	Beneficis	Deute	Flux de caixa	Fluxos
0						8.000.000,00	-8.000.000,00	-8.000.000,00
1	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	7.748.209,78	-6.720.678,40	1.027.531,38
2	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	7.471.240,55	-6.443.709,16	1.027.531,38
3	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	7.166.574,39	-6.139.043,00	1.027.531,38
4	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	6.831.441,61	-5.803.910,23	1.027.531,38
5	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	6.462.795,56	-5.435.264,17	1.027.531,38
6	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	6.057.284,90	-5.029.753,51	1.027.531,38
7	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	5.611.223,17	-4.583.691,79	1.027.531,38
8	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	5.120.555,28	-4.093.023,89	1.027.531,38
9	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	4.580.820,59	-3.553.289,20	1.027.531,38
10	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	3.987.112,43	-2.959.581,05	1.027.531,38
11	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	3.334.033,46	-2.306.502,07	1.027.531,38
12	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	2.615.646,59	-1.588.115,21	1.027.531,38
13	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	1.825.421,03	-797.889,65	1.027.531,38
14	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	956.172,92	71.358,46	1.027.531,38
15	1.051.790,22	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	1.027.531,38	0,00	1.027.531,38	1.027.531,38
16	0,00	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	2.079.321,60	0,00	2.079.321,60	2.079.321,60
17	0,00	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	2.079.321,60	0,00	2.079.321,60	2.079.321,60
18	0,00	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	2.079.321,60	0,00	2.079.321,60	2.079.321,60
19	0,00	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	2.079.321,60	0,00	2.079.321,60	2.079.321,60
20	0,00	1.575.000,00	28.936.382,40	32.590.704,00	2.079.321,60	0,00	2.079.321,60	2.079.321,60

CAPÍTOL 5: RENDIBILITAT DEL PROJECTE

Per avaluar la rendibilitat del projecte s'usen dos indicadors àmpliament usats en l'estudi econòmic de projectes, el Valor Actual Net i la Taxa Interna de Retorn. Aquests indicadors es poden calcular a partir del flux econòmic de previst per l'activitat que s'avalua i la inversió inicial per dur-la a terme. Els fulls de càlcul incorporen aquestes funcions, fet que en facilita molt el càlcul.

5.1.1. Valor actual Net

El Valor actual net o VAN proporciona una valoració financera en el moment actual dels fluxos de caixa nets proporcionats per una inversió. La seva fórmula és:

$$\mathrm{VAN} = \sum_{t=1}^{n} \frac{V_t}{(1+k)^t} - I_0 \qquad (1)$$

El resultat per a l'actual projecte és de 1.702.436,94 €. Un resultat positiu del VAN indica que el projecte és realitzable des del punt de vista de la inversió econòmica.

5.1.2. Taxa interna de retorn

La taxa interna de retorn es defineix com la taxa d'interès a la qual el valor del VAN és zero. Es pot comparar amb lel tipus d'interès de risc zero per saber si la inversió és rendible. El valor de TIR al projecte actual és del 13%.

CAPÍTOL 6: CONCLUSIONS

Un cop analitzada la rendibilitat del projecte mitjançant el VAN i el TIR, es pot afirmar que teòricament el projecte és econòmicament realitzable, ja que un cop s'ha amortitzat el deute la planta produeix uns beneficis superiors als 2 milions d'euros anuals.

No obstant cal dir que la situació actual dels productors europeus de biocombustibles es veu afectada negativament per la importació de biodièsel d'Amèrica a uns preus tant baixos que fan que competir-hi sigui difícil. Les autoritats europees estan prenent mesures per evitar aquesta competència deslleial, però la seva efectivitat encara s'ha de demostrar.

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Anàlisi ambiental

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per optar al títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL
per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX

Índex 2
Capítol 1: Impacte ambiental 4
1.1. Introducció 4
1.2. Principals avantatges 4
1.3. L'impacte dels combustibles fòssils 5
Capítol 2: Impacte ambiental produït per la planta 6
2.1. Classificació de l'activitat 6
2.1.1. Disposicions legals 6
2.2. Règim de funcionament de l'activitat 6
2.3. Subministraments 7
2.3.1. Subministrament d'electricitat 7
2.3.2. Subministrament d'aigua 7
2.3.3. Subministrament d'energia calorífica 8
2.4. Zones sensibles afectades 8
2.5. Legislació sobre contaminació atmosfèrica 8
2.5.1. Normativa europea 8
2.5.2. Normativa estatal 9
2.6. Legislació sobre contaminació d'aigües 9
2.6.1. Normativa europea 9
2.6.2. Normativa estatal 9
2.7. Possibles afeccions de l'activitat 10
2.8. Matèries primeres utilitzades a la planta 11
2.8.1. Emmagatzematge de matèries primeres 12
2.8.2. Control de qualitat de matèries primeres 13
2.9. Productes obtinguts 14
2.9.1. Emmagatzematge de productes 14
2.9.2. Control de qualitat dels productes 15
2.10. Característiques anti-explosives 15
2.11. Dissenys per a reduir emissions 16
2.11.1. Ventilació de reactors i equips que contenen metanol 16
2.11.2. Ventilació del tanc exterior d'emmagatzematge de metanol 17
2.11.3. Emissions a l'atmosfera 17
2.12. Protecció del sòl i les aigües subterrànies 18
2.13. Residus 18

2.14. Procediments de gestió de residus 18
2.15. Impacte socioeconòmic 18
Capítol 3: Conclusions 19

CAPÍTOL 1: IMPACTE AMBIENTAL

1.1. Introducció

El biodièsel contribueix a no agreujar el problema de l'escalfament global, ja que en utilitzar-lo es deixa d'utilitzar gasoil, que té unes emissions de gasos superiors, i com que el diòxid de carboni emès es reabsorbit per la planta, el balanç és favorable en la mesura que no s'ha cremat petrodièsel. Les baixes emissions del biodièsel en fan un combustible ideal per al seu ús en zones marines, parcs nacionals, boscos i sobretot a les grans ciutats. Cal tenir en compte que les energies renovables, com la que estem tractant, són les fonts energètiques que ens han d'ajudar a fer la transició cap a un futur energètic realment sostenible. D'altra banda, es pot obtenir a partir de cultius abundants, com la soja, la colza o d'altres, generant un rèdit per al sector agrícola, un increment del valor afegit d'aquests cultius i un augment en la taxa d'ocupació.

1.2. Principals avantatges

És l'únic combustible alternatiu en complir amb els requisits de l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (EPA), cosa que permet augurar un bon futur en la primera potència industrial i econòmica del món, que és a més un gran generador de gasos d'efecte hivernacle.

El cicle biològic en la producció i ús de biodièsel redueix aproximadament un 80% les emissions de anhídrid carbònic, i quasi un 100% les de diòxid de sofre. La combustió disminueix en un 90% la quantitat d'hidrocarburs totals no cremats, i entre un 75-90% en els hidrocarburs aromàtics. A més, proporciona significatives reduccions en l'emanació de partícules i de monòxid de carboni.

Al balanç final no hi ha un augment de les emissions de diòxid de carboni, ja que les reduïdes emissions en comparació amb el petrodièsel es compensen amb l'absorció d'aquest per part dels cultius oleaginosos.

Conté un 11% d'oxigen en pes i no té sofre. El biodièsel pot estendre la vida útil dels motors perquè posseeix millors qualitats lubricants que el combustible tradicional, mentre que el consum, encesa i rendiment del motor es mantenen pràcticament als seus valors normals.

És segur de manipular i transportar. És biodegradable, vàries vegades menys tòxic que la sal de taula, i té un punt d'inflamació d'aproximadament 150ºC, mentre que el del petrodièsel és de només 50ºC.

Pot produir-se a partir de cultius que es troben en abundància al nostre país, com ho és la soja o el gira-sol.

1.3. L'impacte dels combustibles fòssils

A l'hora de tenir en compte l'impacte que genera un combustible sobre el medi, no només cal fixar-se en el consum final d'aquest producte, sinó també en les matèries primeres i els mètodes específics per a la seva transformació, conseqüència en molts casos d'un impacte major que no pas el del consum. Es produeix, doncs, una alteració severa de l'entorn per la instal·lació de la infraestructura necessària per a les operacions durant la fase d'extracció i els posteriors emmagatzematges i transports.

A més de l'impacte per l'establiment de infraestructures i comunicacions, durant l'operació es produeixen escapaments, emissions de gasos contaminants procedents de combustions en flama (especialment CO_2 i altres gasos d'efecte hivernacle, així com hidrocarburs i compostos orgànics volàtils, COV), generació de residus industrials, etc. Un cop extret el cru, generalment es transporta a refineries pròximes als centres de consum, tot i que existeixen instal·lacions més antigues que processen el cru al punt d'extracció.

Durant la fase de transport, tristament cal destacar els riscos i possibles impactes que sovint tenen lloc per via marítima. L'altra opció és el seu transport mitjançant oleoductes, amb el conseqüent impacte que la seva construcció, explotació i consums necessaris dels equips de bombeig provoquen sobre el medi.

Posteriorment, durant la fase de refinament i transformació del cru, es produeixen emissions de contaminants, especialment als processos de destil·lació atmosfèrica i/o al buit, en els quals s'emeten COVs i altres subproductes propis de les distintes etapes del procés de refinament, tals com l'aigua de residu empleada al procés de rentat.

CAPÍTOL 2: IMPACTE AMBIENTAL PRODUÏT PER LA PLANTA

2.1. Classificació de l'activitat

La classificació de l'activitat segons la llei 16/2002 serà la següent:

Sector: Indústries químiques.

Grup: Instal·lacions químiques per a la fabricació de productes químics orgànics de base: èsters.

Requisits vigents per a poder exercir l'activitat: confecció d'un Projecte Bàsic de l'Activitat, que ha d'acompanyar a la Sol·licitud d'Autorització Ambiental Integrada.

2.1.1. Disposicions legals

L'activitat pretesa és la de produir biodièsel. Aquesta activitat està regulada i afectada per les següents lleis vigents:

- Grup 5, apartat a). 1a, de l'Annex I de la Llei 6/2001 de 8 de maig, de modificació del Reial Decret Legislatiu 1302/1986 de 28 de juny d'Impacte Ambiental.
- Categoria 4.1 de l'Annex 1 de Llei 16/2002 d'1 de juliol de Prevenció i Control Integrats de la Contaminació.

2.2. Règim de funcionament de l'activitat

Està projectat que la planta, si disposa de quantitats suficients de matèria primera principal (olis), tingui el següent règim de funcionament:

- Nombre d'hores/dia: 24
- Nombre de dies/any: 365

- Nombre d'hores/any: 8.760

El manteniment de determinats equips, per exemple, la substitució de l'oli dels compressors, centrífugues, etc., es portarà a terme segons el programa preestablert, sense que afecti al desenvolupament normal de l'activitat de la planta. Així doncs, les previsions de producció anual de 50.000 tones no es veuran afectades per les feines de manteniment.

2.3. Subministraments

2.3.1. Subministrament d'electricitat

El subministrament de la instal·lació elèctrica a la localitat de Tàrrega pertany a L'empresa ENDESA. Aquesta empresa subministrarà la baixa tensió (380/220 V) amb una freqüència de 50 Hz.

2.3.2. Subministrament d'aigua

Les necessitats d'aigua d'aquesta planta venen determinades pels següents punts de demanda:

- Generador de vapor.
- Rentat del biodièsel.
- Reposició del nivell d'aigua al circuit de refrigeració.
- Neteja general de la planta.
- Lavabos.

El subministrament l'aporta la connexió mitjançant un ramal, amb comptador volumètric, a la xarxa que abasteix d'aigua potable a les indústries del Polígon Industrial. La quantitat a consumir diàriament d'aigua de la xarxa serà d'uns 60 m^3.

Subministrament d'aigua contra incendis: aquesta ve donada per la xarxa municipal per al subministrament d'aigua a pressió usual en aquesta mena d'empreses, amb una escomesa a l'entrada de la parcel·la i a la que es connectarà per a proporcionar cabal a les instal·lacions i als seus quatre hidrants situats estratègicament per a la connexió de mànegues a les cantonades externes del conjunt de la planta de fabricació.

Xarxa de sanejament: El polígon industrial disposa d'una xarxa de sanejament que desemboca a la depuradora destinada a tractar les aigües que en ell s'ubiquen. L'aigua depurada es abocada a la xarxa de calvegueram.

Les aigües residuals recollides d'aquesta planta de biodièsel procedeixen dels següents punts d'abocament:

- Purga de fons de caldera.
- Purga automàtica de condensats de compressor.
- Aigües de rentat del metilèster.
- Neteja de la nau industrial.

- Buidat de les aigües de pluja.
- Aigües fecals dels lavabos.

2.3.3. Subministrament d'energia calorífica

El procés de fabricació de biodièsel necessita calor per a la seva execució. La calor es transmet als equips que ho precisen a base de vapor a 4 bars de pressió que es genera a un generador o caldera de vapor de categoria C, ja que la seva capacitat de producció horària, la seva pressió de treball (5 bars) i la capacitat d'emmagatzematge de vapor , PxV = 3,8, permeten disposar d'una caldera que no precisa estar allotjada en un local especialment reforçat, ja que no comporta cap mena de perill.

Com a energia calorífica per a la producció de vapor al generador, s'utilitzarà com a combustible el mateix biodièsel produït a la planta. S'acondicionarà per a això un dipòsit especial per a emmagatzemar aquest combustible líquid, seguint les normes vigents per a aquests d'emmagatzematges. Aquest tanc tindrà una capacitat de 30 m^3 i disposarà de tots els elements de seguretat que exigeix la llei vigent: doble camisa per a evitar la construcció d'una cubeta estanca.

2.4. Zones sensibles afectades

L'elaboració del biodièsel, és una activitat que, potencialment, pot ser contaminant des d'un punt de vista atmosfèric i de les aigües. Els possibles efluents derivats de l'elaboració del biodièsel i que poden produir impactes al medi són:

1. Gasos
   - Gasos resultants de la combustió natural a la caldera de vapor.
   - Vapor d'aigua a la torre de refrigeració.
   - Metanol per volatilització del mateix al procés.
2. Líquids
   - Aigües resultants del rentat dels èsters metílics.

A la zona circumdant al lloc on s'instal·larà la planta d'elaboració de biodièsel la qualitat de l'aire ambiental és totalment acceptable. Tot i això, no es dubtarà a l'hora d'adoptar les mesures de disseny i construcció de la planta que siguin el més exigents possibles d'acord amb la instauració de les tecnologies més recents de prevenció i control d'emissions contaminants, tal com queda reflectit a la legislació vigent.

2.5. Legislació sobre contaminació atmosfèrica

2.5.1. Normativa europea

Directiva 96/62/CE del Consell, de 27 de setembre de 1.996, sobre avaluació i gestió de l'aire ambiental (DOCE, L 296, 21.11.1996). És la directiva marc sobre la gestió de la qualitat de l'aire. Estableix els principis bàsics d'una estratègia

dirigida a definir i fixar els objectius de qualitat de l'aire ambiental a fi d'evitar, prevenir o reduir els efectes nocius per a la salut humana i el medi ambient.

Directiva 1999/30/CE del Consell, de 22 d'abril, relativa als valors límit de SO2, NO2 y NOx, partícules i plom a l'aire ambiental (DOCE, L 163, 29.06.1999). L'objectiu de la Directiva és establir els valors límit, i, en el seu cas, nivells d'alerta respecte de les concentracions de SO2, NO2 y NOx, partícules i plom en l'aire ambiental a fi d'evitar, prevenir o reduir els efectes nocius per a la salut humana i el medi ambient en el seu conjunt.

2.5.2. Normativa estatal

Reial Decret 1073/2002, de 18 d'octubre, sobre avaluació i gestió de la qualitat de l'aire ambiental en relació amb el diòxid de sofre, diòxid de nitrogen, òxids de nitrogen, partícules, plom, benzè i monòxid de carboni (BOE, núm. 260, 30.10.2002). El Reial Decret defineix i estableix valors límit i nivells d'alerta de les concentracions atmosfèriques d'aquestes substàncies, i la regulació de l'avaluació, manteniment i millora de la qualitat de l'aire ambiental, a més de la informació a la població i a la Comissió Europea. Els Annexes I a VI especifiquen els valors límit, marges de tolerància i nivells d'alerta per a les concentracions a l'aire ambiental de SO_2, NO_2, NO_x, partícules, plom, benzè i CO i les dates en que haurien de complir-se aquests objectius en qualitat de l'aire.

2.6. Legislació sobre contaminació d'aigües

2.6.1. Normativa europea

Decisió 2455/2001/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 20 de novembre de 2.001, per la que s'aprova la llista de substàncies prioritàries en l'àmbit de polítiques d'aigües i per la que es modifica la Directiva 2000/60/CE (DOCE, L 331, 15.12.2001).

Directiva 2000/60/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 23 d'octubre de 2.000, per la que s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües (Directiva Marc de l'Aigua) (DOCE, L327, 22.12.2000).

2.6.2. Normativa estatal

Reial Decret 606/2003, de 23 de maig, pel que es modifica el Reial Decret 849/1986, d'11 d'abril, pel que s'aprova el Reglament de Domini Hidràulic, que desenvolupa els seus Títols preliminar, I, IV, V, VI i VII de la Llei 29/1985, de 2 d'agost, d'aigües (BOE, núm. 176, 24.07.2001).

Reial Decret Legislatiu 1/2001, de 20 de juliol, pel que s'aprova el Text refós de la Llei d'Aigües (BOE, núm. 176, 24.07.2001).

Reial Decret 995/2000, de 2 de juny, pel que es fixen els objectius de qualitat per a determinades substàncies contaminants i es modifica el reglament de Domini Públic Hidràulic, aprovat pel Reial Decret 849/1986, d'11 d'abril (BOE, núm. 147, 20.06.2000).

Reial Decret 484/1995, de 7 d'abril, sobre mesures de regularització i control d'abocaments (BOE, núm. 95, 21.04.1995).

Ordre de 12 de novembre de 1.987, sobre normes d'emissió, objectius de qualitat i mètodes de mesura de referència relatius a determinades substàncies nocives o perilloses contingudes als abocaments de les aigües residuals (BOE, núm. 280, 23.11.1987).

Reial Decret 849/1986, d'11 d'abril, pel que s'aprova el reglament del Domini Públic Hidràulic, que desenvolupa els Títols preliminar, I, IV, V, VI i VII de la Llei 29/1985, de 2 d'agost, d'Aigües (BOE, núm. 103, 30.04.1986).

2.7. Possibles afeccions de l'activitat

Les característiques constructives de la totalitat dels diferents equips que integren aquesta planta de producció, tots en acer inoxidable, li donen una longevitat màxima que garantirà una continuïtat de treball en condicions fins i tot desfavorables. Els possibles riscos d'afecció i la correcció dels mateixos es resumeixen en:

1. Vessament del tanc d'emmagatzematge de matèries primeres: situat en una cubeta que recollirà qualsevol fuga d'oli sense afectar en absolut al seu entorn. El tanc de 75m3 que emmagatzema els olis que seran utilitzats com a matèria primera bàsica per a ser transformats en biodièsel està allotjat en una cubeta estanca de 4 m de llarg per 4 m d'ample i 1,25 m d'alçada que dóna un total d'emmagatzematge de retenció de 20m3, la qual cosa es correspon a un percentatge molt més gran del què es necessita en realitat.

2. Vessament del tanc de metanol: construït en acer al carboni per considerar-lo així el full de seguretat d'aquest alcohol, estarà allotjat en una cubeta estanca i impermeabilitzada, distanciada perimetralment a més d'1,5 m de les parets que formen la cubeta. A més, aquest tanc, amb la finalitat de contrarestar les possibles elevades temperatures de la zona durant els períodes estivals, estarà aïllat tèrmicament de l'exterior amb revestiment de llana de vidre i recobert amb planxa brillant d'acer inoxidable.

3. Escapaments en tancaments mecànics als eixos de les bombes: no existeixen bombes centrífugues en el procés, ja que aquestes funcions de transport de líquids es realitzaran a base de bombes pneumàtiques amb membranes especials resistents a olis i dissolvents. Aquestes bombes pneumàtiques no tenen risc d'escapaments de líquid.

4. Emissions de metanol gasificat per airejament dels reactors: s'utilitzarà el sistema de criogenització de nitrogen líquid, que en gasificar-se produirà al col·lector central d'airejament dels reactors interconnectats una temperatura de -60 a -100ºC, la qual liquarà els possibles vapors volàtils del metanol, recuperant-lo en la seva totalitat. Posteriorment, el nitrogen transformat en gas s'utilitzarà per a inertitzar les atmosferes dels reactors que contenen metanol lliure o combinat al procés d'esterificació o transesterificació dels àcids grassos. També es farà servir aquest nitrogen gas per a reposar l'atmosfera lliure que ha deixat el tanc d'emmagatzematge de metanol i així mantenir-lo inertitzat per a evitar riscos d'incendis o explosions perilloses.

5. Abocament de productes acabats (biodièsel o glicerina): per trencament de dipòsits o escapaments a través de la vàlvula. Els dipòsits d'emmagatzematge de líquids, a l'igual que els dels olis, es troben allotjats en cubetes estanques, per la qual cosa no hi ha risc de que s'escampin pel medi circumdant. Una altra cubeta de les mateixes característiques i capacitats acollirà els dipòsits de biodièsel i glicerina. Les seves mesures seran de 4 x 4 x 1,25, podent contenir fins a 20m3 de producte acabat líquid, molt més de la possible necessitat en cas d'escapament o buidat de qualsevol tanc. Aquestes cubetes estaran construïdes en material d'obra a base de formigó impermeabilitzant, tant les seves parets com els terres, i no existeix cap possibilitat que qualsevol líquid vessat flueixi cap a zones de la planta no preparades per a tal efecte.

6. Emissions de gasos considerats contaminants procedents de la combustió al cremador de la caldera de vapor. La qualitat de les seves emissions estarà controlada per una constant vigilància de la regulació de la mescla gas/aire, amb la finalitat que sigui una flama el més oxidada possible, que garantirà una combustió completa.

Emissions d'aigües de les purgues de fons de la caldera, que un cop depurats a la depuradora del propi polígon, seran abocats al clavegueram públic.

Respecte a la tolerància de la zona a suportar les afeccions normals de l'activitat, no hi ha cap dubte que el medi ambient de la mateixa ho podrà suportar sense cap problema, degut a que es compleixen les següents circumstàncies:

Poca presència d'indústries a la zona que emetin contaminants.

Climatologia amb vents habituals.

La bona qualitat de l'aire que sempre existeix a la zona.

2.8. Matèries primeres utilitzades a la planta

La matèria primera bàsica per a portar a terme aquesta activitat fabril, està constituïda per matèries renovables, com ho són els olis vegetals frescos i reciclats de fregir, de diverses composicions.

Donada la versatilitat d'aquesta planta, també és factible utilitzar com a matèria primera bàsica greixos animals, ja que durant el procés de transesterificació, el comportament bioquímic de la reacció és el mateix que el dels olis vegetals.

- Olis refinats: són adquirits a indústries olieres que premsen llavors de plantes oleaginoses com el gira-sol, la colza, el blat de moro i altres. que, després de ser tractats, desgomats i lliures d'acidesa, són capaços d'aconseguir un excel·lent rendiment en biodièsel i, a més, durant el procés, generen quantitats ínfimes de sabons. Es tindrà preferència la compra a empreses que obtinguin oli de llavors oleaginoses cultivades a Catalunya. Altres olis precisos per tal de cobrir la totalitat de les necessitats de producció de la planta seran comprats segons la seva disponibilitat i el seu preu al mercat, com poden ser els olis de palma, soja, colza, etc.

- Metanol anhidre: imprescindible per a què els àcids grassos dels olis o greixos reaccionin amb ell per a formar èsters metílics.

- Hidròxid potàssic: catalitzador del procés de transesterificació.
- Àcid sulfúric: neutralitzador del catalitzador hidròxid potàssic.
- Antioxidant: estabilitzador dels èsters metílics davant del perill d'oxidació

2.8.1. Emmagatzematge de matèries primeres

Donades les característiques de transport i recepció de matèries primeres, així com la dels productes acabats que s'aconsegueixen al procés, el seu sistema d'emmagatzematge és el de dipòsits apropiats a cadascun d'ells i vindrà regulat pel Reial Decret 379/2001, de 6 d'abril, sobre instruccions d'emmagatzematge i normes tècniques, MIE-APQ. A continuació, es detalla com és l'emmagatzematge de cadascuna de les matèries primeres que intervenen en el procés.

7. Olis

Està previst rebre olis refinats de colza. Segons l'origen d'aquests olis, a vegades, a temperatura ambient fa que es presenti com un oli sòlid que a l'hora d'utilitzar-se requereix mantenir-se calent per tal de facilitar la decantació de les impureses, raó per la qual és precís emmagatzemar l'oli en tancs calorifugats i amb temperatura termoestatitzada. Per tal efecte, s'instal·laran dins d'una cubeta per a l'emmagatzematge de matèries oleiques, una sitja d'acer al carboni de les següents característiques:

- Diàmetre: 4.000 mm.
- Alçada: 6.000 mm.
- Capacitat: 75.000 litres.
- Sistema de calefacció: serpentí horitzontal.
- Aïllament: recobert amb manta de llana de vidre.

Tots els tancs destinats a l'emmagatzematge d'oli seran construïts en acer al carboni i com a característica principal, tenen els següents elements:

- Sistema de purgues al fons per a extraure fases més denses que l'oli, com l'aigua.
- Serpentí horitzontal per a mantenir la temperatura regulada pel termòstat.

8. Metanol

Estarà emmagatzemat en un tanc de 30.000 litres de capacitat. Està construït en acer al carboni i les seves mides són:

- Diàmetre: 2.500 mm
- Llargada: 6.700 mm

Està construït seguint les característiques dels tancs utilitzats per a combustibles i substàncies inflamables. El seu allotjament és en una cubeta les parets de la qual disten 1,50 m de la perifèria del tanc. Es troba aïllat tèrmicament amb llana de vidre per a evitar l'excessiu escalfament del contingut en les èpoques estivals.

Posseeix d'un dispositiu que, a mesura que es va buidant el seu contingut líquid, el mateix espai l'ocupa gas nitrogen per a mantenir una atmosfera inerta a l'interior del tanc, gràcies a la connexió a l'equip de criogenització. A més de la boca d'entrada per a la recàrrega del dipòsit, disposa d'una altra boca de connexió a la part alta del dipòsit, un tub amb una mànega que es connectarà a l'airejament de la cisterna de transport amb la finalitat de què es vagi transvasant entre elles l'atmosfera inert durant la descàrrega. Existeix una bomba pneumàtica per al transport del metanol cap al tanc de preparació de metòxid amb un bypass intermig per a desviar també metanol pur al tanc destinat a l'esterificació dels àcids grassos lliures.

9. Hidròxid de potassi

Producte amb presentació en perles o escates en sacs de PVC de 25 kg de pes nét, hermèticament soldats i paletitzats, que s'han d'emmagatzemar al local d'emmagatzematge d'aquestes matèries primeres de menor quantitat existent a la nau industrial

Àcid sulfúric concentrat

Líquid d'alta densitat que es rep en contenidors especials de 1.000kg i que serà emmagatzemat al local del compressor pneumàtic i petit taller.

10. Antioxidant (TBHQ)

A l'igual que l'hidròxid de potassi, es rep en sacs de 25 kg, paletitzats, i el seu emmagatzematge es farà al mateix lloc que l'àcid sulfúric.

2.8.2. Control de qualitat de matèries primeres

Amb la finalitat d'aconseguir una sèrie d'objectius primordials que s'han proposat, és imprescindible respectar les normes de control de qualitat a les que s'han de sotmetre totes les matèries primeres. Aquest control es portarà a terme al laboratori de control de qualitat, on també se sotmetran a anàlisi els productes acabats. A continuació, es tracten cadascuna de les matèries primeres:

11. Oli

- Índex de peròxids: denota una oxidació o enranciment dels àcids grassos que li transmetran una baixa estabilitat en l'emmagatzematge durant temps perllongats.
- Índex de saponificació: per a comprovar que es tracta d'un oli amb una composició normal que no generarà problemes en l'esterificació ni en la transesterificació.
- Cromatograma d'àcids grassos: és molt important comprovar que en adquirir un oli determinat, la seva composició en àcids grassos s'ajusta a la realitat del tipus adquirit. És important aquest detall pel que fa a la qualitat del producte final per la temperatura a que es pot presentar la terbolesa pel fred.

12. Metanol:

El metanol és una matèria primera molt important en el procés i que requereix d'una vigilància molt particular. Cal que sigui adquirit a una empresa de

confiança i que sigui d'una qualitat contrastada, principalment s'ha d'assegurar que no contingui aigua. No s'ha d'oblidar que el metanol i l'aigua són totalment miscibles i, per tant, és fàcil que el contingut en aigua sigui considerable.

En el cas que en contingui, d'aigua, s'ha de rebutjar i tornar-lo al proveïdor, ja que si s'utilitza al procés, es produirà una reacció molt exotèrmica en dissoldre-hi l'hidròxid potàssic. Com a conseqüència d'aquest augment de temperatura, es produiria una inflamació del metanol amb els perills que això comportaria per a la planta.

Per tant, és importantíssim recalcar que no es pot descarregar cap comanda de metanol sense abans haver comprovat analíticament que està lliure d'aigua.

13. Hidròxid potàssic

S'ha d'adquirir en perles o escates, mai en solució aquosa concentrada, degut a que es formarien sabons en portar a terme la transesterificació. Cal que sigui transportat en sacs o tambors tancats hermèticament, i el producte ha de venir perfectament separat en perles, no junt entre si com una roca, fet que indicaria un excés d'humitat.

14. Àcid sulfúric

Cal que s'obtingui en contenidors plàstics resistents, que suportin la seva gran densitat i que sigui el més concentrat possible. També és molt miscible amb l'aigua i s'ha d'evitar el contacte amb ella per motius de seguretat dels operaris que el manipulin.

2.9. Productes obtinguts

2.9.1. Emmagatzematge de productes

15. Biodièsel

Els dipòsits per al biodièsel tindran les mateixes característiques que els emprats per a l'emmagatzematge dels olis.

- Diàmetre: 4.000 mm.
- Alçada: 6.000 mm.
- Capacitat: 75.000 litres.

Aïllament: recobert de llana de vidre i d'alumini brillant.

Estarà construït en acer al carboni i contingut a l'interior d'una cubeta estanca, sense sortida d'evacuació, per tal d'acollir la totalitat del contingut del tanc en cas de trencament o escapament d'aquest.

La càrrega de la cisterna s'efectuarà mitjançant una bomba de cabal 50 m3/h amb motor antideflagrant, que connectarà amb la boca d'emplenat de la cisterna. Aquest tanc d'emmagatzematge disposarà d'una petita purga o cata de mostres a la part inferior del dipòsit.

16. Glicerina

La glicerina s'emmagatzemarà en un dipòsit de 30.000 l de capacitat que rebrà la glicerina crua produïda durant el procés de purificació d'una manera contínua. Estarà construït en acer al carboni, de característiques idèntiques al dels olis de matèria primera i al del biodièsel, i estarà contingut, igual que tota la resta, a una cubeta sense boca de sortida, que es capaç d'allotjar la totalitat del tanc en cas de trencament o escapament.

La càrrega de la glicerina es portarà a terme mitjançant una bomba centrífuga de 50.000 l/h de cabal i una mànega per a emplenat de la cuba de transport.

17. Sulfat potàssic

Donada la naturalesa sòlida d'aquest producte, la seva separació del biodièsel i de la glicerina es porta a terme per descàrregues després de passar el biodièsel pel rentat àcid o la glicerina pel decantador de 3 fases i per la neutralització. És recollit en una cuba i transportat cap a un big bag de material sintètic impermeable que quan està ple és retirat de la planta de fabricació i portat a la zona d'emmagatzematge de productes, en una superfície condicionada.

2.9.2. Control de qualitat dels productes

Els productes acabats que s'han d'analitzar són el sulfat potàssic, la glicerina i el biodièsel. Per a portar a terme aquestes operacions, està previst construir un local a l'interior de la nau i equipar-lo amb instrumentació analítica i tècnics analistes.

- Sulfat potàssic: es determinarà únicament el seu contingut en humitat utilitzant una estufa de dessecació d'aire forçat.
- Glicerina: cal determinar la seva humitat i el contingut en volàtils. El sistema emprat serà també l'estufa de dessecació d'aire forçat.
- Biodièsel: s'han de controlar diversos paràmetres, amb la finalitat de catalogar-lo i incloure'l dins les normes ASTM i EN. Les determinacions analítiques a portar a terme són les imprescindibles per a comprovar que el biodièsel obtingut compleix amb la norma.

Equips que cal adquirir per al control analític:

- Rancidímetre per a l'oxidació
- Espectròmetre de plasma
- Viscosímetre
- Espectroscopi infraroig
- Karl Fischer per a humitat
- Equip de destil·lació
- Cromatògraf de gasos
- Equip de residu al carboni

2.10. Característiques anti-explosives

Donada la perillositat que representa la volatilitat del metanol i, per tant, el risc d'incendi i explosió, en dissenyar la planta, s'han considerat els següents punts:

18. Els motors reductors dels reactors, el de la centrífuga i el del recol·lector del sulfat potàssic estan construïts per a que siguin antideflagrants.

19. Les línies de potència i maniobra d'aquests mateixos motors, igualment, tenen assegurada la seva estanquitat i compleixen les normes antideflagrants amb canonades per als cables d'acer roscat, caixes de connexió de les mateixes característiques amb premsa estopes antiexplosives.

20. Les bombes de l'interior de la planta de producció són pneumàtiques i, per tant, no tenen aquest risc. No obstant, donat l'automatisme de la planta, els diferents elements que donen pas a l'aire comprimit amb electrovàlvules, reguladors, etc. estan introduïts en un armari metàl·lic estanc anti-explosiu i únicament surten d'ell les canonades d'aire comprimit fins a les bombes o vàlvules pneumàtiques.

21. El quadre elèctric principal està contingut en un local sense connexió directa amb la planta de fabricació.

22. La il·luminació del local està construïda amb la mateixa tècnica per assegurar l'antideflagració.

23. Aquesta norma també afecta a la bomba de descàrrega de les cisternes que transporten metanol, sent el motor de construcció i protecció antideflagrant.

24. La bomba de transport del metanol des del tanc exterior d'emmagatzematge fins al reactor auxiliar de producció de metòxid és pneumàtica, sense cap element elèctric.

2.11. Dissenys per a reduir emissions

2.11.1. Ventilació de reactors i equips que contenen metanol

Els reactors de metòxid, de transesterificació i de recuperació per destil·lació de metanol, així com el col·lector de recollida del metanol destil·lat, es troben distribuïts de manera que les seves atmosferes estan connectades entre si, i en el moment en què a través de les bombes reben metanol pur o metòxid, s'origina un desplaçament de l'atmosfera gasosa que es troba al seu interior cap a l'exterior.

Aquesta sortida gasosa d'aquests dipòsits, reactors i altres equips, que estan tancats hermèticament, és recollida per canonades d'acer inoxidable de DN 40 que convergeixen en un equip de criogenització en el qual es produeix una baixada de temperatura (de -60 a -100ºC) en gasificar-se el nitrogen líquid contingut en un tanc especial pel que els gasos de metanol es condensen en forma de líquid per a ser aprofitats en la seva totalitat novament.

A la seva vegada, el gas nitrogen liquat a la criogenització, s'utilitzarà com a inertitzador de l'atmosfera de tots aquests equips, inclòs el tanc d'emmagatzematge de metanol, ja que hi haurà un continu moviment de gas nitrogen a través de les interconnexions existents entre les atmosferes dels reactors i el tanc principal. Així s'eliminarà qualsevol risc d'incendi.

2.11.2. Ventilació del tanc exterior d'emmagatzematge de metanol

Quan es rep una cisterna de metanol, abans de procedir a la seva descàrrega i efectuar els corresponents controls analítics (presència d'aigua), es connectarà el tub de ventilació col·locat a la part superior del dipòsit amb el de ventilació de la cisterna, per la qual cosa l'atmosfera que s'alliberarà al dipòsit de recepció passarà a ocupar l'atmosfera que deixa lliure el metanol que abandona la cisterna.

2.11.3. Emissions a l'atmosfera

Els focus emissors a l'atmosfera són:

Focus d'emissió núm. 1: xemeneia d'evacuació de gasos de la caldera de producció de vapor. Per la seva capacitat calorífica, inferior a 2.000 tèrmies, i segons el Reial Decret 833/75 de 6 de febrer i decret 74/96 pel que s'aprova el reglament de Qualitat de l'Aire, aquest equip està catalogat al Grup C, epígraf 3.11, com a "generador de calor de potència calorífica igual o inferior a 2.000 tèrmies/hora", en el qual s'exposen les dades d'emissió de contaminants de l'atmosfera per a les principals activitats industrials potencialment contaminants de l'atmosfera. Els paràmetres a controlar i els nivells màxims d'emissió són els que es detallen a continuació:

- Opacitat: 2 (escala de Bacharach)
- SO_2: 1.700 mg/Nm_3
- CO: 1.445 p.p.m.

Per a controlar les emissions d'aquest focus núm. 1, és precís portar a terme un control analític dels gasos de combustió introduint la sonda de l'analitzador a l'orifici practicat a la xemeneia de gasos amb una periodicitat de 5 anys, establerta per l'Ordre Ministerial de 18 d'octubre de 1.976. Les dades obtingudes s'han de registrar en un llibre proporcionat per la Conselleria de Medi Ambient, segons els criteris que assenyala l'Annex IV d'aquesta Ordre.

No obstant, amb la finalitat d'aconseguir el màxim rendiment gasoil/vapor i aconseguir una emissió de gasos el menys contaminant possible, en ajustar la flama al seu màxim poder oxidant, aquests controls es realitzaran cada 6 mesos o quan s'observi que hi ha un desajust de la combustió. L'experiència del cremador a instal·lar a la caldera de vapor, accentuant la vigilància referida de la combustió, donarà, normalment, les lectures següents d'emissió d'efluents:

- Temperatura: 179ºC
- O_2: 17,1%
- CO_2: 2,9%
- CO: 5,9 p.p.m.
- SO_2: 1 mg/Nm_3
- NO_x: 16 p.p.m.
- Opacitat: <1

Focus d'emissió núm. 2: vapors de metanol. Emissió màxima diària: 0,4kg.

Focus d'emissió núm. 3: xemeneia d'intercanvi i renovació de l'aire ambiental de la nau de fabricació. S'han de considerar els vapors de metanol. Emissió màxima diària: 0,2kg.

Focus d'emissió núm. 4: xemeneia de descompressió de la bomba de buit de l'assecador de biodièsel, en ser condensats els gasos extrets a l'intercanviador de tubs refrigerats per aigua de la torre de refrigeració. Emissió màxima diària: 0,5kg.

2.12. Protecció del sòl i les aigües subterrànies

A les cubetes dels tancs d'emmagatzematge de matèries primeres i productes acabats existirà un sistema de recollida de les aigües pluvials. Es centralitzaran a cada cubeta en un dipòsit soterrat, de parets impermeables de 1x1x1 m per a aspirar el líquid recollit mitjançant una bomba aspirant, amb la finalitat de traslladar-lo a un dipòsit especial de decantació per al seu tractament específic.

No seran abocats a la xarxa de sanejament del polígon altres efluents líquids o sòlids contaminants no contemplats en aquesta relació anterior que s'ha descrit, així com tampoc altres efluents gasosos a l'atmosfera diferents dels enunciats.

Tots el tancs i dipòsits d'emmagatzematge de matèries primeres i productes acabats s'ubicaran a l'interior de cubetes estanques de seguretat, per categories diferenciades de matèries primeres i de productes acabats que asseguraran la retenció de possibles escapaments o vessaments.

2.13. Residus

Segons la Resolució de 24 de juliol de 1.989, per la qual s'aprova el Reial Decret 937/1989 de 21 de juliol de 1.989, l'emmagatzematge de residus es realitzarà en zona coberta i sobre sòl impermeable de formigó, delimitada per murs externs estancs perfectament separats i diferenciats uns dels altres.

2.14. Procediments de gestió de residus

Segons el que dicta la Llei 10/1998, de 21 d'abril, els residus que es produiran i el procediment de gestió a seguir, seran els següents:

Resines d'intercanvi iònic: són les procedents de les columnes de tractament de l'aigua de caldera que, quan han esgotat el seu poder d'intercanvi d'ions, han de ser substituïdes per altres de noves. Es lliuraran al gestor de residus per al seu dipòsit en un abocador controlat.

Àcids grassos: no contenen substàncies perilloses. S'efectuarà el lliurament al gestor autoritzat de residus per a la seva valorització, a canvi del document oficial de recepció.

2.15. Impacte socioeconòmic

L'impacte sobre l'economia de la zona pròxima a la planta de producció serà positiu en tots els aspectes:

- Es crearan llocs de treball per als habitants de la comarca.
- Els agricultors locals tindran noves alternatives de conreu, i podran així diversificar la seva activitat i no dependre del preu anual d'un sol producte.
- Es diversifica l'economia de la zona, molt depenent dels sectors primari i terciari.

CAPÍTOL 3: CONCLUSIONS

L'impacte ambiental produït per la planta sobre el seu entorn més immediat es considera baix i perfectament assumible pel medi. Al ser una zona poc industrialitzada, la capacitat receptora del medi vers les emissions de la planta és elevada, pel que no hi ha motius ambientals per no acceptar la construcció de la planta, sempre que es compleixi amb les prescripcions de seguretat. Des del punt de vista social i econòmic, l'impacte de la planta és positiu.

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Volum III
Plànols

PROJECTE FI DE CARRERA

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per obtenir el títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat ESPECIALITAT

Per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Plànols

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per optar al títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL

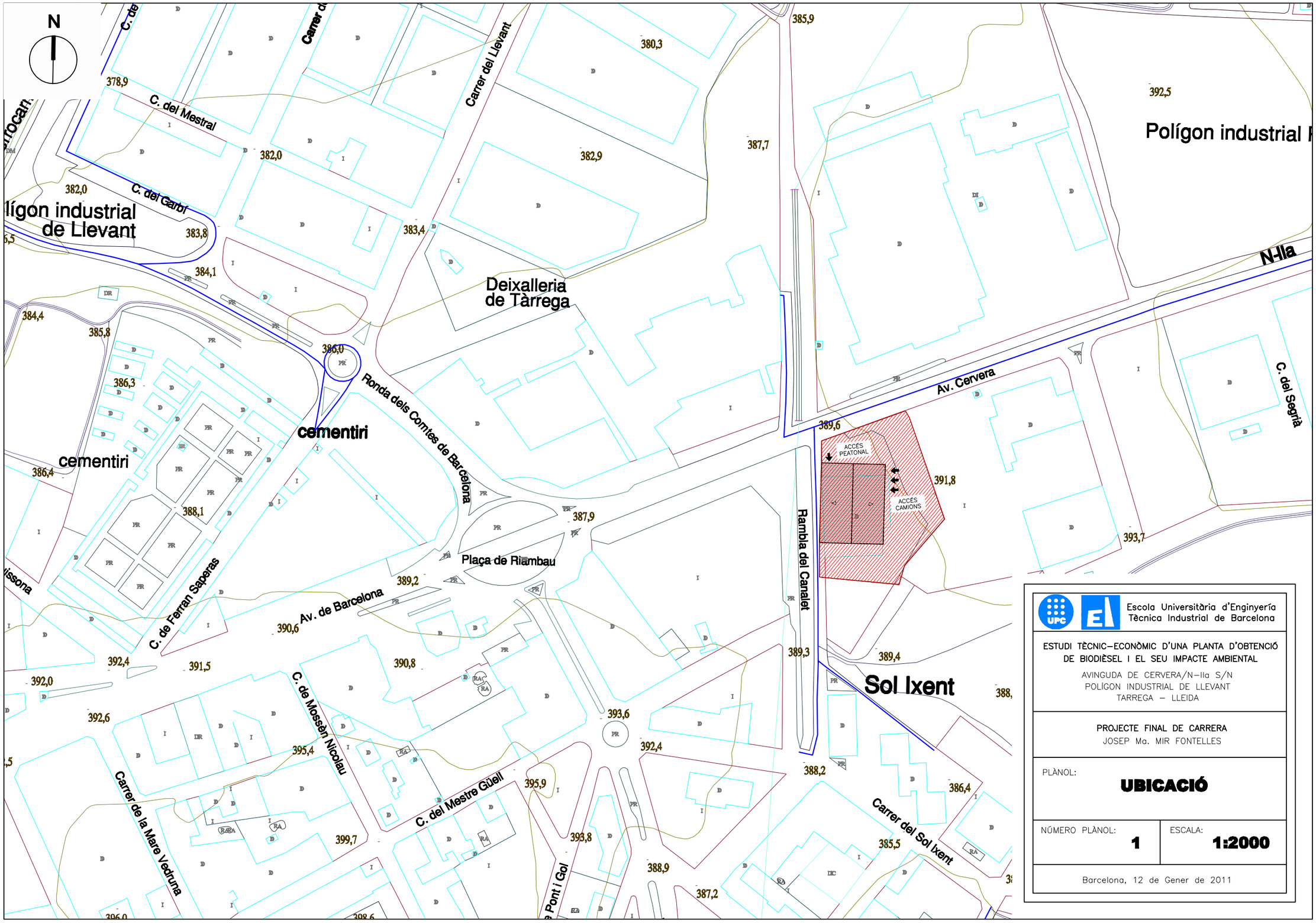
per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX PLÀNOLS

1. UBICACIÓ
2. PLANTA BAIXA
3. PLANTA ALTELL
4. ALÇATS
5. DIAGRAMA DE BLOCS
6. DIAGRAMA DE FLUX



Escola Universitària d'Enginyería Tècnica Industrial de Barcelona

ESTUDI TÈCNIC–ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I EL SEU IMPACTE AMBIENTAL

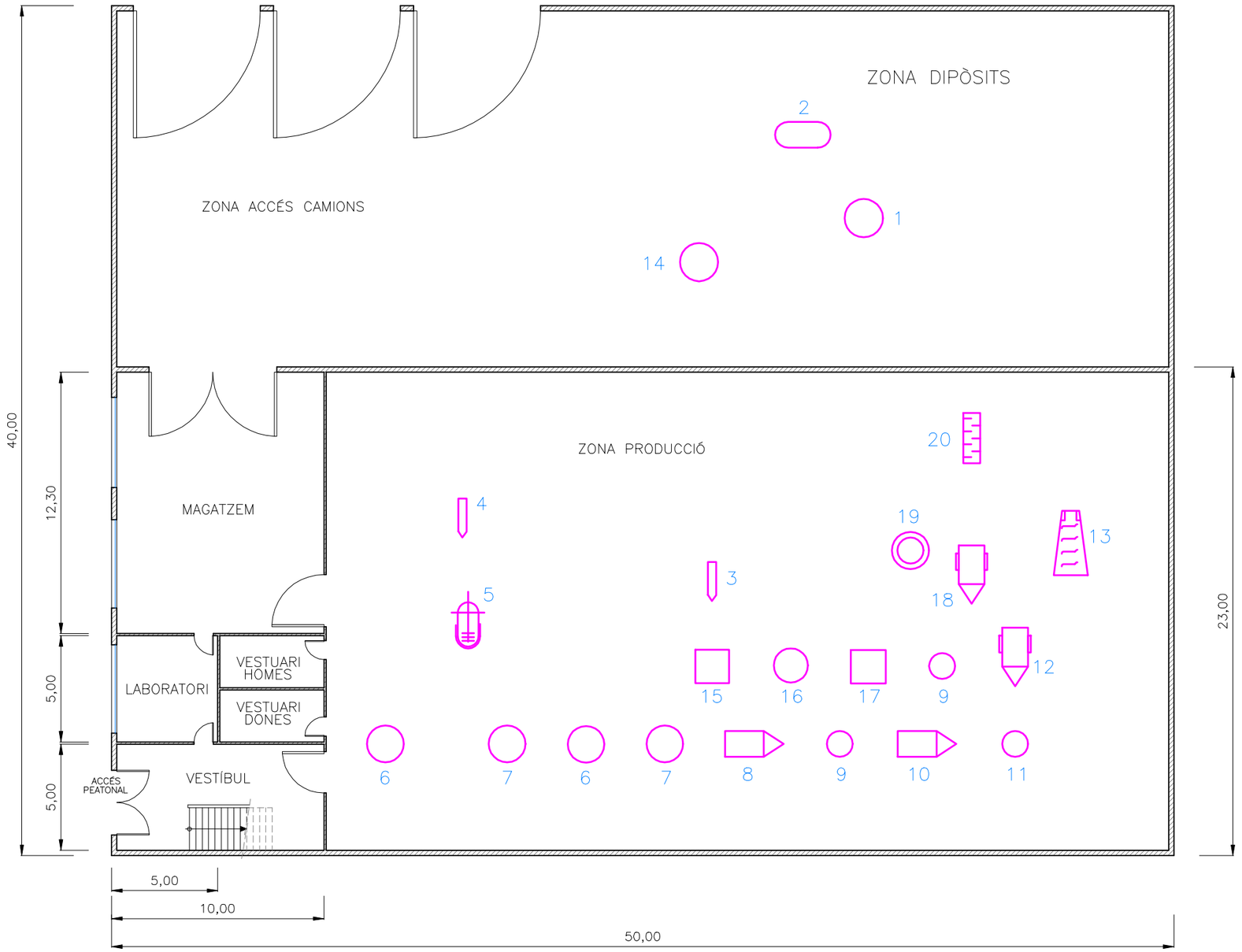
AVINGUDA DE CERVERA/N–IIa S/N
POLÍGON INDUSTRIAL DE LLEVANT
TARREGA – LLEIDA

PROJECTE FINAL DE CARRERA
JOSEP Ma. MIR FONTELLES

PLÀNOL: **UBICACIÓ**

NÚMERO PLÀNOL:	ESCALA:
1	**1:2000**

Barcelona, 12 de Gener de 2011



LLEGENDA MAQUINARIA

1 DIPÒSIT D'OLI
2 DIPÒSIT DE METANOL
3 DIPÒSIT DÀCID SULFÚRIC
4 DIPÒSIT DE KOH
5 MESCLADOR DE METÒXID
6 REACTOR DE TRANSESTERIFICACIÓ
7 DECANTADOR DE FASE TRIGLICÈRIDA
8 RENTAT ÀCID DE METILÈSTER
9 SEDIMENTACIÓ DE K_2SO_4
10 RENTAT NEUTRE DE METILÈSTER
11 SEDIMENTACIÓ IMPURESES
12 DESTIL.LADOR FLASH DE METILÈSTER
13 CENTRÍFUGA
14 EMMAGATZEMATGE DE BIODIÈSEL
15 ACIDIFICACIÓ DE GLICERINA
16 DECANTADOR DE TRES FASES
17 NEUTRALITZACIÓ DE GLICERINA
18 DESTIL.LADOR FLASH DE GLICERINA
19 EMMAGATZEMATGE DE GLICERINA
20 COLUMNA DE SEPARACIÓ

Escola Universitària d'Enginyería Tècnica Industrial de Barcelona

ESTUDI TÈCNIC–ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I EL SEU IMPACTE AMBIENTAL

AVINGUDA DE CERVERA/N–IIa S/N
POLÍGON INDUSTRIAL DE LLEVANT
TARREGA – LLEIDA

PROJECTE FINAL DE CARRERA
JOSEP Ma. MIR FONTELLES

PLÀNOL: **PLANTA BAIXA**

NÚMERO PLÀNOL: **2**

ESCALA: **1:200**

Barcelona, 12 de Gener de 2011

Escola Universitària d'Enginyería Tècnica Industrial de Barcelona

ESTUDI TÈCNIC–ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I EL SEU IMPACTE AMBIENTAL

AVINGUDA DE CERVERA/N–IIa S/N
POLÍGON INDUSTRIAL DE LLEVANT
TARREGA – LLEIDA

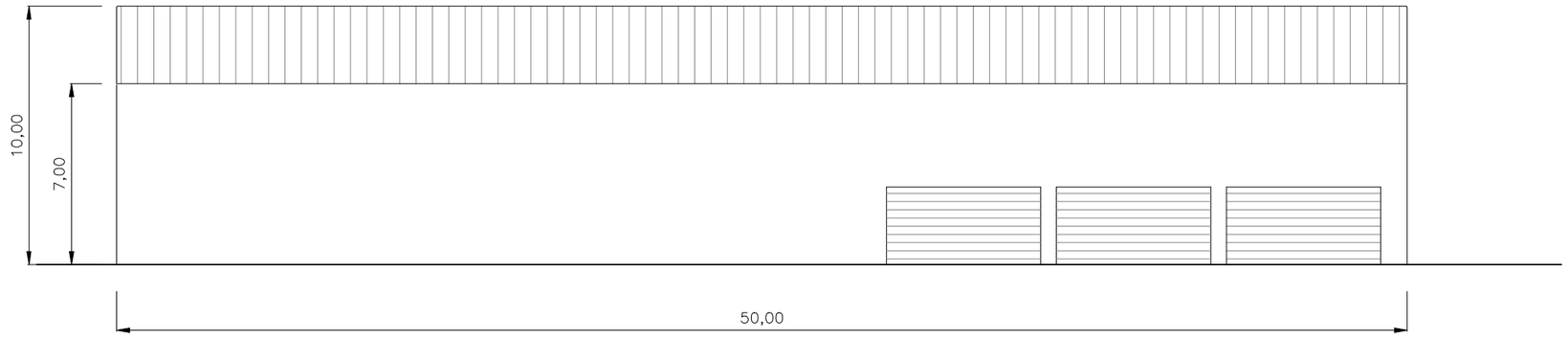
PROJECTE FINAL DE CARRERA
JOSEP Ma. MIR FONTELLES

PLÀNOL:
PLANTA ALTELL

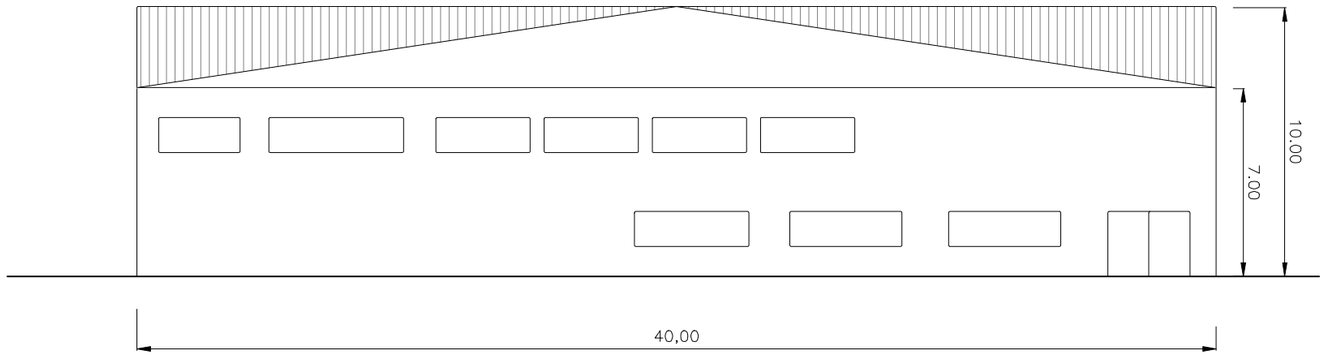
NÚMERO PLÀNOL: **3**

ESCALA: **1:200**

Barcelona, 12 de Gener de 2011



ALÇAT NORD-OEST



ALÇAT SUD-EST

Escola Universitària d'Enginyería Tècnica Industrial de Barcelona

ESTUDI TÈCNIC–ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I EL SEU IMPACTE AMBIENTAL

AVINGUDA DE CERVERA/N–IIa S/N
POLÍGON INDUSTRIAL DE LLEVANT
TARREGA – LLEIDA

PROJECTE FINAL DE CARRERA

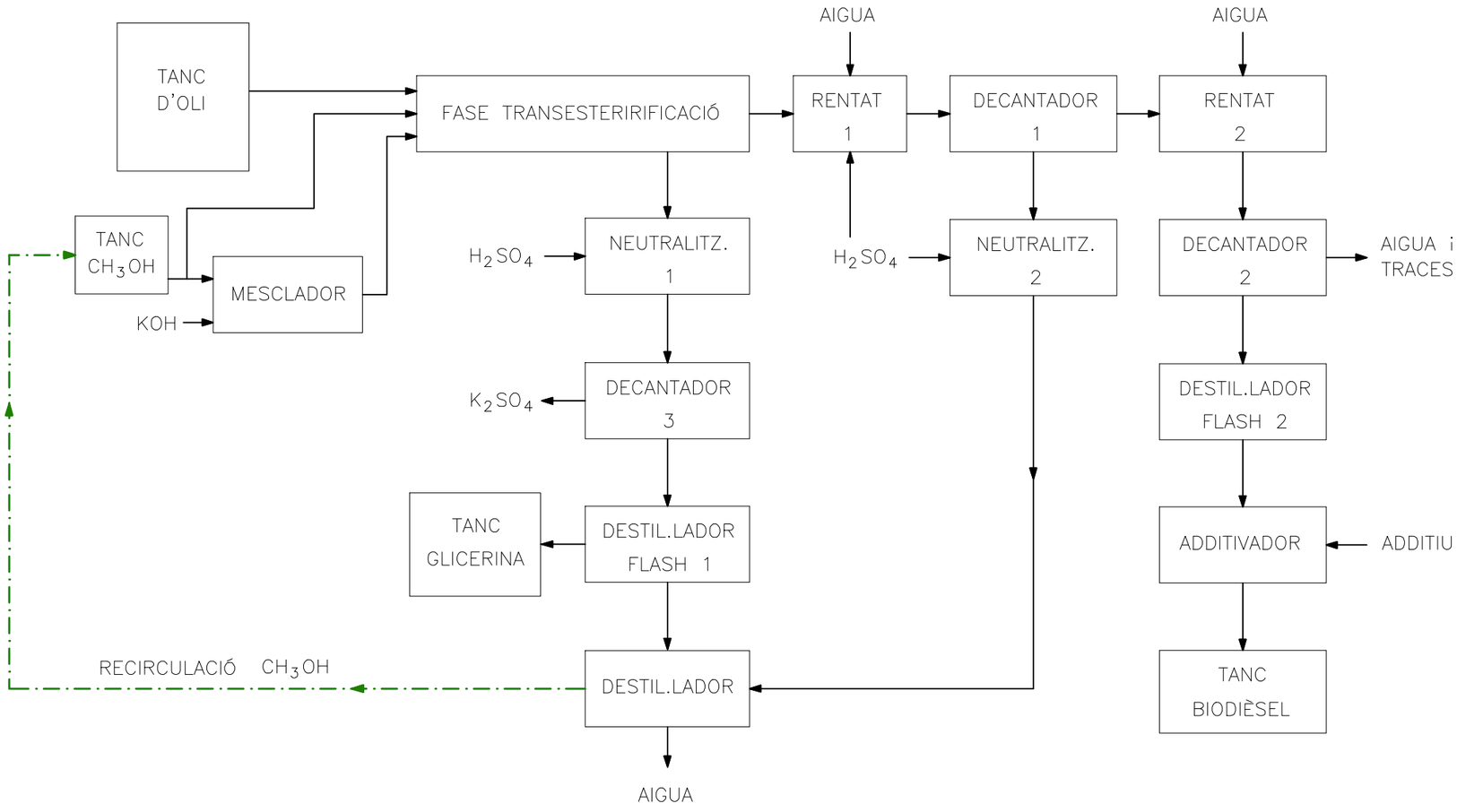
JOSEP Ma. MIR FONTELLES

PLÀNOL: **ALÇATS**

NÚMERO PLÀNOL: **4**

ESCALA: **1:200**

Barcelona, 12 de Gener de 2011



Escola Universitària d'Enginyería Tècnica Industrial de Barcelona

ESTUDI TÈCNIC–ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I EL SEU IMPACTE AMBIENTAL

AVINGUDA DE CERVERA/N–IIa S/N
POLÍGON INDUSTRIAL DE LLEVANT
TARREGA – LLEIDA

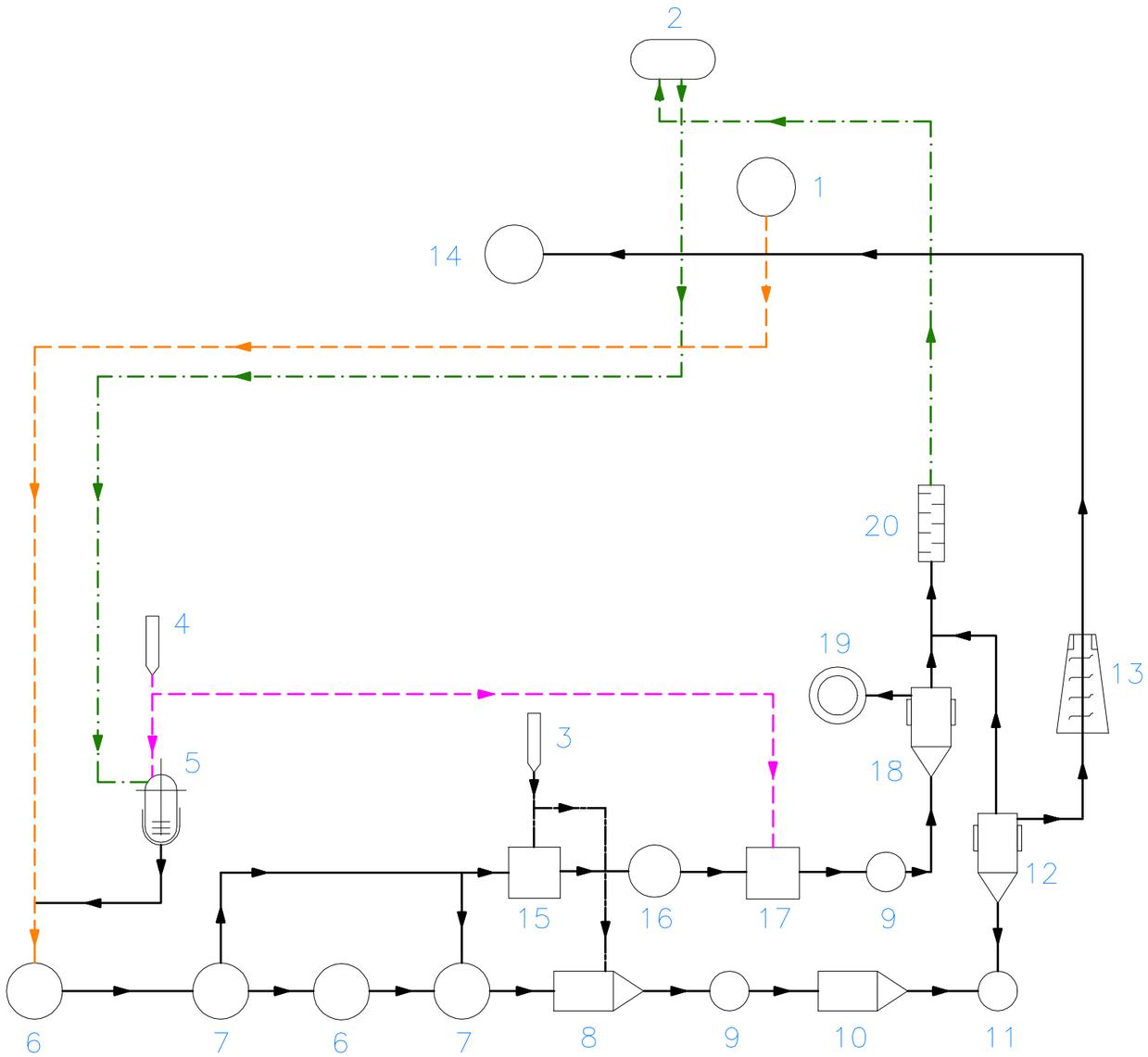
PROJECTE FINAL DE CARRERA
JOSEP Ma. MIR FONTELLES

PLÀNOL:

DIAGRAMA DE BLOCS

NÚMERO PLÀNOL:	ESCALA:
5	**S/E**

Barcelona, 12 de Gener de 2011



LLEGENDA MAQUINARIA

1 DIPÒSIT D'OLI
2 DIPÒSIT DE METANOL
3 DIPÒSIT DÀCID SULFÚRIC
4 DIPÒSIT DE KOH
5 MESCLADOR DE METÒXID
6 REACTOR DE TRANSESTERIFICACIÓ
7 DECANTADOR DE FASE TRIGLICÈRIDA
8 RENTAT ÀCID DE METILÈSTER
9 SEDIMENTACIÓ DE K_2SO_4
10 RENTAT NEUTRE DE METILÈSTER
11 SEDIMENTACIÓ IMPURESES
12 DESTIL.LADOR FLASH DE METILÈSTER
13 CENTRÍFUGA
14 EMMAGATZEMATGE DE BIODIÈSEL
15 ACIDIFICACIÓ DE GLICERINA
16 DECANTADOR DE TRES FASES
17 NEUTRALITZACIÓ DE GLICERINA
18 DESTIL.LADOR FLASH DE GLICERINA
19 EMMAGATZEMATGE DE GLICERINA
20 COLUMNA DE SEPARACIÓ

LLEGENDA FLUIDS

OLI
METANOL
ÀCID SULFÚRIC
HIDRÒXID DE POTASSI

Escola Universitària d'Enginyería Tècnica Industrial de Barcelona

ESTUDI TÈCNIC–ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I EL SEU IMPACTE AMBIENTAL

AVINGUDA DE CERVERA/N–IIa S/N
POLÍGON INDUSTRIAL DE LLEVANT
TARREGA – LLEIDA

PROJECTE FINAL DE CARRERA
JOSEP Ma. MIR FONTELLES

PLÀNOL:

DIAGRAMA DE FLUX

NÚMERO PLÀNOL: **6**

ESCALA: **S/E**

Barcelona, 12 de Gener de 2011

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Volum IV
Annex I – Annex II PFC1

PROJECTE FI DE CARRERA

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per obtenir el títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat ESPECIALITAT

Per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Annex I

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC presentat per optar al títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA INDUSTRIAL
per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 15 de Juny de 2011

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX ANNEX I

Capítol 1: ANNEX I 3
1.1. Fitxes internacionals de seguretat química 3
1.1.1. Metanol 3
1.1.2. Glicerina 5
1.1.3. Àcid sulfúric 7
1.1.4. Hidròxid de potassi 10
1.2. Patent del primer procés de producció de biodièsel 11

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL	ICSC: 0057
	Abril 2000

Alcohol metílico — Carbinol

CAS:	**67-56-1**	**CH_4O / CH_3OH**
RTECS:	**PC1400000**	**Masa molecular: 32.0**
NU:	**1230**	
CE Índice Anexo I:	**603-001-00-X**	
CE / EINECS:	**200-659-6**	

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. Ver Notas.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar. NO poner en contacto con oxidantes.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICIÓN		¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
Inhalación	Tos. Vértigo. Dolor de cabeza. Náuseas. Debilidad. Alteraciones de la vista.	Ventilación. Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Proporcionar asistencia médica.
Piel	¡PUEDE ABSORBERSE! Piel seca. Enrojecimiento.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor.	Gafas ajustadas de seguridad, o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Dolor abdominal. Jadeo. Vómitos. Convulsiones. Pérdida del conocimiento (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!). Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Evacuar la zona de peligro. Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Eliminar el residuo con agua abundante. Eliminar vapor con agua pulverizada. Traje de protección química, incluyendo equipo autónomo de respiración.	No transportar con alimentos y piensos. **Clasificación UE** Símbolo: F, T R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: (1/2-)7-16-36/37-45 **Clasificación NU** Clasificación de Peligros NU: 3 Riesgos Subsidiarios de las NU: 6.1; Grupo de Envasado NU: II
RESPUESTA DE EMERGENCIA	**ALMACENAMIENTO**
Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30S1230. Código NFPA: H 1; F 3; R 0;	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, alimentos y piensos. Mantener en lugar fresco.

IPCS
International Programme on Chemical Safety

WHO ILO UNEP

MINISTERIO DE TRABAJO E INMIGRACIÓN
INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2000

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

METANOL	ICSC: 0057

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:
Líquido incoloro, de olor característico.

PELIGROS FÍSICOS:
El vapor se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas.

PELIGROS QUÍMICOS:
Reacciona violentamente con oxidantes, originando peligro de incendio y explosión.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:
TLV: 200 ppm como TWA, 250 ppm como STEL; (piel); BEI establecido (ACGIH 2004).
MAK: Riesgo para el embarazo: grupo (DFG 2004).
LEP UE: 200 ppm; 260 mg/m³ como TWA (piel) como TWA (UE 2006).

VÍAS DE EXPOSICIÓN:
La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.

RIESGO DE INHALACIÓN:
Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.

EFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN:
La sustancia irrita los ojos la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a pérdida del conocimiento. La exposición puede producir ceguera y muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata.

EFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA:
El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar sistema nervioso central, dando lugar a dolores de cabeza persistentes y alteraciones de la visión.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 65°C
Punto de fusión: -98°C
Densidad relativa (agua = 1): 0.79
Solubilidad en agua: miscible
Presión de vapor, kPa a 20°C: 12.3
Densidad relativa de vapor (aire = 1): 1.1

Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.01
Punto de inflamación: 12°C c.c.
Temperatura de autoignición: 464°C
Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 5.5-44
Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0.82/-0.66

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

Arde con llama azulada. Está indicado examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2006: ver Límites de exposición.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

VLA-ED: 200 ppm; 266 mg/m^3

Notas: vía dérmica.

VLB: 15 mg/L en orina. Notas F, I.

Nota legal Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2000

Fichas Internacionales de Seguridad Química

GLICEROL	ICSC: 0624
	Abril 2006

Glicerina
1,2,3-Propanotriol
1,2,3-Trihidroxipropano

CAS:	**56-81-5**	**$C_3H_8O_3$ / CH_2OH-$CHOH$-CH_2OH**
RTECS:	**MA8050000**	**Masa molecular: 92,1**
CE / EINECS:	**200-289-5**	

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas.	Agua pulverizada. Espuma resistente al alcohol. Polvo. Dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN			En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICIÓN			
Inhalación		Ventilación.	Aire limpio, reposo.
Piel	Piel seca.	Guantes protectores.	Aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
Ojos		Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Diarrea.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes tapados. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA	**ALMACENAMIENTO**
Código NFPA: H1; F1; R0;	Separado de oxidantes fuertes.

IPCS
International Programme on Chemical Safety

WHO ILO UNEP

MINISTERIO DE TRABAJO E INMIGRACIÓN
INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2006

VÉASE INFORMACIÓN IMPORTANTE AL DORSO

Fichas Internacionales de Seguridad Química

GLICEROL	ICSC: 0624

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FÍSICO; ASPECTO:
Líquido viscoso, higroscópico e incoloro.

PELIGROS QUÍMICOS:
La sustancia se descompone al calentarla intensamente, produciendo humos corrosivos de acroleína. Reacciona con oxidantes fuertes originando peligro de incendio y explosión.

LÍMITES DE EXPOSICIÓN:
TLV: niebla 10 mg/m³ como TWA; (ACGIH 2005).
MAK: 50 mg/m³ (fracción inhalable); Categoría de limitación de pico: I(2); Riesgo para el embarazo: grupo C (DFG 2006).

RIESGO DE INHALACIÓN:
La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración molesta de partículas en el aire por pulverización.

PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: 290°C
Punto de fusión: 18°C
Densidad relativa (agua = 1): 1,26
Solubilidad en agua: miscible
Presión de vapor, Pa a 25°C: 0,01
Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3,2

Punto de inflamación: 176°C c.c.
Temperatura de autoignición: 393°C
Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2,6 - 11,3
Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -1,76

DATOS AMBIENTALES

NOTAS

Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en agosto de 2007: ver Límites de exposición.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Límites de exposición profesional (INSHT 2011):

VLA-ED: niebla 10 mg/m^3

Nota legal Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.

© IPCS, CE 2006

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ACIDO SULFURICO

ICSC: 0362

ACIDO SULFURICO
Aceite de vitriolo
H_2SO_4

Masa molecular: 98.1

Nº CAS 7664-93-9
Nº RTECS WS5600000
Nº ICSC 0362
Nº NU 1830
Nº CE 016-020-00-8

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Desprende humos (o gases) tóxicos o irritantes en caso de incendio.	NO poner en contacto con sustancias inflamables. NO poner en contacto con combustibles.	NO utilizar agua. En caso de incendio en el entorno: polvo, AFFF, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Riesgo de incendio y explosión en contacto con bases, sustancias combustibles, oxidantes, agentes reductores, agua.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua pero NO en contacto directo con agua.
EXPOSICION		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLA DEL PRODUCTO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• **INHALACION**	Corrosivo. Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria, dolor de garganta.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• **PIEL**	Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• **OJOS**	Corrosivo. Dolor, enrojecimiento, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• **INGESTION**	Corrosivo. Dolor abdominal, sensación de quemazón, vómitos, colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, NO provocar el vómito y proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO

Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes herméticos, NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes y alimentos y piensos (véanse Notas). Puede ser almacenado en contenedores de acero inoxidable (véanse Notas).	Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo C R: 35 S: (1/2-)26-30-45 Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II CE:

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE

ICSC: 0362

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Eurpoeas © CCE, IPCS, 1994

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ACIDO SULFURICO

ICSC: 0362

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FISICO; ASPECTO
Líquido higroscópico, incoloro, aceitoso e inodoro.

PELIGROS FISICOS

PELIGROS QUIMICOS
Por combustión, formación de humos tóxicos de óxidos de azufre. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores. La sustancia es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva para la mayoría de metales más comunes, originando hidrógeno (gas inflamable y explosivo). Reacciona violentamente con agua y compuestos orgánicos con desprendimiento de calor (véanse Notas). Al calentar se forman humos (o gases) irritantes o tóxicos (óxido de azufre).

LIMITES DE EXPOSICION
TLV (como TWA): 1 mg/m^3 (ACGIH 1993-1994).
TLV (como STEL): 3 mg/m^3 (ACGIH 1993-1994).

VIAS DE EXPOSICION
La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.

RIESGO DE INHALACION
La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire por pulverización.

EFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION
La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del aerosol de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).

EFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA
Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al aerosol de esta sustancia. Si las exposiciones al aerosol de esta sustancia son repetidas o prolongadas existe el riesgo de presentar erosiones dentales.

PROPIEDADES FISICAS

Punto de ebullición (se descompone): 340°C
Punto de fusión: 10°C
Densidad relativa (agua = 1): 1.8
Solubilidad en agua: Miscible
Presión de vapor, kPa a 146°C: 0.13
Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.4

DATOS AMBIENTALES

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acúaticos.

NOTAS

Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Almacenar en un área con suelo de hormigón resistente a la corrosión.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-10B
Código NFPA: H 3; F 0; R 2; W

INFORMACION ADICIONAL

FISQ: 3-011 ACIDO SULFURICO	

ICSC: 0362 **ACIDO SULFURICO**

© CCE, IPCS, 1994

NOTA LEGAL IMPORTANTE:	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).

© INSHT

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HIDROXIDO DE POTASIO

ICSC: 0357

HIDROXIDO DE POTASIO
Potasa caústica
Hidróxido potásico
KOH
Masa molecular: 56.1

N° CAS 1310-58-3
N° RTECS TT2100000
N° ICSC 0357
N° NU 1813
N° CE 019-002-00-8

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible (véanse Notas).		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
EXPLOSION			
EXPOSICION		¡EVITAR LA DISPERSION DEL POLVO! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MEDICO EN TODOS LOS CASOS!
• **INHALACION**	Sensación de quemazón, tos, dificultad respiratoria.	Extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
• **PIEL**	Enrojecimiento, quemaduras cutáneas graves, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
• **OJOS**	Enrojecimiento, dolor, visión borrosa, quemaduras profundas graves.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria si se trata de polvo.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• **INGESTION**	Dolor abdominal, sensación de quemazón, diarrea, vómitos, colapso.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, NO provocar el vómito, dar a beber agua abundante y proporcionar asistencia médica.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Barrer la sustancia derramada, introducirla en un recipiente adecuado y eliminar el residuo con agua abundante. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	Separado de ácidos fuertes, metales, sustancias combustibles y alimentos y piensos. Mantener en lugar seco, bien cerrado (véanse Notas).	No transportar con alimentos y piensos. símbolo C R: 22-35 S: (1/2-)26-37/39-45 Clasificación de Peligros NU: 8 Grupo de Envasado NU: II CE:

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Eurpoeas © CCE, IPCS, 1994

Fichas Internacionales de Seguridad Química

HIDROXIDO DE POTASIO

ICSC: 0357

DATOS IMPORTANTES

ESTADO FISICO; ASPECTO
Sólido blanco, delicuescente, inodoro.

PELIGROS FISICOS

PELIGROS QUIMICOS
La sustancia es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva en ambientes húmedos para metales tales como cinc, aluminio, estaño y plomo originando hidrógeno (gas combustible y explosivo). Rápidamente absorbe dióxido de carbono y agua a partir del aire. El contacto con la humedad o el agua puede generar desprendimiento de calor (véanse Notas).

LIMITES DE EXPOSICION
TLV (valor techo): 2 mg/m^3 (ACGIH 1993-1994).

VIAS DE EXPOSICION
La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.

RIESGO DE INHALACION
La evaporación a 20°C es despreciable; sin embargo, se puede alcanzar rápidamente una concentración nociva de partículas en el aire.

EFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION
La sustancia es corrosiva de los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación del aerosol de la sustancia puede originar edema pulmonar (véanse Notas).

EFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA
El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.

PROPIEDADES FISICAS

Punto de ebullición: 1324°C
Punto de fusión: 380°C
Densidad relativa (agua = 1): 2.04
Solubilidad en agua, g/100 ml a 25°C: 110
Presión de vapor, kPa a 714°C: 0.13

DATOS AMBIENTALES

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos.

NOTAS

INCENDIO/PELIGROS: El contacto con la humedad o el agua puede generar el suficiente calor para producir la ignición de sustancias combustibles. El valor límite de exposición laboral aplicable no debe superarse en ningún momento de la exposición en el trabajo. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son por ello, imprescindibles. NO verter NUNCA agua sobre esta sustancia; cuando se deba disolver o diluir, añadirla al agua siempre lentamente. Almacenar en un área con suelo de hormigón resistente a la corrosión.

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-123
Código NFPA: H 3; F 0; R 1;

INFORMACION ADICIONAL

FISQ: 3-133 HIDROXIDO DE POTASIO

© CCE, IPCS, 1994

NOTA LEGAL IMPORTANTE: Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).

© INSHT

Ministère des Affaires Économiques

Administration du Commerce intérieur

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

No 412877.

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques

Vu la loi du 24 mai 1854 ;

Vu le procès-verbal dressé le 28 juillet 1937, à 12 h -,

au greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* Mr Ch. G. Chavanne, 82, rue Berckmans, à Saint-Gilles - Bruxelles, repr. par Mr G. Wander Haeghen à Bruxelles

un brevet d'invention pour : Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 août 1937.

Au nom du Ministre et par délégation
Le ~~Directeur-général du Commerce Intérieur~~
Le Directeur, Chef de ~~Service~~ ;

Capaux

Tychon, com. 219, lot 1, 1936, 3000 ex.

Pg/TJ

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET d'invention n° 422877

DEMANDE DÉPOSÉE, le 28. VII. 1937

BREVET ACCORDÉ par arrêté ministériel du 31. VIII. 1937

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
5 AOUT 193

BREVET D'INVENTION

au nom de:

CHAVANNE, Charles, Georges,

pour:

"Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants".

==========

La présente invention est relative à un procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants dans les moteurs à explosion ou à combustion interne.

Les huiles végétales, que l'on a bien souvent tenté d'utiliser comme carburants lourds dans les régions tropicales qui les produisent, présentent, à cet égard, maints caractères défavorables parmi lesquels on peut citer: leur acidité, leur congélation aisée, leur grande viscosité, leur absence de volatilité.

La présente invention a comme objet un procédé de transformation d'huiles végétales en un carburant d'acidité pratiquement nulle, ne se congelant pas aux températures les plus basses relevées aux altitudes modérées dans les régions tropicales, d'une fluidité peu inférieure à celle des carburants lourds du pétrole à leur température d'utilisation, de volatilité notable, et capable de se transformer totalement en vapeur dans un intervalle de température étroit sans laisser de résidu appréciable.

Le carburant obtenu par le procédé suivant l'invention présente donc non seulement des avantages certains par rapport aux huiles végétales utilisées directement comme carburant mais on conçoit que son emploi puisse également présenter un certain intérêt par rapport à l'emploi des carburants lourds du pétrole parce que ceux-ci sont d'une constitution très complexe et ne distillent que dans un large intervalle de température.

Suivant l'invention, on traite des huiles constituées par un mélange d'acides gras libres et de glycérides de ces acides gras au moyen d'un ou de plusieurs monoalcools à faible masse moléculaire en vue de leur transformation en esters de ces acides gras à utiliser dans les moteurs après séparation de ces esters des autres produits qui sont en leur présence au cours ou au terme de la réaction.

En particulier, on traite les huiles susdites par de l'alcool éthylique ou méthylique et on sépare les esters éthyliques ou méthyliques formés des autres produits qui sont en leur présence, avant d'utiliser ces esters comme carburants.

Etant donné que les réactions d'estérification des acides libres contenus dans les huiles sont des réactions d'équilibre, il reste en présence des esters de l'acide libre correspondant à la réaction de l'eau sur les esters. En vue de réduire la quantité d'acide libre restant en présence des esters, on a donc intérêt à réduire la quantité d'eau en présence des esters.

A cet effet, on prévoit non seulement d'utiliser de préférence des huiles peu acides et de l'alcool aussi concentré que possible, mais également d'éliminer la plus grande partie de l'eau par distillation d'un azéotrope plus volatil que l'alcool, formé par l'eau, l'alcool et une substance convenable ajoutée pour former un azéotrope de ce genre.

L'élimination de la plus grande partie de l'eau peut avantageusement être réalisée dans le cas de l'alcoolyse éthylique en mélangeant à l'alcool une certaine quantité d'une substance telle que le benzène donnant lieu, avec l'alcool et l'eau, à un azéotrope plus volatil que l'alcool.

Dans ce cas, le phénomène d'azéotropisme permet à la réaction d'estérification de devenir pratiquement complète et par conséquent permet la disparition pratiquement complète aussi de l'acidité parce que la plus grande partie de l'eau est éliminée par son incorporation à l'azéotrope ternaire benzène, alcool éthylique, eau.

En outre, pour déplacer l'état d'équilibre dans le sens favorable à l'estérification des acides libres et à l'alcoolyse des glycérides, on utilise un excès d'alcool par rapport aux quantités théoriquement nécessaires pour l'estérification des acides libres contenus dans les huiles initiales et pour l'alcoolyse des glycérides de ces huiles.

Afin de rendre la réaction de formation du carburant aussi économique que possible, il y a évidemment lieu de récupérer l'alcool en excès.

L'expérience prouve qu'on peut avantageusement récupérer la plus grande partie de l'alcool concentré en excès par distillation. En effet, on constate qu'au cours de cette distillation il ne se fait pas de rétrogradation appréciable de l'alcoolyse par réaction de la glycérine sur les esters, ce que l'on aurait pu craindre à priori.

Suivant une particularité complémentaire du procédé suivant l'invention, après avoir distillé la presque totalité de l'alcool concentré en excès, on lave rapidement le résidu liquide, après refroidissement, avec une petite quantité d'eau froide et on récupère des eaux de lavage ainsi obtenues, l'alcool et la glycérine qui s'y trouvent.

Cette récupération a comme effet de rendre l'exploitation du procédé plus économique.

Pour préparer un carburant suivant l'invention, on prend une huile végétale constituée par un mélange d'acides gras saturés ou non saturés et de glycérides de ces acides. On peut, par exemple, employer de l'huile de palme du Congo, qui, d'après la page 789 du livre de Holde intitulé "Kohlenwasserstofföle und Fette" septième édition, 1933, est formée pour la plus grande part de monooléodipalmitine et de dioléopalmitine de la glycérine. Mais à côté des acides palmitiques et oléiques, se trouvent encore de petites quantités d'autres acides gras (comme eux à l'état de glycérides ou à l'état libre). Pour 40% d'acide palmitique et 40 à 45% d'acide oléïque, on trouve environ 8 à 11% d'acide linoléïque, 3,5 à 7% d'acide stéarique, 1 à 2,5% d'acide myristique. Toutes ces valeurs représentent l'ensemble des acides sous forme de glycérides ou libres.

L'huile de coton contient davantage d'acides non saturés: pour 20 à 25% d'acide palmitique qui est saturé, on trouve 30 à 35% d'acide oléïque, 40 à 45% d'acide linoléïque à l'état de glycérides surtout et un peu à l'état libre.

L'huile d'arachide est encore plus riche en acides non saturés.

L'huile de palme se fige à peu près complètement entre 30° et 40°C, l'huile d'arachide entre - 2 et + 3°C., l'huile de coton aux environs de 0°C également. Il se trouve encore dans les huiles une petite fraction d'"insaponifiables" tels que caroténoïdes, phytostérols.....

Si on fait agir sur des huiles de ce genre des alcools simples, c'est-à-dire des monoalcools à faible masse moléculaire tels que l'alcool éthylique et l'alcool méthylique, en présence de catalyseurs constitués par des acides forts tels que HCl, SO_4H_2, des acides sulfoniques, ces alcools estérifient les acides libres des huiles et déplacent la glycérine des glycérides.

Il se forme donc simultanément, en plus des esters de l'alcool employé, de l'eau par suite de l'estérification des acides gras et de la glycérine par suite de l'alcoolyse des glycérides.

Dans le cas où on fait agir de l'alcool éthylique sur de l'huile de palme, on a par exemple les réactions:

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CO_2H + HOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_{14}-CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

$$\begin{array}{l} CH_2-OCO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH-OCO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ CH_2-OCO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array} + 3\ HOC_2H_5 \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} +$$

$$2\ CH_3-(CH_2)_{14}-CO_2-C_2H_5 + CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CO_2-C_2H_5.$$

La première réaction, qui est celle de l'estérification de l'acide palmitique par l'alcool éthylique, donne lieu à la formation de palmitate d'éthyle et d'eau tandis que la deuxième réaction, qui est celle de l'alcoolyse éthylique de l'oléodipalmitine, donne lieu à la formation de glycérine, de palmitate d'éthyle et d'oléate d'éthyle.

Le carburant suivant l'invention obtenu dans ce cas est essentiellement un mélange de palmitate et d'oléate d'éthyle. Ces esters éthyliques sont souillés d'un peu d'acide dont la quantité croît avec la quantité d'eau présente. Or, celle-ci provient notamment de l'estérification des acides organiques libres; elle est donc en quantité d'autant plus grande que l'huile est plus acide.

L'eau en présence a aussi été apportée en partie par l'alcool, en quantité d'autant plus notable que cet alcool est plus loin d'être absolu.

Pour réduire au minimum la quantité d'acide libre dans le carburant final, il faut donc employer des huiles aussi peu acides que possible et des alcools aussi concentrés que possible.

Dans le cas d'emploi d'huile de palme, on utilisera donc, de préférence, de l'huile provenant d'installations où

les fruits du palmier à huile sont traités scientifiquement et pour laquelle le degré d'acidité est généralement voisin de 4%, plutôt que de l'huile préparée directement par les indigènes pour laquelle le degré d'acidité atteint souvent 25 à 30% et parfois même plus.

Pour accélérer tant l'estérification des acides libres que l'alcoolyse des glycérides, on a intérêt à chauffer. Afin de pouvoir dépasser la température d'ébullition de l'alcool, qui est par exemple de 78°,3 C pour l'alcool éthylique, on prévoit de chauffer les produits en autoclave. Toutefois, il est recommandable de conduire le chauffage de façon à ne dépasser que de peu la température de 100°C. Cette recommandation est justifiée par le fait que lorsque la température est trop élevée, par exemple lorsqu'elle est voisine de 120°C, de l'alcool, en présence de l'acide sulfurique utilisé comme catalyseur, peut commencer à se décomposer en éther-oxyde et en eau.

Lorsque les réactions d'estérification et d'alcoolyse sont pratiquement arrivées à leur terme, et dans le cas d'emploi de l'alcool éthylique, on peut procéder à l'élimination de la plus grande part de l'eau formée en distillant l'azéotrope ternaire constitué par cette eau, de l'alcool et une troisième substance convenablement choisie telle que le benzène ou le tétrachlorure de carbone. Cette substance peut avoir été ajoutée à l'alcool au moment où on met en route la préparation du carburant ou être seulement ajoutée lorsque les réactions d'estérification et d'alcoolyse sont pratiquement terminées. L'azéotrope ternaire, benzène, alcool éthylique, eau boût à 64°,86 C alors que l'alcool absolu boût à 78°,3 C., le benzène à 80°,4 C et l'eau à 100°C. Il contient 74,1% de benzène, 18,5% d'alcool et 7,4% d'eau.

La distillation de cet azéotrope ternaire présente un avantage particulièrement intéressant parce qu'elle permet

à la réaction d'estérification de devenir pratiquement complète et à l'acidité organique de disparaître de façon pratiquement complète aussi. En effet, au cours de la distillation, l'eau est ainsi éliminée bien avant l'alcool en excès.

A partir du moment où l'élimination de l'eau est achevée, on distille, soit immédiatement de l'alcool absolu, soit d'abord une petite quantité d'un azéotrope binaire (benzène, alcool éthylique) suivant qu'il ne subsiste plus ou qu'il subsiste encore du benzène en présence de l'alcool en excès.

Le benzène et l'alcool peuvent être aisément récupérés de l'azéotrope ternaire ou des azéotropes binaire et ternaire distillés.

Comme afin de rendre les réactions d'estérification et d'alcoolyse aussi complètes que possible, on a eu intérêt à employer un excès d'alcool par rapport aux quantités théoriquement nécessaires pour former des esters par ces deux réactions, on a à distiller une quantité notable d'alcool pratiquement absolu.

On a constaté qu'au cours de cette distillation il ne se fait pas de rétrogradation appréciable de l'alcoolyse. Ce résultat surprenant à première vue peut s'expliquer en supposant, soit que l'acide fort utilisé comme catalyseur s'est transformé peu à peu au cours de l'alcoolyse par réaction avec des corps en présence, soit aussi que la glycérine formée tend à se séparer des esters et à cesser par conséquent d'avoir un contact moléculaire avec ceux-ci.

Si l'on utilise pas le phénomène d'azéotropisme pour éliminer l'eau du système final contenant le carburant, et si on compte pour l'éliminer sur la distillation de l'excès d'alcool qui l'entraînera avec lui, on pourra ramener cet alcool à sa haute concentration primitive au cours même de la distillation en faisant passer les vapeurs sur un déshydratant, tel que la chaux vive, avant leur condensation.

Après avoir distillé la presque totalité de l'alcool en excès, on lave rapidement le résidu liquide, d'abord avec une petite quantité d'eau froide qui dissout l'alcool non distillé, la glycérine formée au cours de la réaction d'alcoolyse, l'acide fort employé comme catalyseur et les produits de transformation de cet acide. On conserve ces eaux de lavage en vue de récupérer l'alcool et la glycérine qui s'y trouvent.

On lave ensuite abondamment à l'eau froide jusqu'à obtention de la neutralité du produit. On sépare ensuite par filtration une petite quantité de glycérides résiduels et on sèche aussitôt.

Exemple:

On met en présence 1000 parties en poids d'huile de palme à 6% d'acidité exprimée en acide palmitique, 1000 parties d'alcool éthylique à 99,6% et 20 parties d'acide sulfurique concentré. On chauffe le mélange dans un autoclave à une température voisine de 100°C pendant 4 à 5 heures. Après ce temps, on procède à la séparation des esters éthyliques formés.

A cet effet, on ajoute 100 parties de benzène et on distille. On obtient ainsi avant le point d'ébullition de l'alcool absolu, environ 95 parties de l'azéotrope ternaire puis le reste du benzène à l'état d'azéotrope binaire. On distille ensuite 700 parties d'alcool à moins de 1% d'eau. On laisse refroidir puis on lave rapidement le résidu avec environ 500 parties d'eau froide pour enlever la glycérine et l'excès d'alcool et on conserve cette eau pour la récupération par distillation de l'alcool qui s'y trouve et de la glycérine. Le carburant est alors lavé plusieurs fois à grande eau froide, puis filtré pour en séparer un peu de glycérides cristallisés. On sèche et on obtient ainsi environ 1000 parties de carburant.

Le carburant ainsi obtenu finalement bout complètement sous une pression de 14 millimètres de mercure entre 195 et 210°C. Il commence à se congeler à 8°C. Son acidité, purement

organique, exprimée en acide palmitique est de l'ordre du millième. Il a une chaleur de combustion supérieure de 9575 calories par gramme. Sa densité à 20°C est de 0,868 et à 40°C de 0,853. Sa viscosité à 40°C est égale à 0,04 poise, la viscosité de l'eau à 20°C étant de 0,01 poise.

REVENDICATIONS.

1) Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants dans les moteurs à explosion ou à combustion interne, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter, en présence d'un catalyseur tel qu'un acide fort, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, les acides sulfoniques, des huiles constituées par un mélange d'acides gras libres et de glycérides de ces acides gras au moyen d'un ou de plusieurs monoalcools à faible masse moléculaire en vue de leur transformation en esters de ces acides gras à utiliser dans les moteurs après séparation de ces esters des autres produits qui sont en leur présence au cours ou au terme de la réaction.

2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite les huiles susdites par de l'alcool éthylique et en ce qu'on sépare les esters éthyliques formés des autres produits qui sont en leur présence, avant d'utiliser ces esters comme carburants.

3) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite les huiles susdites par de l'alcool méthylique et en ce qu'on sépare les esters méthyliques formés des autres produits en leur présence, avant d'utiliser ces esters comme carburants.

4) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise des huiles végétales peu acides.

5) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise de

l'alcool concentré.

6) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, c a r a c t é r i s é en ce qu'on chauffe les produits en réaction afin d'accélérer l'estérification et l'alcoolyse des huiles.

7) Procédé suivant la revendication 6, c a r a c t é - r i s é en ce qu'on chauffe les produits en autoclave à une température supérieure à la température d'ébullition de l'alcool.

8) Procédé suivant la revendication 7, c a r a c t é - r i s é en ce qu'on limite le chauffage, de préférence à une température peu supérieure à 100°C, de façon à ne pas provoquer la formation d'éther-oxyde et d'eau à partir de l'alcool utilisé.

9) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, c a r a c t é r i s é en ce qu'on utilise un excès d'alcool par rapport aux quantités théoriquement nécessaires pour l'estérification des acides libres contenus dans les huiles initiales et pour l'alcoolyse des glycérides de ces huiles.

10) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes, c a r a c t é r i s é en ce que, lorsque les réactions d'estérification et d'alcoolyse sont à peu près arrivées à leur état d'équilibre, en élimine la presque totalité de l'eau par distillation d'un azéotrope, plus volatil que l'alcool, formé par l'eau, l'alcool et une substance convenable ajoutée pour former un azéotrope de ce genre.

11) Procédé suivant la revendication 10, c a r a c - t é r i s é en ce que, dans le cas du traitement de l'huile par de l'alcool éthylique, on mélange à l'alcool une substance donnant lieu à un azéotrope ternaire plus volatil que l'alcool.

12) Procédé suivant la revendication 11, c a r a c t é - r i s é en ce que l'on mélange du benzène à l'alcool pour former l'azéotrope.

13) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 9, c a r a c t é r i s é en ce qu'on récupère l'alcool en excès par distillation et en ce qu'on le ramène à sa concentration primitive, au cours de cette distillation.

14) Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 10 à 13, c a r a c t é r i s é en ce qu'après avoir distillé la presque totalité de l'alcool en excès, on lave rapidement le résidu liquide, après refroidissement, avec une petite quantité d'eau froide et en ce qu'on récupère des eaux de lavage ainsi obtenues, l'alcool et la glycérine qui s'y trouvent.

15) Esters d'acides gras utilisés comme carburants.

16) Procédé de transformation d'huiles végétales tel que décrit ci-dessus.

Bruxelles, le 28 Juillet 1937
P. Don Charles Georges Chavanne
P. Don G. Vander Haeghen

L. Dair

Escola Universitària d'Enginyeria
Tècnica Industrial de Barcelona
Consorci Escola Industrial de Barcelona
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PFC-1

"ESTUDI TÈCNIC-ECONÒMIC D'UNA PLANTA D'OBTENCIÓ DE BIODIÈSEL I DEL SEU IMPACTE AMBIENTAL"

PFC-1 presentat per obtenir el títol d'Enginyeria Tècnica Industrial especialitat QUÍMICA

Per **Josep Ma. Mir Fontelles**

Barcelona, 10 de Juny de 2010

Director: Jordi Dosta Parcerisa
Departament d'Enginyeria Química (DEQ)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

ÍNDEX

Capítol 1: Introducció 4
1.1. Objectiu 4
1.2. Justificació 4
1.3. Abast 4
Capítol 2: Generalitats del biodièsel 5
2.1. Definició 5
2.2. Història del biodièsel 5
2.3. Matèries primes en la producció de biodièsel 6
2.4. Avantatges i inconvenients de l'ús del biodièsel 7
2.5. Reaccions en la producció de biodièsel 8
2.6. Catalitzadors 9
2.7. Factors que afecten la reacció de transesterificació 10
Capítol 3: Legislació 11
3.1. Legislació relacionada amb el biodièsel 11
3.2. Legislació aplicable a la planta 12
Capítol 4: Ubicació 13
Capítol 5: Producció de biodièsel 15
5.1. Processos de producció 15
5.1.1. Procés discontinu 15
5.1.2. Procés continu 16
5.1.3. Procés d'esterificació 17
5.1.4. Procés combinat esterificació – transesterificació 17
5.1.5. Procés en condicions supercrítiques 18
Capítol 6: diagrama de flux 19
6.1. Descripció dels processos 19
6.1.1. Recepció i emmagatzematge de matèries primes 19
6.1.2. Reacció de transesterificació 19
6.1.3. Separació de la mescla de reacció 19
6.1.4. Tractament del biodièsel produït 20
6.1.5. Tractament de la fase aquosa del decantador 1 20
6.1.6. Recuperació del metanol 20
6.2. Diagrama de flux 20
Capítol 7: Diagrama de Gantt 22

Capítol 8: Bibliografia 24
8.1. Referències bibliogràfiques 24
8.2. Bibliografía de Consulta 24
Capítol 9: Annexos 25
9.1. Annex 1. 25
9.2. Annex 2 26
9.3. Annex 3 26

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ

1.1. Objectiu

L'objectiu del present document es fer l'avantprojecte de l'estudi tècnic i econòmic d'una planta de producció de biodièsel i el seu impacte ambiental. Aquest avantprojecte serà la base per a la posterior realització del projecte complet.

1.2. Justificació

L'avantprojecte es realitza per comprovar la viabilitat de realització del projecte posterior i per obtenir una visió general del camp de la producció de biodièsel des dels punts de vista tècnic, econòmic i ambiental.

1.3. Abast

L'abast de l'avantprojecte és:

- Descriure i definir el biodièsel, i donar una visió general del seu paper com a combustible alternatiu als fòssils.
- Presentar les alternatives tècniques existents per a la producció de biodièsel i escollir la més adient.
- Fer una avaluació econòmica aproximada del projecte.
- Enumerar les disposicions legals que cal tenir en compte per a la construcció i operació de la planta de producció i aquelles que donen les especificacions que ha de complir el biodièsel produït.
- Planificar les tasques a realitzar per a dur a terme el projecte.
- Presentar un esquema del procés de producció.

CAPÍTOL 2: GENERALITATS DEL BIODIÈSEL

2.1. Definició

El biodièsel és un carburant format per esters monoalquílics d'àcids grassos de cadena llarga derivats d'olis vegetals o greixos animals.

2.2. Història del biodièsel

La possibilitat d'utilitzar biodièsel com a combustible per a motors dièsel es coneix gairebé des de l'aparició d'aquests motors. Durant l'exposició universal de París, l'any 1900, la companyia Otto oferia demostracions de funcionament de 5 motors Dièsel, un dels quals funcionava amb oli de cacahuet, i la resta amb derivats del petroli, i els visitants no es van adonar de la diferència.

Durant la dècada de 1930 les potències europees amb colònies a l'Àfrica es van interessar per obtenir combustibles a partir de productes dels tròpics tals com la palma i el cacahuet.

La primera referència al que actualment es coneix com a biodièsel es troba en una patent belga de 1937 de G. Chavanne, de l'Universitat de Brussel·les. S'hi descriu l'ús d'ester metílics d'oli de palma com a combustible per a motors Dièsel.

Durant la Segona Guerra Mundial els olis vegetals van ser utilitzats com a combustible d'emergència per diversos països.

A partir de la crisi del petroli dels anys 70, els països desenvolupats van prendre consciència de la necessitat de buscar fonts d'energia alternatives. Posteriorment es pren consciència de l'impacte ambiental dels combustibles fòssils i s'intensifiquen les investigacions per a produir biodièsel a gran escala.

La companyia austríaca Gaskoks, utilitzant la tecnologia desenvolupada per enginyers agrònoms Sud-africans, va construir la primera planta pilot de biodièsel l'any 1987 i la primera planta industrial el 1989. Aquesta planta utilitzava oli de colza com a matèria prima.

2.3. Matèries primes en la producció de biodièsel

Les principals matèries primeres que es poden emprar en la producció de biodièsel són:

1. Olis vegetals convencionals: oli de gira-sol, colza, soja, coco i palma.
2. Olis vegetals alternatius: oli de *Brassica carinata, Cinara curdunculus, Camelina sativa, Crambe abissinica, Pogianus i Jatropha curcas.*
3. Olis de fregits usats.
4. Altres: Olis d'origen animal i procedent d'algues.

La Figura 1 mostra la procedència de la matèria prima per a la producció de biodièsel a escala mundial l'any 2006.

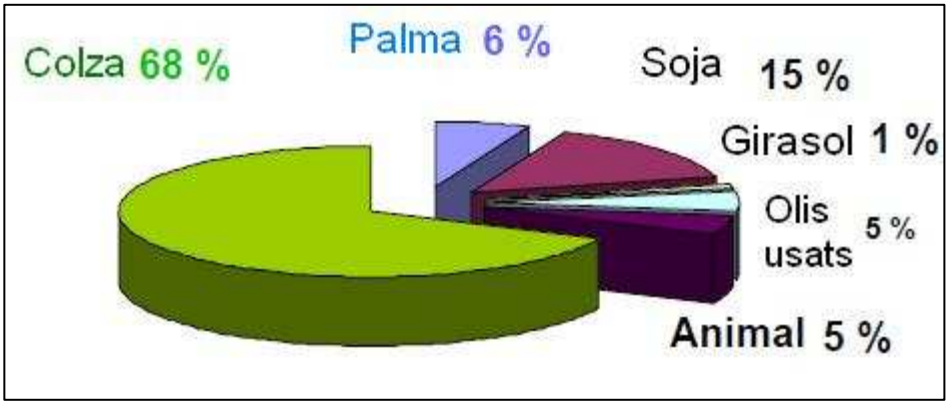


Figura 1. Matèria prima per a la producció mundial de biodièsel l'any 2006.

La colza és la matèria prima utilitzada majoritàriament, a molta distància de la soja. A continuació es llisten diversos cultius vegetals i la seva producció d'oli per hectàrea i any:

-**Soja (Glicine max): 420 litres.**
- Arròs (Oriza sativa): 770 litres.
- **Gira-sol (Helianthus annuus): 890 litres.**
- Maní (Arachis hipogaea): 990 litres.
- **Colza (Brassica napus): 1100 litres.**
- Ricí (Ricinus communis): 1320 litres.
- Alvocat (Persea americana): 2460 litres.
- Coco (Cocos nucifera): 2510 litres.
- Cocoter (Acrocomia aculeata): 4200 litres.
- Palma (Elaeis guineensis): 5550 litres.

En negreta s'han destacat les plantes més utilitzades per produir biodièsel. Es veu que la colza és el cultiu que més oli produeix per hectàrea dels que no requereixen un clima tropical per créixer.

A la Figura 2 es mostra l'evolució de les quantitats de llavors de diverses plantes oleaginoses destinades ala producció d'oli a la Unió Europea, entre 1970 i 2008.

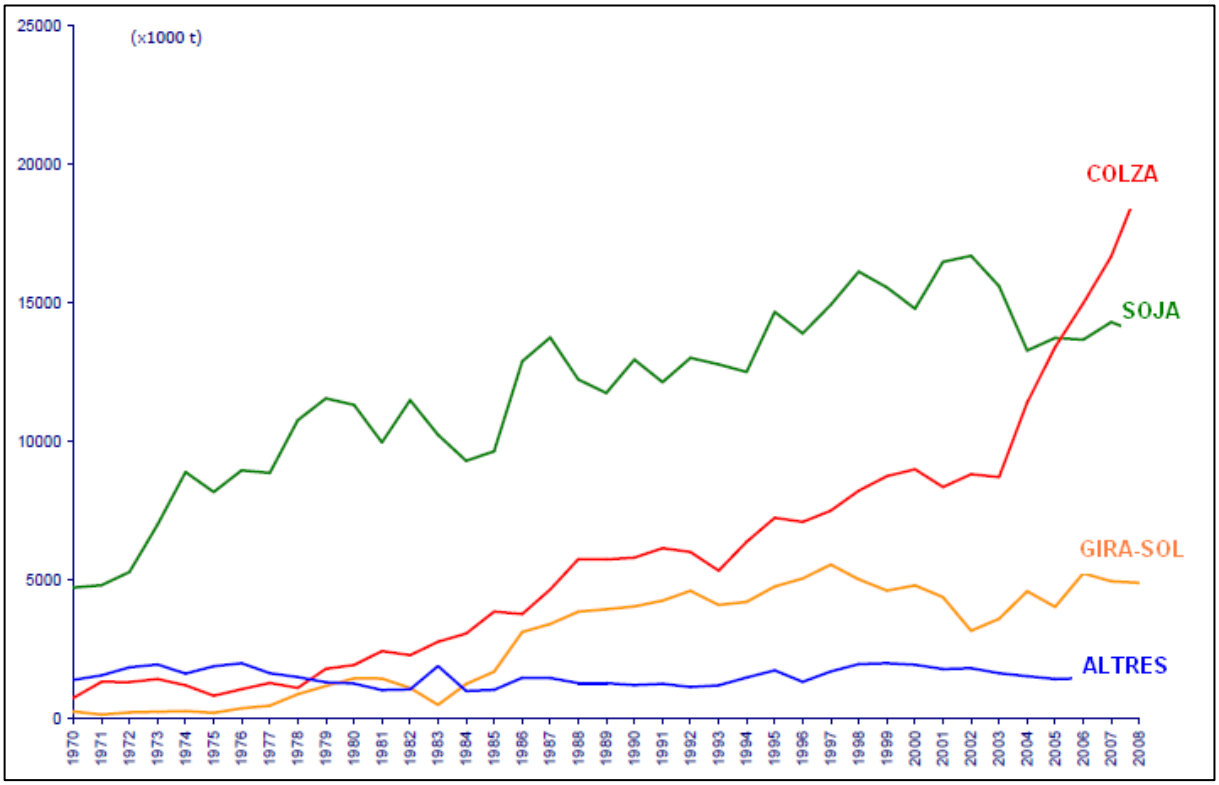


Figura 2. Quantitats de llavors destinades a la producció d'oli a la U.E.

Des de l'any 2003 la producció d'oli de colza pràcticament s'ha doblat, i la soja ha sofert una lleu davallada.

2.4. Avantatges i inconvenients de l'ús del biodièsel

a) Avantatges

- Ambientals: El biodièsel és ecològicament sostenible, ja que les matèries primes són renovables. També es redueixen les emissions de contaminants i de CO_2. El biodièsel és biodegradable.
- Socioeconòmics: El conreu de les matèries primeres pot ser una alternativa per als agricultors locals, i la producció del biodièsel reactiva el sector industrial.
- Tècnics: El poder lubricant del biodièsel és major que el del gasoil mineral, per que pot allargar i millorar el funcionament dels motors

b) Inconvenients

- Socioeconòmics: La demanda d'olis vegetals per a l'ús industrial pot provocar un increment de preus que pot comportar que la població de zones més desafavorides no puguin tenir accés a aliments bàsics.
- Ambientals: L'augment de la demanda provoca la desforestació de zones que es destinen al conreu de matèries primes.

- Tècnics: La temperatura de congelació és més alta que la del dièsel mineral. Cal realitzar modificacions en els motors si es vol utilitzar biodièsel pur, a causa del seu gran poder dissolvent.

2.5. Reaccions en la producció de biodièsel

En la producció del biodièsel a partir d'olis vegetals reaccionen els triacilglicèrids amb 3 molècules d'alcohol de cadena curta per produir tres èsters d'àcid gras i una molècula de glicerina, tal com es mostra a la Figura 3. Aquesta reacció s'anomena transesterificació.

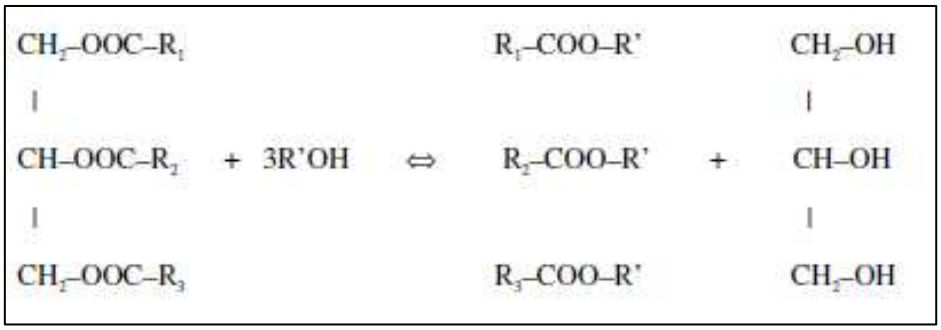


Figura 3. Reacció global de formació del biodièsel.

Aquesta reacció transcorre en tres etapes consecutives, en cadascuna de les quals el triacilglicèrid perd un àcid gras que es substituït per un grup alcohol. La Figura 4 mostra les tres reaccions consecutives.

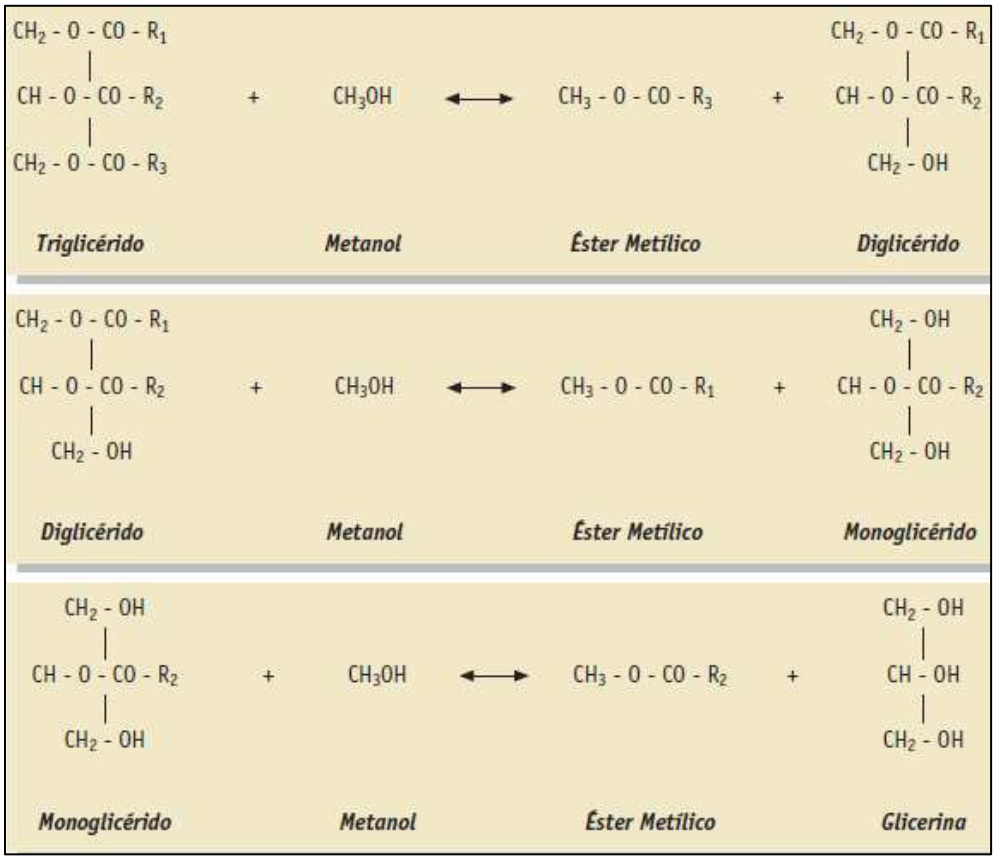


Figura 4. Reacció de transesterificació desglossada en les 3 reaccions consecutives.

En la reacció de transesterificació s'utilitzen catalitzadors per millorar la velocitat de reacció i el rendiment final. Els catalitzadors poden ser àcids o bàsics i homogenis o heterogenis. En els processos industrials s'acostumen a utilitzar catalitzador bàsics homogenis. L'ús d'aquests catalitzadors implica que els glicèrids i l'alcohol han de ser anhidres (<0,06 % v/v) per evitar que es produeixi la saponificació. La Figura 5 mostra la reacció de saponificació que es produeix en presencia d'aigua.

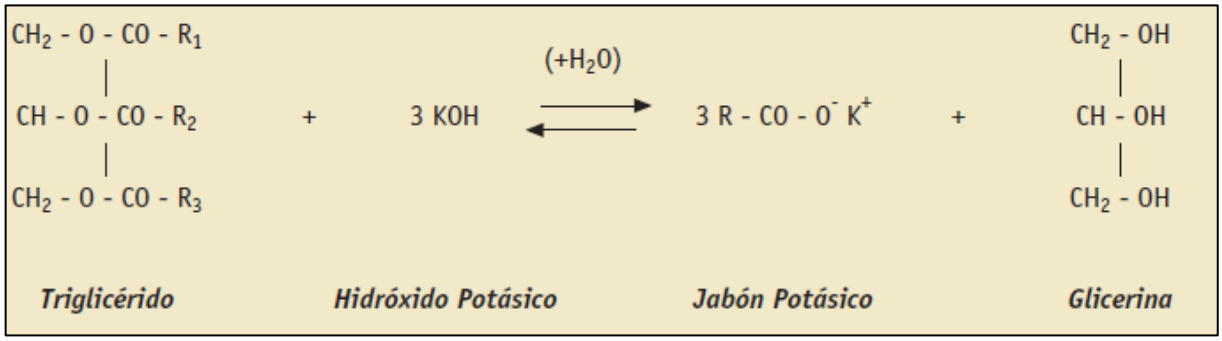


Figura 5. Reacció de saponificació.

També és necessari que hi hagi pocs àcids grassos lliures, ja que poden neutralitzar-se amb el catalitzador i formar sabons. La reacció de neutralització d'un àcid gras es mostra a la Figura 6.

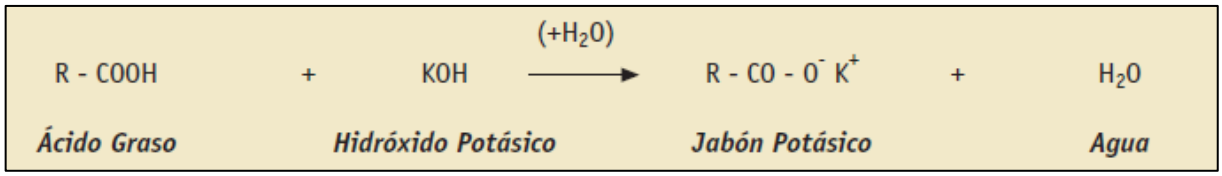


Figura 6. Reacció de neutralització d'un àcid gras.

2.6. Catalitzadors

Com s'ha comentat, s'acostumen a utilitzar catalitzadors en la reacció de transesterificació. Els catalitzadors poden ser àcids homogenis (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, RSO_3), àcids heterogenis (Zeolites, Resines Sulfòniques, SO_4/ZrO_2, WO_3/ZrO_2), bàsics heterogenis (MgO, CaO, Na/NaOH/Al_2O_3), bàsics homogenis (KOH, NaOH) o enzimàtics (Lipases: Candida, Penicillium, Pseudomonas).

Els més utilitzats a escala industrial són els homogenis bàsics, ja que actuen més ràpid i permeten operar en condicions moderades de pressió i temperatura.

La Figura 7 mostra els avantatges i inconvenients dels diferents tipus de catalitzadors.

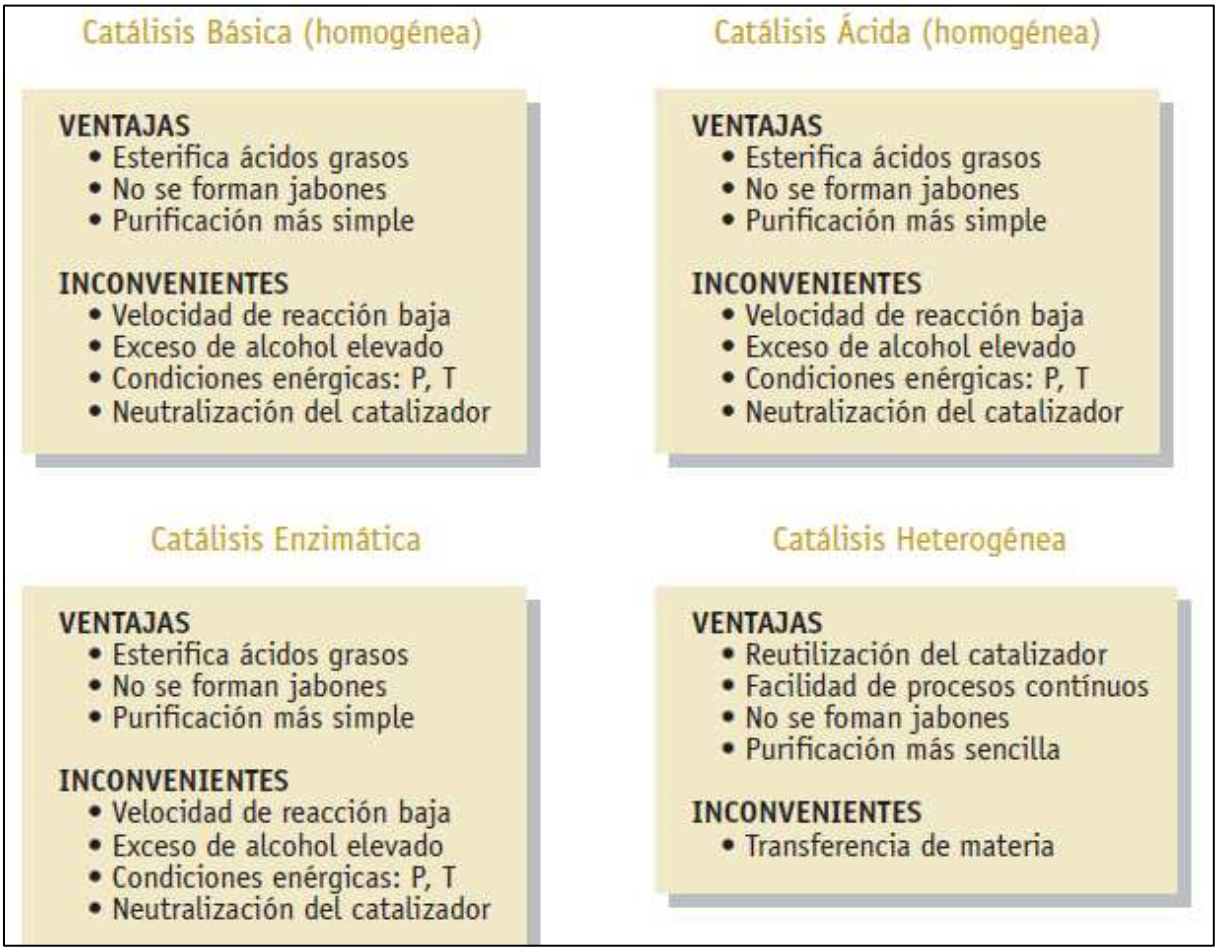


Figura 7. Avantatges i inconvenients dels diferents tipus de catalitzadors.

2.7. Factors que afecten la reacció de transesterificació

Hi ha diversos factors que cal tenir en compte en la reacció de transesterificació, ja que poden significar la diferència entre que el procés sigui viable o no. A continuació s'enumeren i se'n fa un petit comentari:

1. Acidesa. La quantitat d'àcids grassos lliures presents ha de ser inferior al 3%.
2. Humitat. La presència d'humitat propicia la saponificació, disminuint el rendiment de la reacció.
3. Tipus de catalitzador i concentració. Segons les condicions d'acidesa i humitat de la matèria prima, pot ser necessari substituir els catalitzadors habituals (bàsics) per altres d'àcids.
4. Relació molar alcohol/oli i tipus d'alcohol. La relació estequiomètrica indica que tres mols d'alcohol i un mol de triacilglicèrid produeixen i mol de glicerol i tres mols d'èsters. Com que la reacció és d'equilibri, cal afegir un excés d'alcohol per desplaçar-la cap als productes. Per obtenir la màxima conversió cal una relació 6:1.
5. Temps i temperatura de reacció. La conversió augmenta amb el temps de reacció i amb la temperatura.

CAPÍTOL 3: LEGISLACIÓ

Per a dur a terme el projecte cal tenir en compte la legislació en relació al biodièsel, tant la que en marca les especificacions fisicoquímiques com la que en promou l'ús, i en relació a les necessitats constructives i d'operació de la planta de producció. En aquest capítol s'enumeren les normes, estatals o comunitàries, que caldrà observar en la realització del projecte.

3.1. Legislació relacionada amb el biodièsel

- ***REAL DECRETO 61/2006****, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes.* Aquest Reial Decret dicta les especificacions que han de complir els combustibles, i diu que el biodièsel ha de complir el que diu la norma EN 14214. La Figura 8 mostra una taula amb les especificacions recollides a la citada norma i els corresponents mètodes d'assaig.

- *DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*. Insta als estats membres de la UE a promoure l'us de fonts d'energia renovables i marca una quota mínima d'energia procedent d'energies renovables per a cada país, a assolir el 2020. Per a Espanya marca un 20%

- *DIRECTIVA 2009/30/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009 por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, se modifica la Directiva 1999/32/CE del Consejo en relación con las especificaciones del combustible utilizado por los buques de navegación interior y se deroga la Directiva 93/12/CEE.* Indica les especificacions medioambientals dels combustibles.

Propiedad	Unidad	Límites Mínimo	Límites Máximo	Método de ensayo
Contenido en éster [a]	% (m/m)	96,5 [b]		EN 14103
Densidad a 15°C [c]	kg/m²	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C [d]	mm²/g	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	prEN ISO 3679 [e]
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Resíduo de carbón (en 10% de residuo destilado) [f]	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano [g]		51,0		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total [h]	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	Horas	6,0	-	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g		120	EN 14111
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)		12,0	EN 14103
Ésteres de metilo poli-insaturados [i] (> = a 4 dobles enlaces)	% (m/m)		1	
Contenido de metanol	% (m/m)		0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéidos	% (m/m)		0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos [j]	% (m/m)		0,20	EN 14105
Glicerol libre [j]	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K) [k]	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Metales del grupo II (Ca+Mg) [l]	mg/kg		5,0	prEN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg		10,0	EN 14107

Figura 8. Especificacions del biodièsel en la norma EN 14214

3.2. Legislació aplicable a la planta

- *Real Decreto 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE-APQ-1, MIE-APQ-2, MIE-APQ-3, MIE-APQ-4, MIE-APQ-5, MIE-APQ-6 y MIE-APQ-7*. Regula l'emmagatzematge de productes químics.

- *Real Decreto 2177/1996, de 4 de octubre, por el que se aprueba la Norma Básica de la Edificación "NBE-CPI/96: Condiciones de protección contra incendios en los edificios".*
- *Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación.*
- *Ley 31/1995 de 8 de noviembre, de Prevención de Riesgos Laborales.*

CAPÍTOL 4: UBICACIÓ

L'emplaçament de la planta (provisional) és al polígon industrial Mecanova, a Lleida (Segrià). La parcel·la té unes mides de 101x77 m, formant una superfície de 7 777 m^2.

Els seus límits són:

– Nord: limita amb una parcel·la.

– Sud: limita amb la carretera N-240a.

– Est: limita amb el carrer d'Antoni Guix i Ribelles.

– Oest: limita amb una parcel·la.

A les Figures 9 i 10 es mostren la ubicació de la parcel·la i una vista per satèl·lit.

La parcel·la es troba prop del barri dels Magraners, i a menys de 5 quilòmetres dels principals eixos viaris de la província.

Figura 9. Ubicació de la parcel·la

Figura 10. Vista per satèl·lit de la parcel·la.

CAPÍTOL 5: PRODUCCIÓ DE BIODIÈSEL

5.1. Processos de producció

En aquest capítol es descriuen els diferents processos per a la producció de biodièsel. Tots inclouen un reactor de transesterificació, però la resta d'opcions d'operació poden variar. L'elecció de la tecnologia serà funció de la capacitat desitjada de producció, alimentació, qualitat i recuperació de l'alcohol i del catalitzador.

En general, plantes de menor capacitat i diferent qualitat a l'alimentació solen utilitzar processos Batch (discontinus), i les plantes de major capacitat de producció operen amb processos continus.

5.1.1. Procés discontinu

És el mètode més simple per a la producció de biodièsel on s'han reportat ràtios 4:1 (alcohol:triglicèrid). Es tracta de reactors amb agitació, on el reactor pot estar segellat o equipat amb un condensador de reflux. Les condicions d'operació més habituals són a temperatures de 65ºC, encara que també s'han publicat rangs de temperatures des de 25ºC a 85ºC.

El catalitzador més comú és el NaOH, encara que també s'utilitza el KOH, en rangs del 0,3% al 1,5% (depenent de què el catalitzador utilitzat sigui KOH o NaOH). És necessària una agitació ràpida per a una correcta mescla de l'oli, el catalitzador i l'alcohol al reactor. Cap al final de la reacció, l'agitació ha de ser menor per a permetre al glicerol separar-se de la fase ester. S'han publicat resultats de conversions d'entre el 85% i el 94%. A la transesterificació, tal com es comentà anteriorment, quan s'utilitzen catalitzadors àcids es requereix temperatures elevades i temps llargs de reacció.

Algunes plantes en operació utilitzen reaccions en dues etapes, amb l'eliminació del glicerol entre elles, per a augmentar el rendiment final fins a percentatges superiors al 95%. Temperatures majors i ràtios superiors alcohol:oli poden augmentar el rendiment de la reacció. El temps de reacció acostuma a ser

d'entre 20 minuts i una hora. A la Figura 11 es reprodueix un diagrama de blocs d'un procés de transesterificació en discontinu.

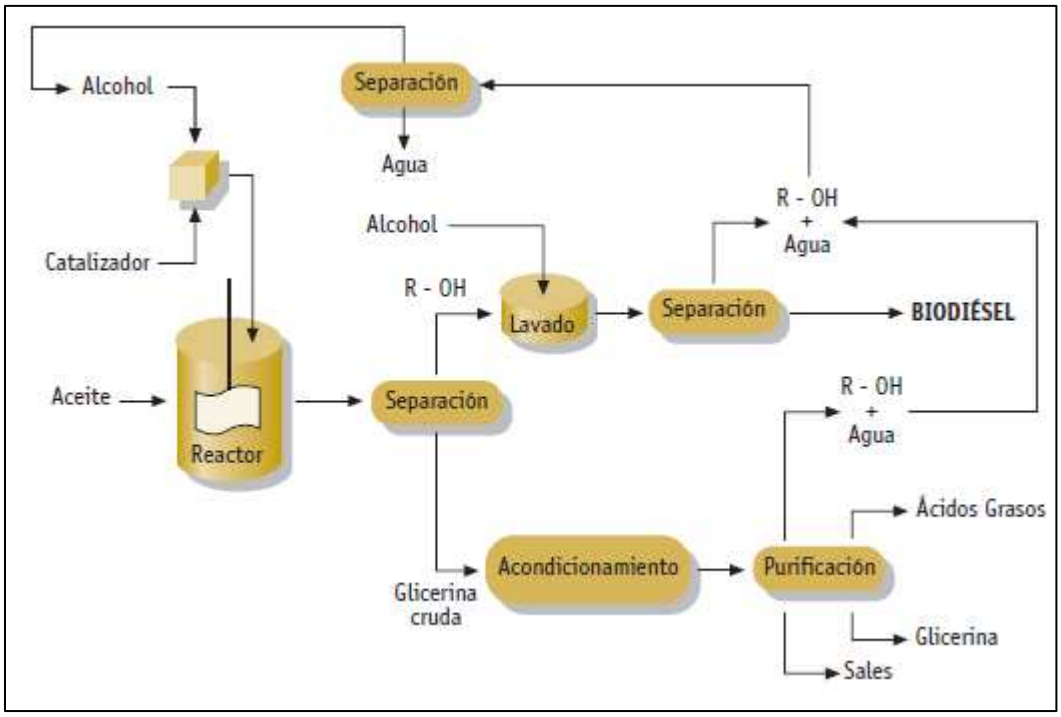


Figura 11. Procés de transesterificació en discontinu.

5.1.2. Procés continu

Una variació del procés discontinu és la utilització de reactors continus de tanc agitat (RCTA). El volum d'aquest tipus de reactor pot variar permetre majors temps de residència i aconseguir augmentar el rendiment de la reacció. Així, després de la decantació de glicerol al decantador, la reacció en un segon RCTA és molt més ràpida, amb un percentatge del 98% de producte de reacció.

Un element essencial en el disseny dels reactors RCTA és assegurar-se de què la mescla es realitza convenientment per a que la composició al reactor sigui pràcticament constant. Això té l'efecte d'augmentar la dispersió del glicerol a la fase ester.

El resultat és que el temps requerit per a la separació de fases s'incrementa. Existeixen diversos processos que utilitzen la mescla intensa per afavorir la reacció d'esterificació. El reactor que s'utilitza en aquest cas és de tipus tubular. La mescla de reacció es mou longitudinalment per aquest tipus de reactors, amb poca mescla en la direcció axial. Aquest tipus de reactor de flux de pistó, *Plug Flow Reactor (PFR)*, es comporta com si fossin petits reactors RCTA en sèrie.

El resultat és un sistema en continu que requereix temps de residència menors (de l'ordre de 6 a 10 minuts) –amb el consegüent estalvi, al ser els reactors menors per a la realització de la reacció. Aquest tipus de reactor pot operar a elevada temperatura i pressió per a augmentar el percentatge de conversió.

A la Figura 12 es presenta un diagrama de blocs d'un procés de transesterificació per mitjà de reactors de flux de pistó. En aquest procés, s'introdueixen els triglicèrids amb l'alcohol i el catalitzador i se sotmet a diferents operacions (s'utilitzen dos reactors) per a donar lloc a l'ester i la glicerina.

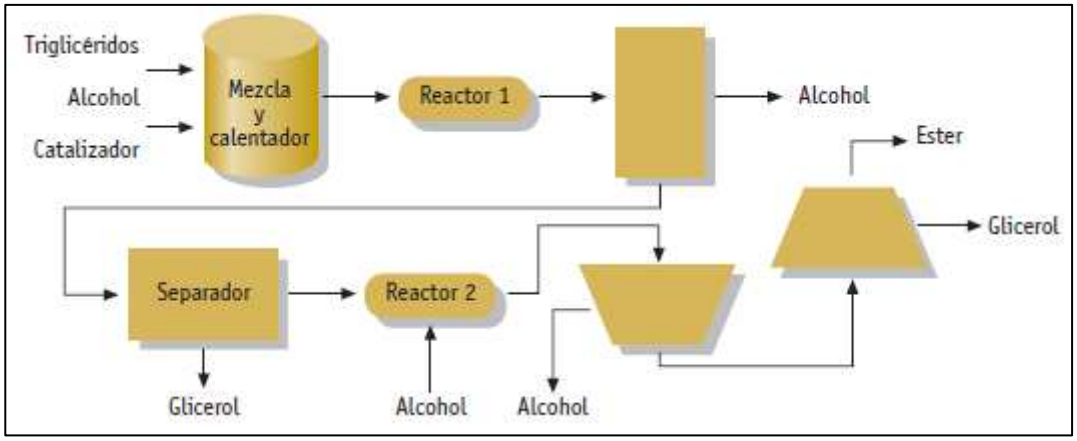


Figura 12. Procés de producció de biodièsel mitjançant reactors amb flux de pistó.

5.1.3. Procés d'esterificació

El més comú consisteix en l'escalfament d'una mescla de l'alcohol i de l'àcid corresponent -als processos d'esterificació se solen utilitzar catalitzadors àcids amb àcid sulfúric, utilitzant el reactiu més econòmic en excés per a augmentar el rendiment i desplaçar l'equilibri cap a la dreta (esterificació de Fischer).

L'àcid sulfúric serveix en aquest cas tant de catalitzador com de substància higroscòpica que absorbeix l'aigua formada a la reacció. A vegades és substituït per àcid fosfòric concentrat.

A la pràctica aquest procediment té diversos inconvenients. L'alcohol pot sofrir reaccions d'eliminació formant olefines, d'esterificació amb el propi àcid sulfúric o de formació de l'èter i l'àcid orgànic pot sofrir descarboxilació. A la Figura 13 s'observa el diagrama d'una planta amb procés d'esterificació.

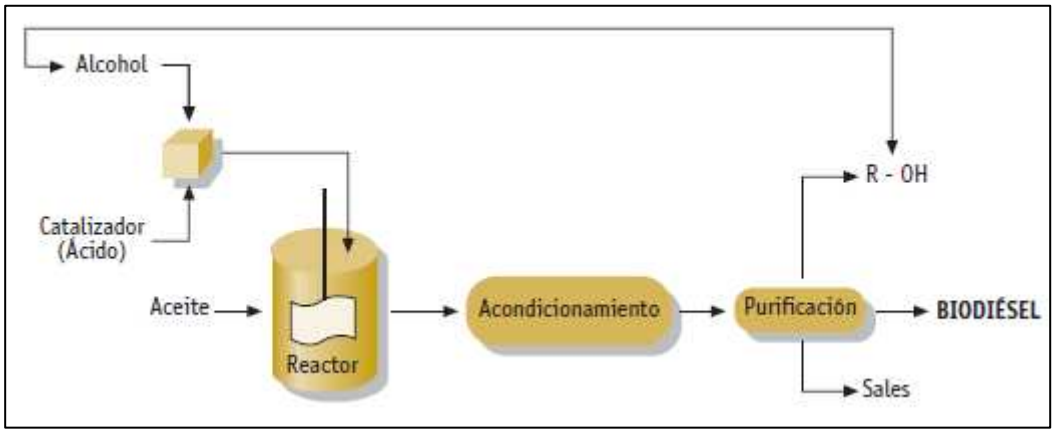


Figura 13. Procés d'esterificació.

5.1.4. Procés combinat esterificació – transesterificació

Aquest procés refina els àcids grassos a part del sistema d'alimentació o mitjançant un tractament diferenciat a la unitat d'esterificació. S'afegeixen els

catalitzadors càustics i el producte de reacció se separa per centrifugació (procés anomenat *Caustic Stripping*).

Els olis refinats són assecats i enviats a la unitat de transesterificació per a un procés posterior. D'aquesta manera, els àcids grassos poden ser transformats en esters metílics per mitjà d'un procés àcid d'esterificació.

Els processos de catàlisi àcida poden ser usats per a l'esterificació directa dels àcids grassos lliures (Free Fatty Acids). Una alternativa a això seria utilitzar un catalitzador bàsic per a formar deliberadament sabó al FFA. El sabó es recupera, l'oli s'asseca i posteriorment s'utilitza en un sistema convencional amb catalitzadors bàsics. A la Figura 14 es mostra un esquema del procés.

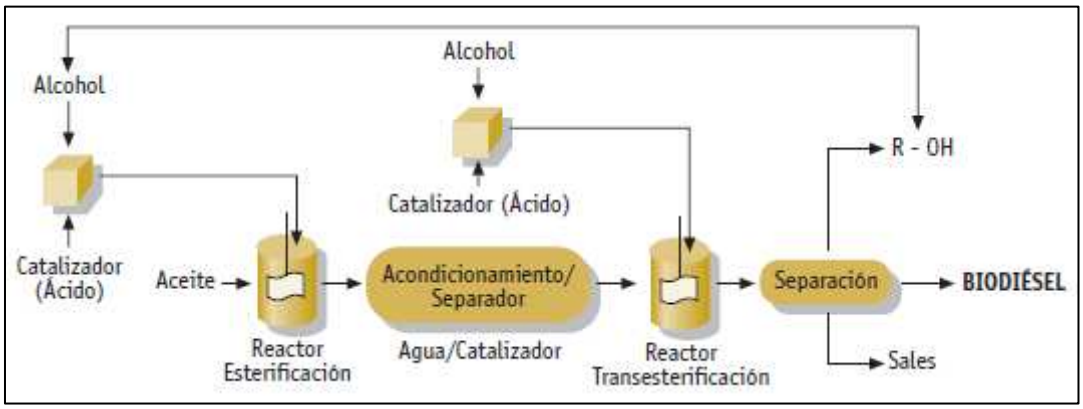


Figura 14. Procés de producció de biodièsel per esterificació/transesterificació, catàlisi àcida.

5.1.5. Procés en condicions supercrítiques

Quan un fluid o gas és sotmès a temperatures i pressions que sobrepassen el seu punt crític, apareixen una sèrie de propietats inusuals. Desapareix la diferència entre la fase líquida i vapor, existint només una fase fluida. A més, els dissolvents que contenen grups OH, com l'aigua o alcohols primaris, prenen les propietats de superàcids.

Un exemple de sistema sense catalitzadors és el que utilitza un elevat ràtio d'alcohol:oli (42:1). Sota condicions supercrítiques (350 a 400ºC i P>80 atm) la reacció es completa en 4 minuts. Els costos d'instal·lació i d'operació són més alts i l'energia consumida major, pel que, encara que els resultats per mitjà aquest procés són molt interessants, dimensionar d'aquestes instal·lacions a nivell industrial pot ser difícil. A la Figura 15 es representa un esquema del procés supercrític.

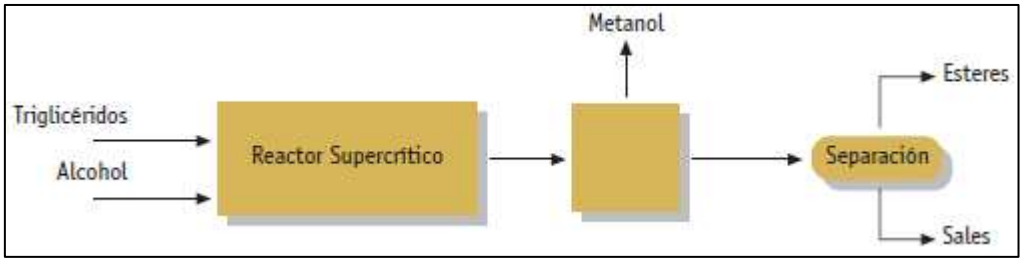


Figura 15. Procés supercrític.

CAPÍTOL 6: DIAGRAMA DE FLUX

En aquest capítol s'enumeren els elements que componen els subsistemes que componen un dels processos de producció del biodièsel, i les seves condicions d'operació. Aquest procés pot variar al PFC2.

6.1. Descripció dels processos

6.1.1. Recepció i emmagatzematge de matèries primes

Sistema de pesatge per a camions.

Tancs de recepció de l'oli.

Tancs d'emmagatzematge de metanol.

Magatzem de productes químics per a l'àcid sulfúric i l'hidròxid potàssic.

6.1.2. Reacció de transesterificació

Un reactor de transesterificació.

Un tanc d'emmagatzematge de metanol.

Un tanc d'emmagatzematge de catalitzador (KOH).

Sistema mesclador del metanol i el catalitzador.

Condicions d'operació: 55 ºC, pressió atmosfèrica, agitació de 900 r.p.m.

6.1.3. Separació de la mescla de reacció

Sistema de separació de productes de reacció: decantador. Temperatura ambient i pressió atmosfèrica.

6.1.4. Tractament del biodièsel produït

Rentat amb aigua i separació per decantació.

Addició d'additius per complir les especificacions tècniques.

Finalment s'asseca i es filtra, a 120 ºC.

6.1.5. Tractament de la fase aquosa del decantador 1

Aquesta fase conté glicerina, àcids grassos lliures saponificats, metanol i catalitzador.

Primer es neutralitza el catalitzador i s'inverteix la reacció de saponificació afegint-hi àcid sulfúric. Es forma sulfat de potàssic, que precipita i se separa per decantació.

Amb una destil·lació flash es separa el metanol de la glicerina i els àcids grassos els quals posteriorment es separen aprofitant la diferència de densitats (decantació o centrifugació).

6.1.6. Recuperació del metanol

Les aigües de rentat del biodièsel (riques en metanol) es neutralitzen i s'envien a un destil·lador juntament amb el metanol de l'apartat anterior, on es purifica. Posteriorment es recircula cap al tanc on es mescla amb el catalitzador.

Les etapes on no s'especifiquen condicions d'operació estan en condicions ambientals.

6.2. Diagrama de flux

A la Figura 16 es mostra el diagrama de flux del procés. S'han obviat els sistemes auxiliars (bombes, bescanviadors de calor), en els que s'aprofundirà en el PFC2.

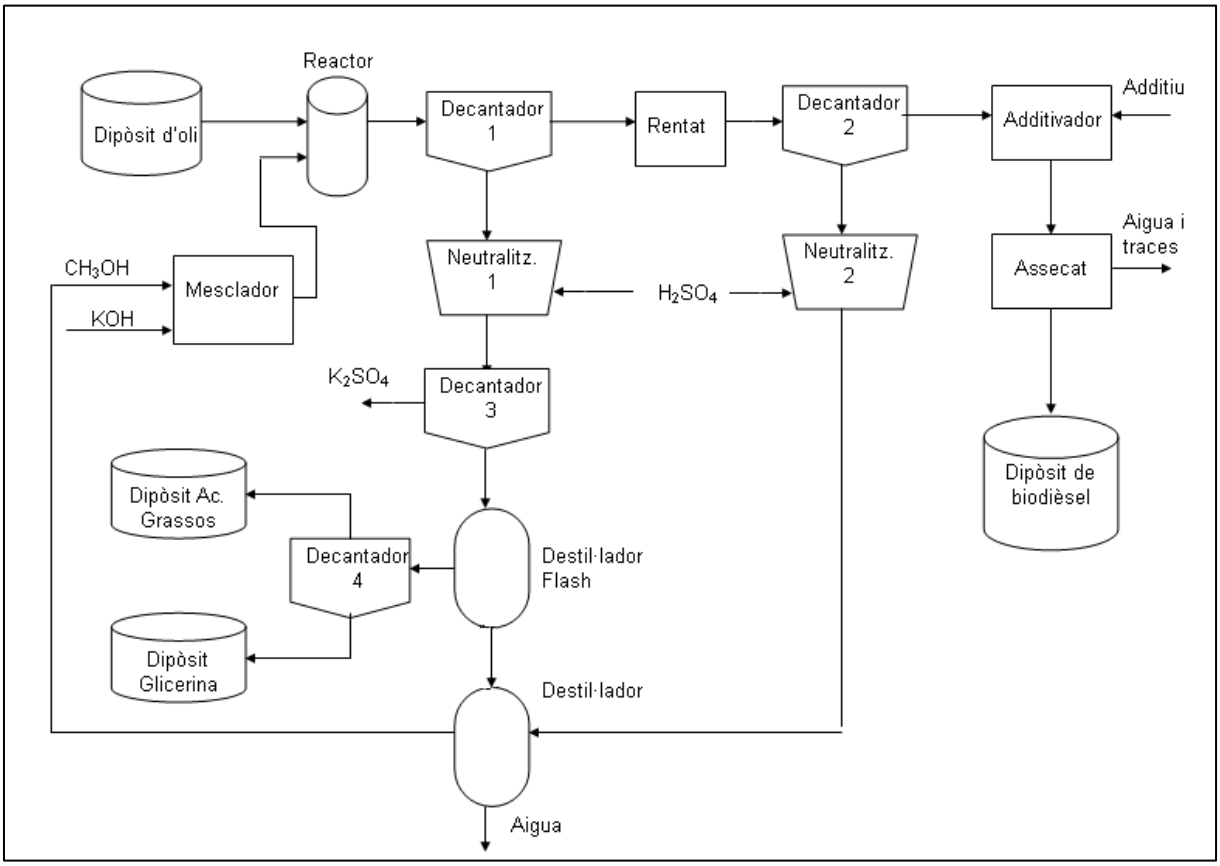


Figura 16. Diagrama de flux del procés.

CAPÍTOL 7: DIAGRAMA DE GANTT

Operació		Hores
A	Recerca d'informació	45
B	Noves possibilitats	30
C	Completar apartats del PFC-1	40
D	Redactar nous apartats	30
E	Legislació	20
F	Anàlisi i elecció procés productiu	30
G	Magatzem productes químics	30
H	Altres normatives seguretat	25
I	Realitzar càlculs	30
J	Diagrama de flux	20
K	Plànols	50
L	Avaluació d'impacte ambiental	40
M	Aplicacions biodièsel	15
N	Pressupost	30
O	Conclusions	20
P	Bibliografia	5
Q	Revisió - Correcció	20
R	Preparació defensa	30
	Total	510

Setmanes / Operacions	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
A															
B															
C															
D															
E															
F															
G															
H															
I															
J															
K															
L															
M															
N															
O															
P															
Q															
R															

CAPÍTOL 8: BIBLIOGRAFIA

8.1. Referències bibliogràfiques

García Camús, Juan Manuel i García Laborda, José Ángel, *Biocarburantes líquidos: biodiésel i bioetanol.* Impreso por Elecé Indústria Gràfica para la Dirección general de universidades e Investigación. http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt4_biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf

European Biodiesel Board, http://www.ebb-eu.org/legislation.php

Nattional Biodiesel Board, http://www.biodiesel.org/

BioDieselSpain, http://www.biodieselspain.com/

Comissió Europea. Energia,

http://ec.europa.eu/energy/renewables/biofuels/biofuels_en.htm

8.2. Bibliografía de Consulta

Ashok Pandey, Ed. *Hand-book of plant based biofuels* .Boca Raton: CRC Press, 2009.

Knothe, Gerhard i Jon Van Gerpen, *The biodiesel handbook.* Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

CAPÍTOL 9: ANNEXOS

9.1. Annex 1.

Extracte de la directiva europea 28/2009 que marca el percentatge d'energies renovables que s'han de consumir el 2020 a cada país de la Unió.

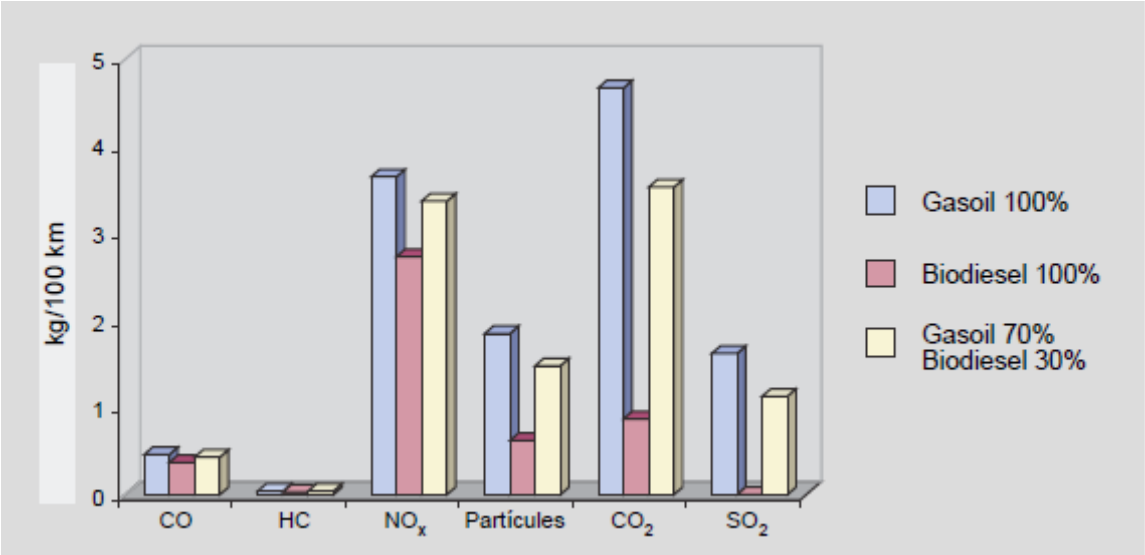
Objetivos globales nacionales en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final en 2020 (1)

A. *Objetivos globales nacionales*

	Cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2005 (S_{2005})	Objetivo para la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2020 (S_{2020})
Bélgica	2,2 %	13 %
Bulgaria	9,4 %	16 %
República Checa	6,1 %	13 %
Dinamarca	17,0 %	30 %
Alemania	5,8 %	18 %
Estonia	18,0 %	25 %
Irlanda	3,1 %	16 %
Grecia	6,9 %	18 %
España	8,7 %	20 %
Francia	10,3 %	23 %
Italia	5,2 %	17 %
Chipre	2,9 %	13 %
Letonia	32,6 %	40 %
Lituania	15,0 %	23 %
Luxemburgo	0,9 %	11 %
Hungría	4,3 %	13 %
Malta	0,0 %	10 %
Países Bajos	2,4 %	14 %
Austria	23,3 %	34 %
Polonia	7,2 %	15 %
Portugal	20,5 %	31 %
Rumanía	17,8 %	24 %
Eslovenia	16,0 %	25 %
Eslovaquia	6,7 %	14 %
Finlandia	28,5 %	38 %
Suecia	39,8 %	49 %
Reino Unido	1,3 %	15 %

9.2. Annex 2

Comparació entre els nivells d'emissió del biodièsel i el gasoil.



9.3. Annex 3

Plantes de biodièsel i bioetanol en funcionament a Espanya i ubicació.

Nombre	Localidad	Provincia	Prod. (Tn)
Albabio	Níjar	Almeria	6.000
Bercam	Los Yébenes	Toledo	6.000
Bgal Carburantes de Galicia	Begonte	Lugo	35.000
Biocarburantes Almadén (Grupo Activos)	Almadén	Ciudad Real	32.000
Biocarburantes CLM (Natura)	Ocaña	Toledo	105.000
Biocarburantes de Castilla (Biocast)	Valdescorriel	Zamora	20.000
Biocarburos del Almanzora (Biocarsa)	Cuevas del Almanzora	Almeria	6.000
Biocemsa	Elda	Alicante	20.000
Biocom Energía	Algemesí	Valencia	110.000
Biocom Pisuerga	Castrojeriz	Burgos	8.000
Biocombustibles de Ziérbana (BZ)	Zierbena	Vizcaya	200.000
Biodiesel Andalucía 2004 (BIDA)	Fuentes de Andalucía	Sevilla	36.000
Biodiesel Caparroso EHN (Acciona Energía)	Caparroso	Navarra	70.000
Biodiesel Castilla La Mancha (Biodiésel CLM)	Santa Olalla	Toledo	45.000
Biodiésel de Aragón (Bioarag)	Altorricón	Huesca	50.000
Biodiesel De Los Arcos (Solartia)	Los Arcos	Navarra	35.000
Bioenergética Extremeña (Bionex)	Valdetorres	Badajoz	250.000
Bionet Europa	Reus	Tarragona	50.000
Bionor Transformación	Berantevilla	Alava	30.000
Bionorte	San Martín del Rey Aurelio	Asturias	4.000
BioTeruel	Albalate del Arzobispo	Teruel	10.000
Combunet	Monzón	Huesca	50.000

Combustibles Ecológicos Biotel	Barajas de Melo	Cuenca	72.000
Ecoproma Montalbo	Montalbo	Cuenca	50.000
Egal Biodiesel	Cerceda	A Coruña	40.000
Entabán Biocombustibles del Guadalquivir	Sevilla	Sevilla	50.000
Grupo Ecológico Natural (GEN)	Llucmajor	Baleares	33.000
Hispaenergy del Cerrato	Quintana del Puente	Palencia	30.000
Infinita Renovables Castellón	Castellón	Castellón	300.000
Linares Biodiesel Technologies	Linares	Jaen	100.000
Recyoil (Antes Idae)	Alcalá de Henares	Madrid	15.000
Saras Energía	Valle de Escombreras	Murcia	200.000
Seneca Green Catalyst	Córdoba	Cordoba	1.300
Stocks del Vallés BDP	Barcelona	Barcelona	31.000
Transportes Ceferino Martinez	Vilafant	Girona	5.000
UTE Isolux Infinita Renovables Corsan Covian	Fuentes de Andalucía	Sevilla	150.000
Total			2,255,000