

1er Foro Técnico de Cultivos Alternativos: Generación de Materias Primas con Fines Energéticos

Buenos Aires - 10-11 de Octubre de 2006

I N C A P E

FIQ-UNL

CONICET

BIODIESEL: IMPACTO DEL TIPO DE MATERIA PRIMA EN EL PROCESO DE PRODUCCION Y CALIDAD DEL PRODUCTO

Carlos Querini



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



Las materias primas y el biodiesel

Las materias primas y las especificaciones del biodiesel

| | Austria | Alemania | Italia | Francia | Europea | USA | Argentina |
|------------------------------------|----------------|-----------------|---------------|---------------------|----------------|----------------|------------------|
| Norma | ONORM C1191 | DIN V 51606 | CUNA | Journal Officiel | EN 14214 | ASTM D-6751 | IRAM 6515 |
| Fecha | Enero/96 | Sept 97 | Abril/93 | Sep 97 | 2003 | Dic./01 | Oct/01 |
| Densidad 15°C g/cm ³ | 0.85-0.89 | 0.875-0.9 | 0.86-0.90 | - | 0.86-0.90 | - | 0.86-0.9 |
| 20°C | - | - | - | - | | | |
| Viscosidad 20°C cSt | - | - | - | - | | | |
| 40°C | 3.5-5.0 | 3.5-5.0 | 3.5-5.0 | - | 3.5-5.0 | 1.9-6.0 | 3.5-5.0 |
| Punto Ignición °C | ≥ 100 | ≥ 100 | ≥ 100 | - | ≥ 120 | ≥ 100 | |
| POFF verano °C | ≤ 0 | ≤ 0 | ≤ 0 | - | | - | +5 |
| invierno | ≤ -15 | ≤ -20 | ≤ -15 | - | | - | -20 |

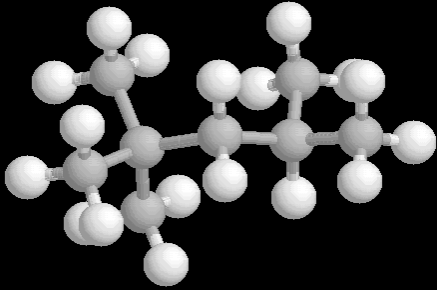
Austria Alemania Italia Francia Europea USA Argentina

| | | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------|---------|----------|
| Azufre total %P | ≤ 0.02 | ≤ 0.01 | ≤ 0.01 | - | 10 mg/kg | ≤ 0.05 | 10 mg/kg |
| CC 100% %P | ≤ 0.05 | - | - | - | | ≤ 0.05 | |
| 10% res. dest | - | ≤ 0.3 | ≤ 0.5 | - | ≤ 0.3 | | ≤ 0.3 |
| Ceniza sulfatad %P | ≤ 0.02 | ≤ 0.03 | - | - | ≤ 0.02 | ≤ 0.02 | ≤ 0.02 |
| Cenizas %P | - | ≤ 0.01 | - | - | | - | |
| Agua mg/Kg | - (2) | ≤ 300 | ≤ 700 | ≤ 200 | ≤ 500 | ≤ 0.05% | ≤ 500 |
| Impureza total mg/Kg | (3) | ≤ 20 | - | - | ≤ 24 | - | ≤ 24 |
| Corrosión Cu 3h/50°C | - | 1 | - | - | 1 | < N° 3 | 1 |
| Número Cetano | ≥ 48 | ≥ 49 | - | ≥ 49 | ≥ 51 | ≥ 40 | ≥ 50 |
| N° Neutralización Mg KOH/g | ≤ 0.80 | ≤ 0.50 | ≤ 0.50 | ≤ 1 | ≤ 0.50 | ≤ 0.80 | ≤ 0.50 |
| Estabilidad Oxidac 110°C hrs | - | - | - | - | 6 | | 6 |
| Metanol %P | ≤ 0.20 | ≤ 0.30 | ≤ 0.20 | ≤ 0.10 | ≤ 0.20 | - | ≤ 0.20 |
| N° Saponificación Mg KOH/g | - | - | ≥ 170 | - | | | |

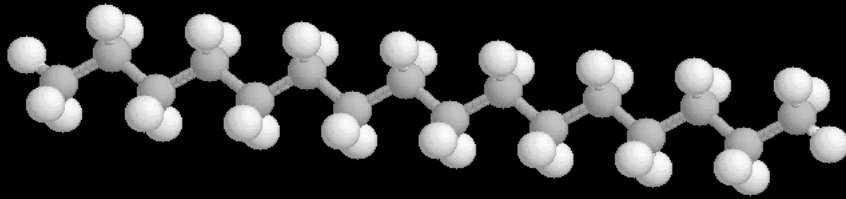
Austria Alemania Italia Francia Europea USA Argentina

| | | | | | | | |
|-------------------------|----------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|------------|
| Contenido Esteres %P | - | - | ≥ 98 | ≥ 96.5 | ≥ 96.5 (8) | - | ≥ 96.5 (8) |
| Triglicérido %P | - | ≤ 0.1 | ≤ 0.1 | - | ≤ 0.2 | - | ≤ 0.2 |
| Diglicérido %P | - | ≤ 0.1 | ≤ 0.2 | - | ≤ 0.2 | - | ≤ 0.2 |
| Monoglicérido %P | - | ≤ 0.8 | ≤ 0.8 | ≤ 0.8 | ≤ 0.8 | - | ≤ 0.8 |
| Glicerina combinada %P | - | - | - | - | | | |
| Glicerina libre %P | ≤ 0.02 | ≤ 0.02 | ≤ 0.05 | - | ≤ 0.02 | ≤ 0.02 | ≤ 0.02 |
| Glicerina Total %P | ≤ 0.24 | ≤ 0.25 | - | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 | ≤ 0.24 | ≤ 0.25 |
| Número Iodo | ≤ 120(4) | ≤ 115 | - | ≤ 115 | ≤ 120 | - | ≤ 130 |
| Fósforo mg/Kg | ≤ 20 | ≤ 10 | ≤ 10 | ≤ 10 | ≤ 10 | - | ≤ 10 |
| Metales alcalinos mg/Kg | - | < 5 | - | ≤ 5 | ≤ 5 (Na+K) ≤5(Ca+Mg) | | ≤ 5(Na+K) |

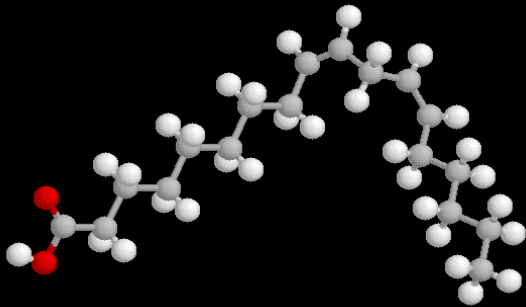
Estructura y propiedades de combustibles



**Isooctano: ramificado, cadena corta:
ALTO OCTANO**



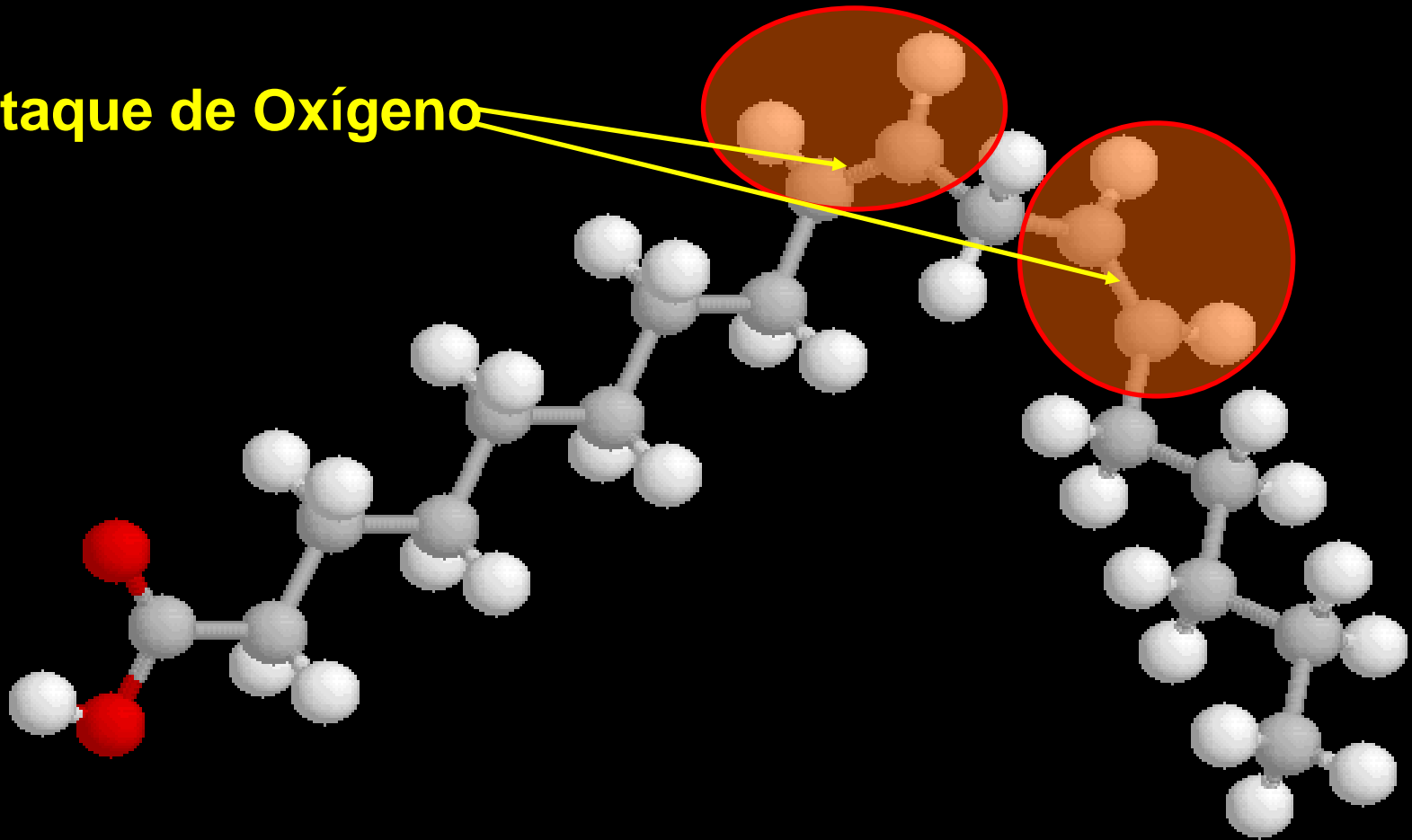
**Cetano: lineal, saturado, cadena
alta: ALTO CETANOS**



Ac. Linoleico: lineal, cadena larga.....

Estructura y propiedades

Ataque de Oxígeno



COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS

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

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

COMPOSICION EN ACIDOS GRASOS

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

Sebo Vacuno

2% C15:0 C17:0

2% C14:1 C17:1

3

24

19

4

43

3

1

Cerdo

2

26

14

3

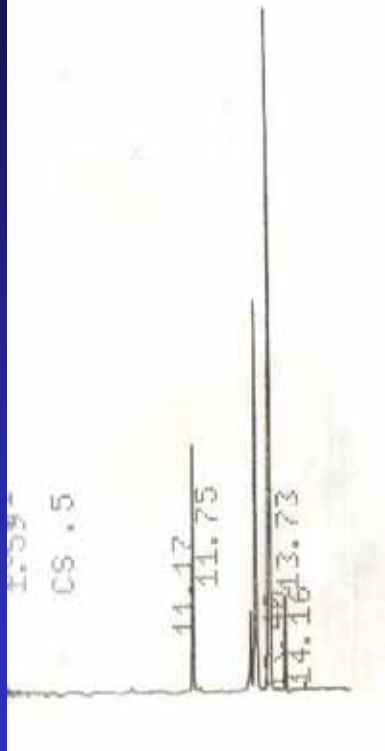
44

1

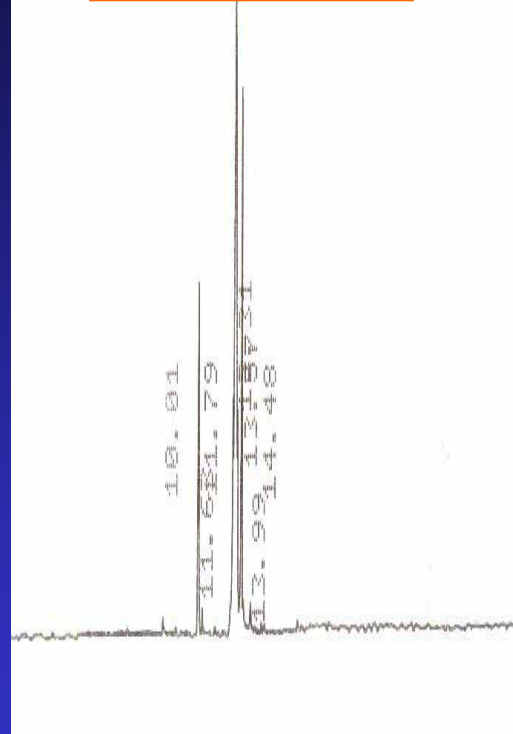
10

Identificación componentes del biodiesel

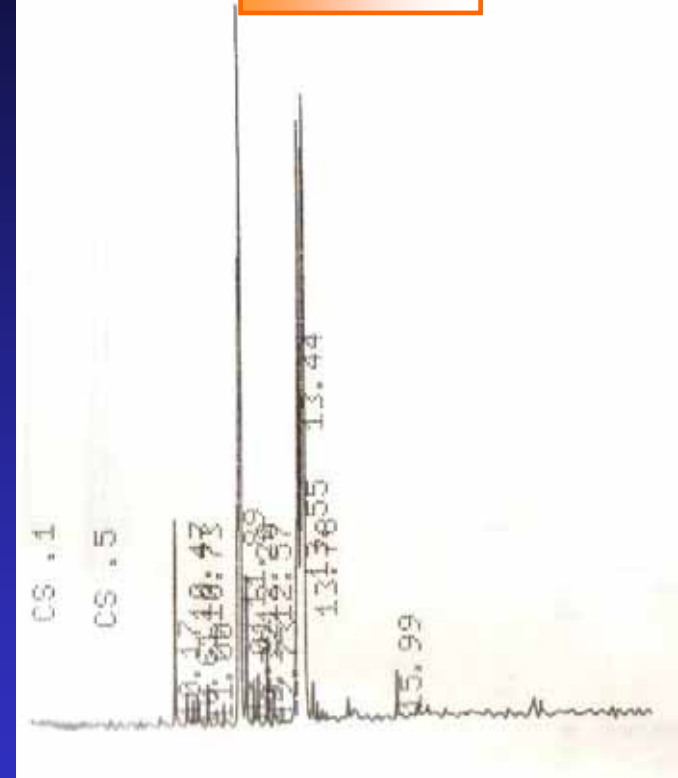
SOJA



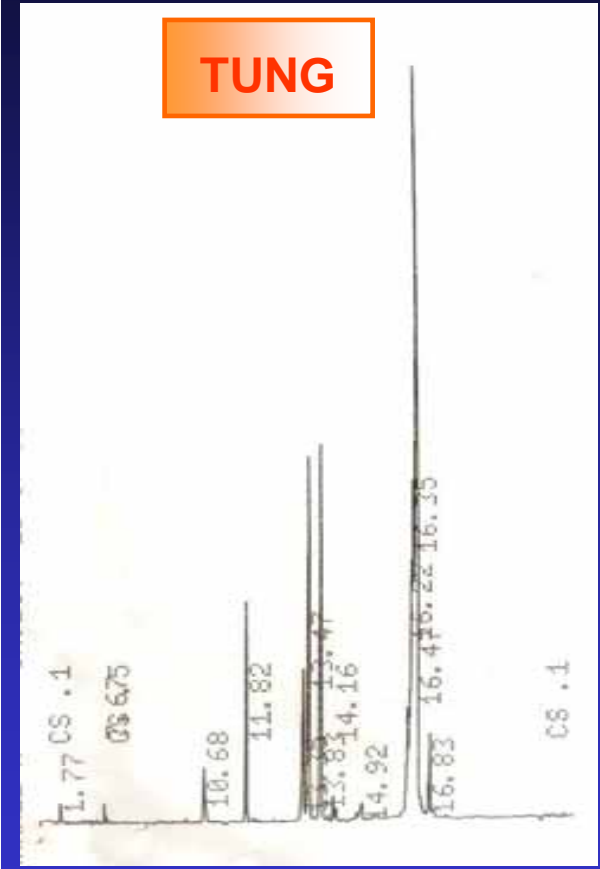
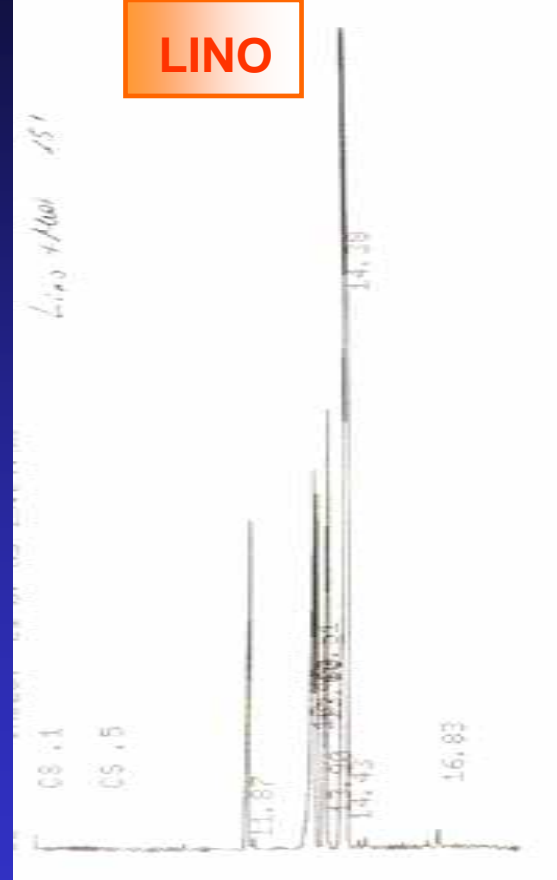
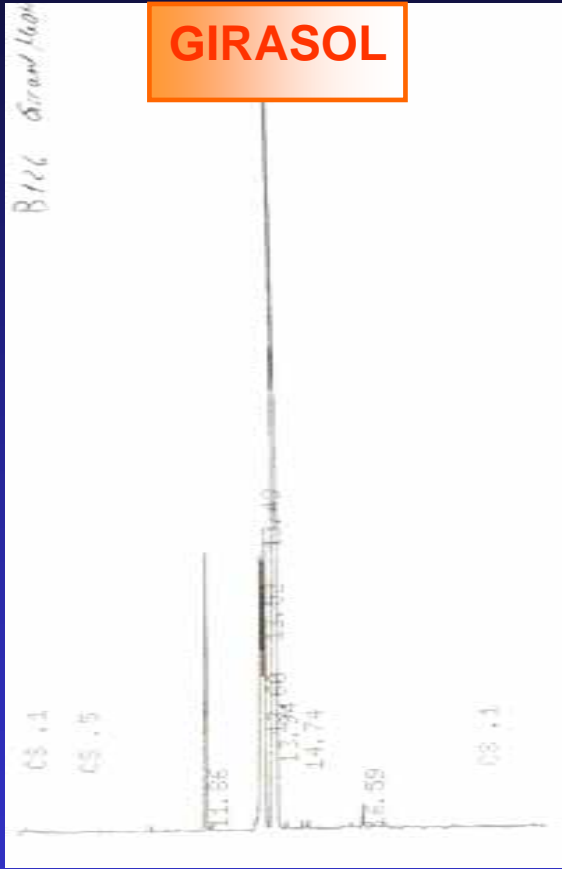
SOJA
hidrogenado



HUESO

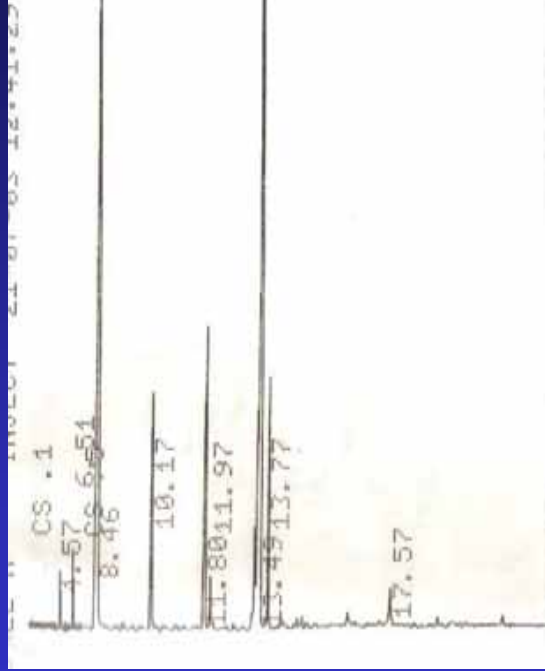


Identificación componentes del biodiesel

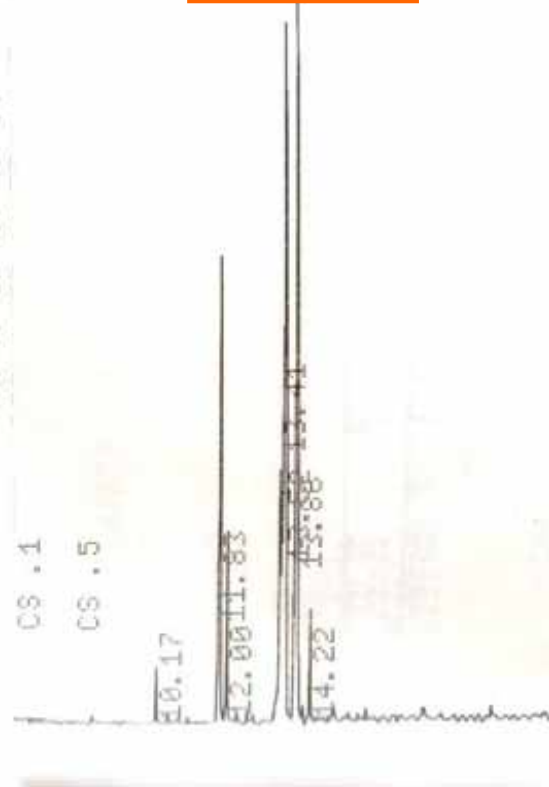


Identificación componentes del biodiesel

COCO

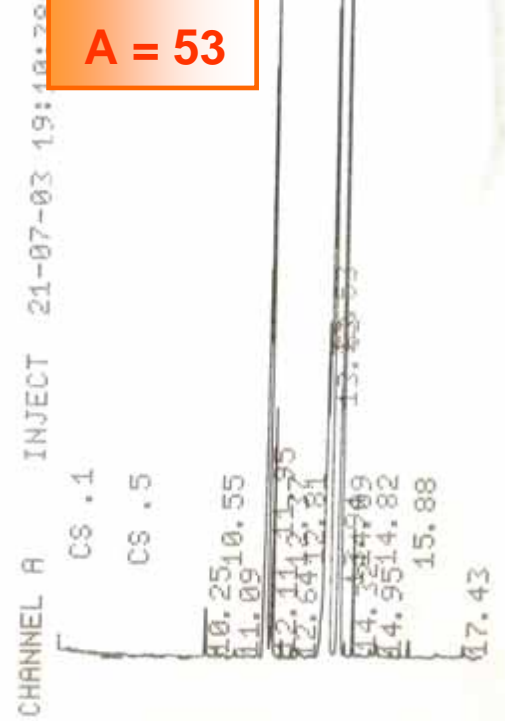


POLLO



GRASA

A = 53



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

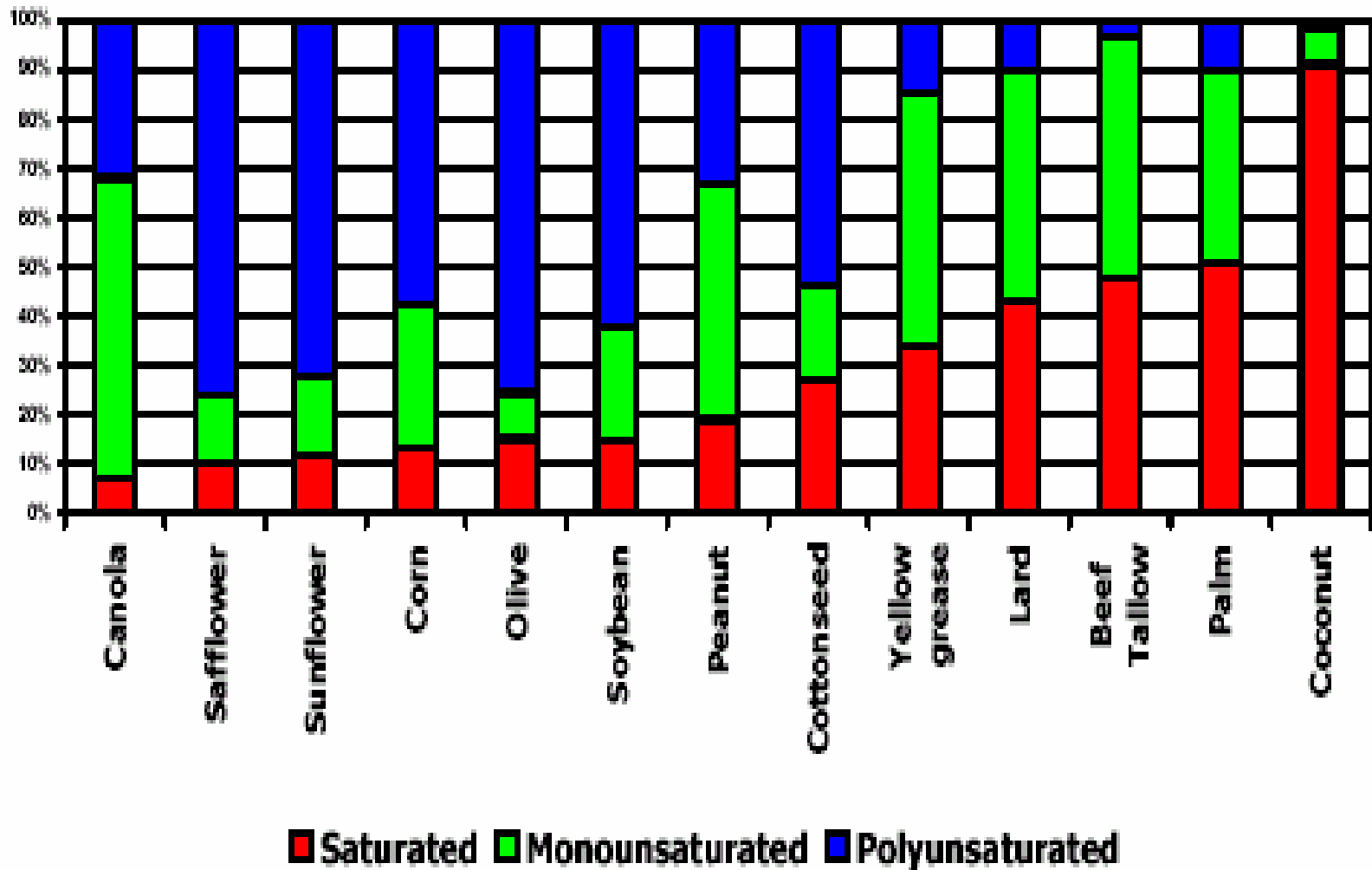
| | | | | |
|------------------|------|------|---------------------|------|
| Metil Caprilato | 8:0 | | 193 | 33.6 |
| Metil Caprato | 10:0 | | 224 | 47.7 |
| Metil Laurato | 12:0 | 5 | 266 | 61.4 |
| Metil Miristato | 14:0 | 18.5 | 295 ⁷⁵¹ | 66.2 |
| Metil Palmitato | 16:0 | 30.5 | 415 ⁷⁴⁷ | 74.5 |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

Las materias primas y las propiedades del biodiesel

ESTERES BIOLÓGICOS PARA PROPOSITOS TECNICOS

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

Estructura: distribución de ácidos grasos



Las materias primas y las propiedades del biodiesel

| | Saturados | Monoinsat | Poliinsat |
|---------------|------------------|------------------|------------------|
| Acido Graso | 12:0 14:0 16:0 | 16:1 18:1 | 18:2 18:3 |
| | 18:0 20:0 22:0 | 20:1 22:1 | |
| Núm. Cetano | Alto | Medio | Bajo |
| Punto Niebla | Alto | Medio | Bajo |
| Estabilidad | Alto | Medio | Bajo |
| Emisiones NOx | Reducción | Pequeño aumento | Gran Aumento |
| | | | |
| | | | |

Estructura y propiedades

→ A mayor número de dobles enlaces (mayor Índice Yodo):
menor cetanos
mejor propiedad en frío

→ **Grasas:**

alto cetano
alto punto niebla (y POFF)
alto punto escurrimiento

→ **Soja:**

menor cetano
menor punto niebla (y POFF)
menor punto escurrimiento

Estructura y propiedades

→ **Posición del doble enlace:**

cerca del final de la molécula: mejor cetano

→ **Metil petroselinato (metil 6Z-octadecenoato): 55.4**

Metil oleato (metil 9Z-octadecenoato): 47.2

Metil cis vaccinato (metil 11Z-octadecenoato): 49.5

→ **Un biodiesel perfecto debería estar formado solo por ácidos grasos monoinsaturados.**

(2004-Biodiesel: handling and uses guidelines -

U.S: Department of Energy- Energy Efficiency and Renewable Energy

Estructura y propiedades

Estabilidad a la Oxidación

A mayor nivel de insaturación mayor probabilidad de oxidación

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

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

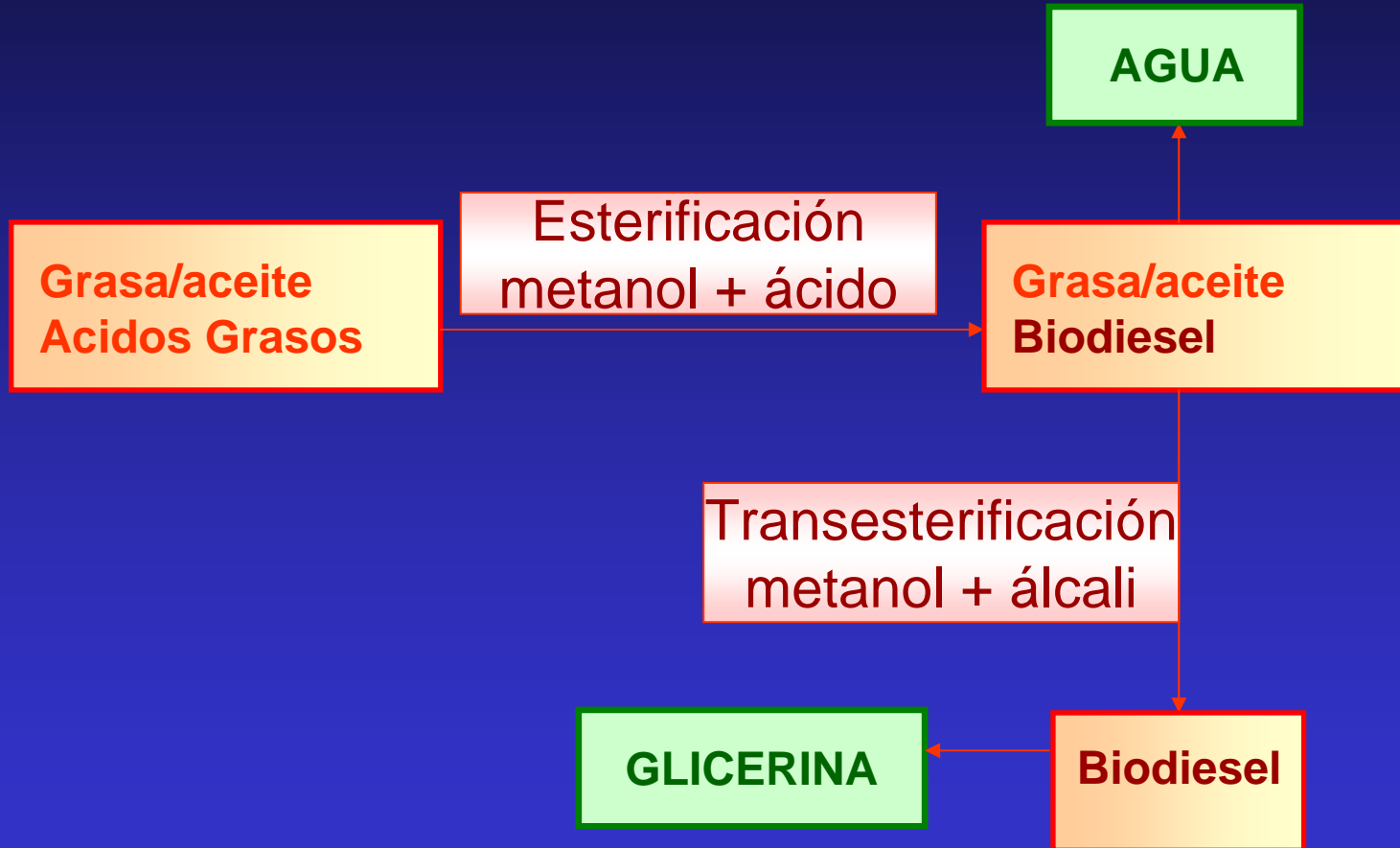
Las materias primas y los procesos de roducción de biodiesel

Desarrollo de procesos para materias primas NO convencionales

Materias ALTA acidez estudiadas

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

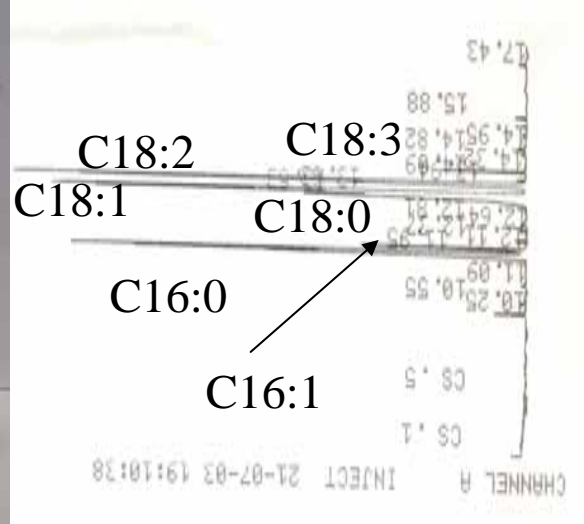
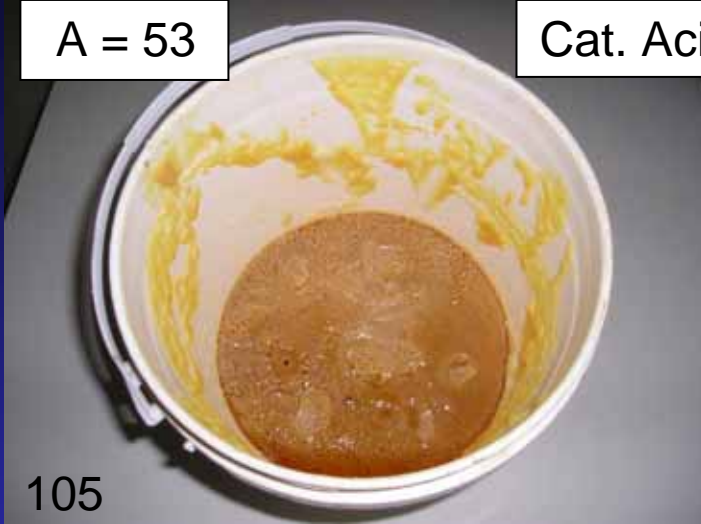
Procesamiento de Materias Primas de alta acidez



Ejemplos: Catálisis Ácida y Básica

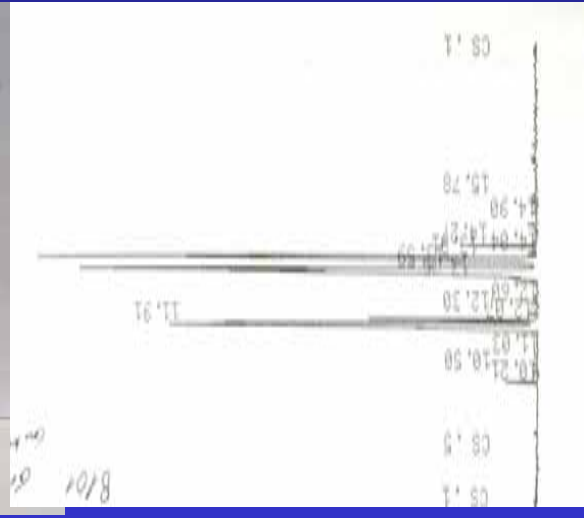
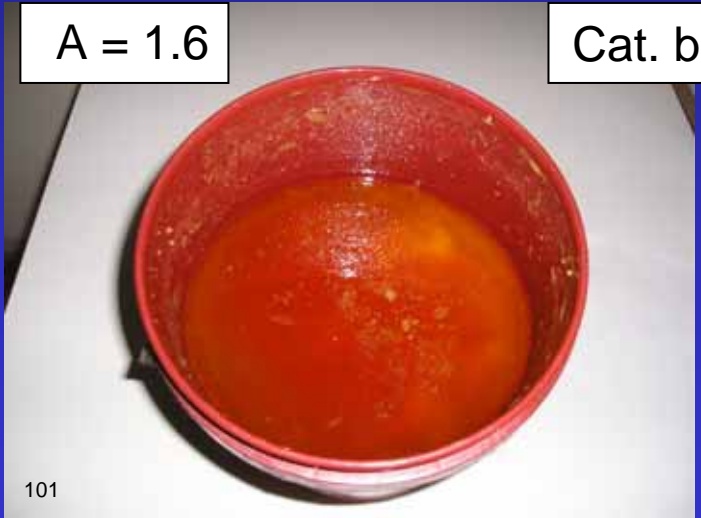
A = 53

Cat. Ácida + básica



A = 1.6

Cat. básica



Ejemplos: desarrollo de procesos
Estabilidad de producto: Aceite crudo de Girasol

Bio 20% en Gasoil



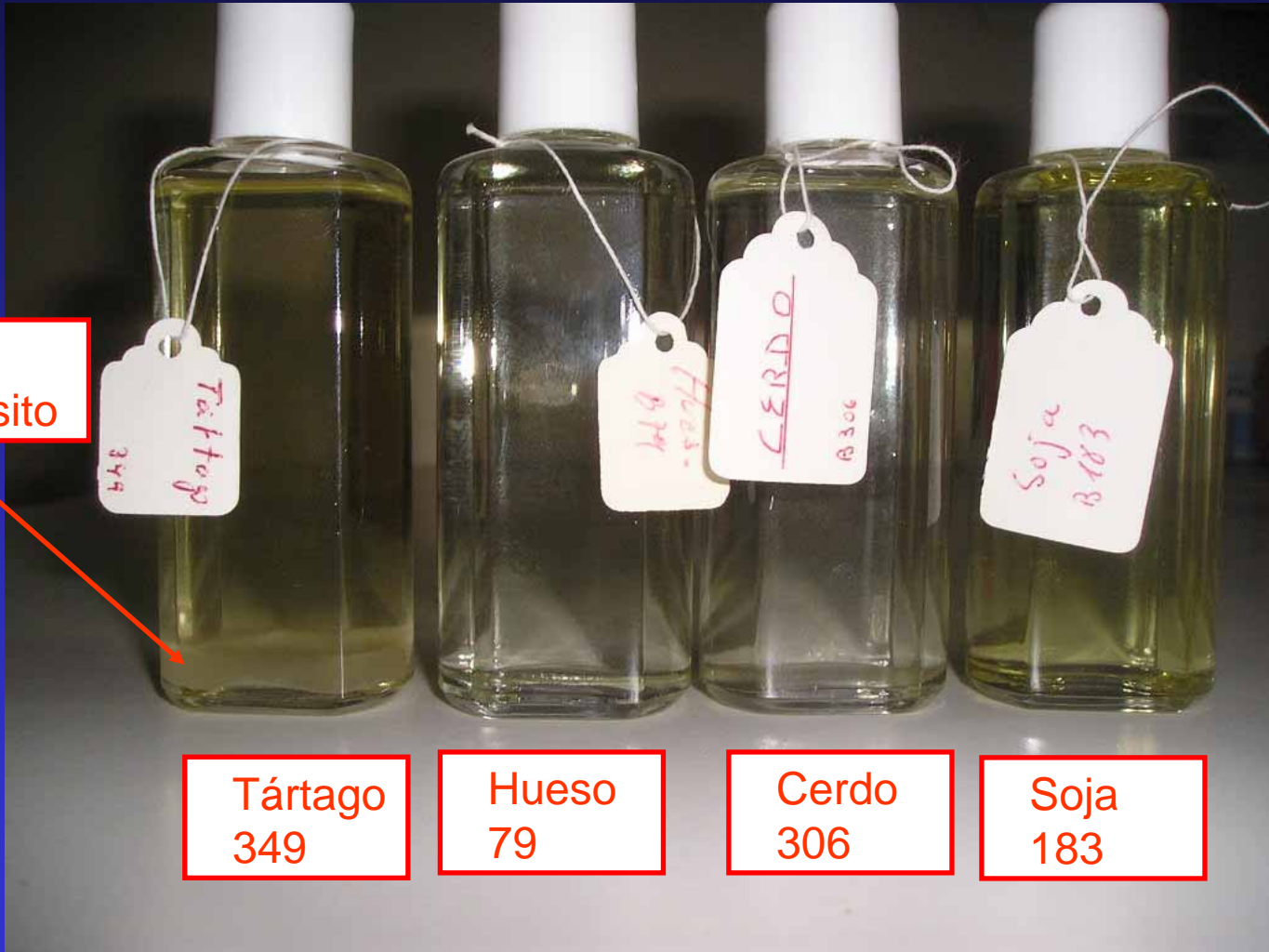
Bio 20% en Gasoil
Filtrado en caliente



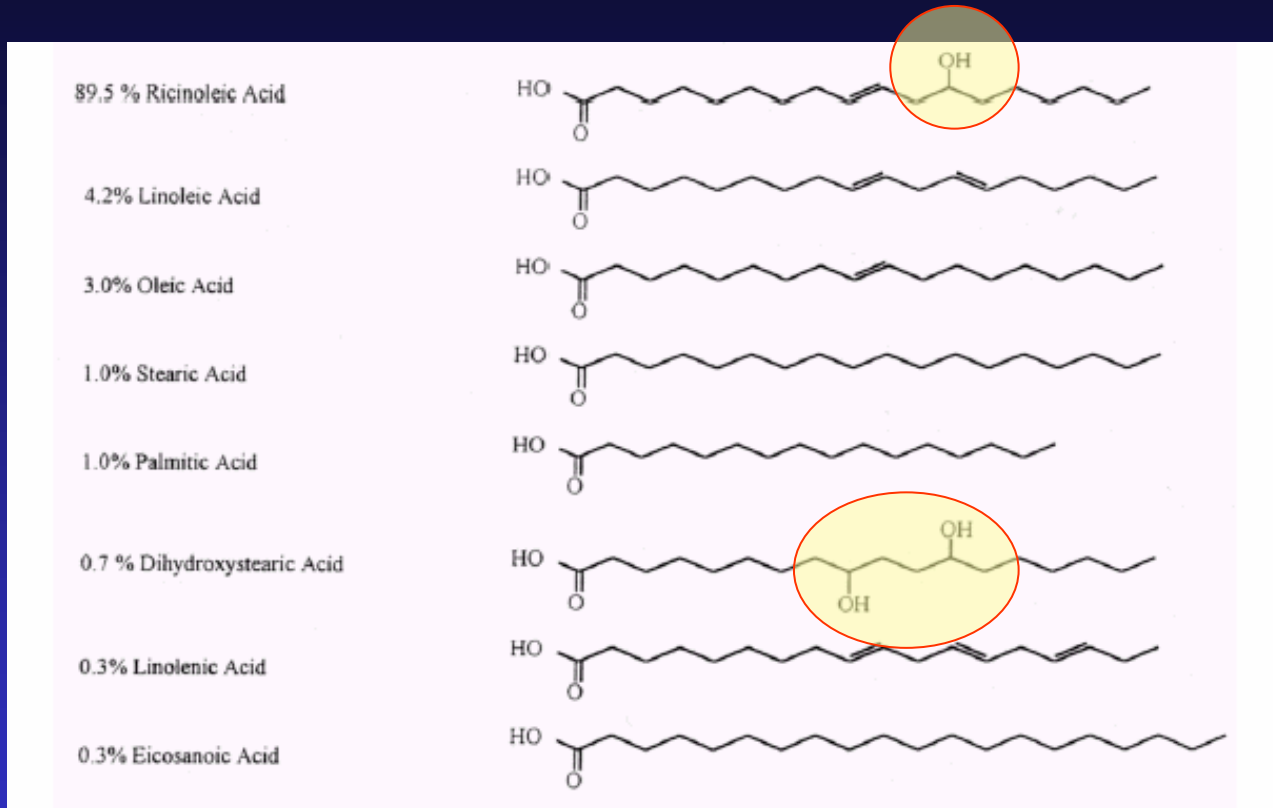
Bio 20% en Gasoil
Filtrado en frío



Desarrollo de procesos: Aceite de Tártago (Ricino)



Desarrollo de procesos: Aceite de Tártago (Ricino)



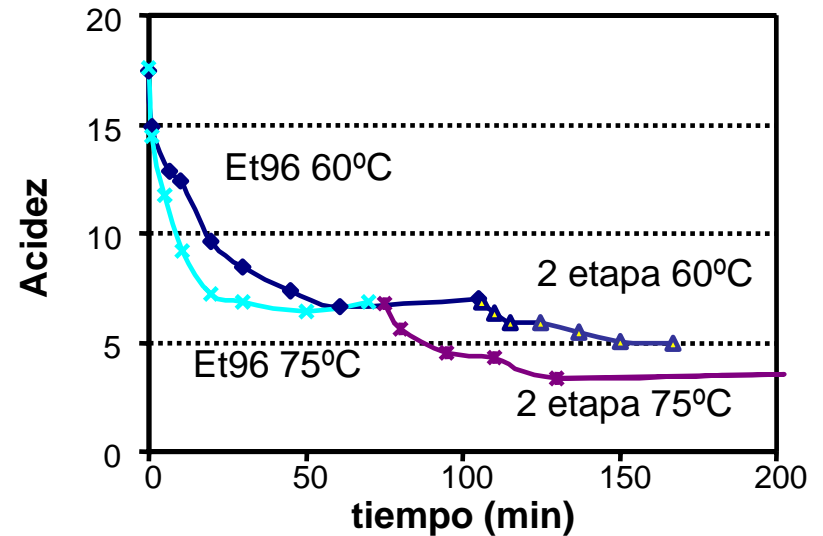
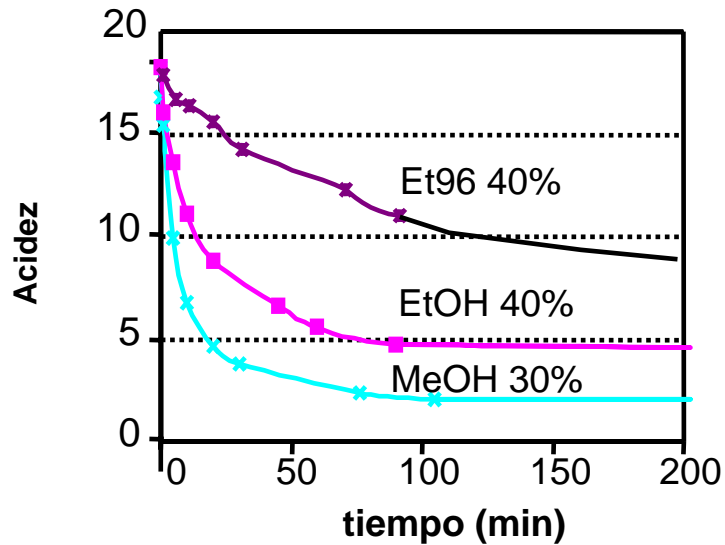
Alta Viscosidad



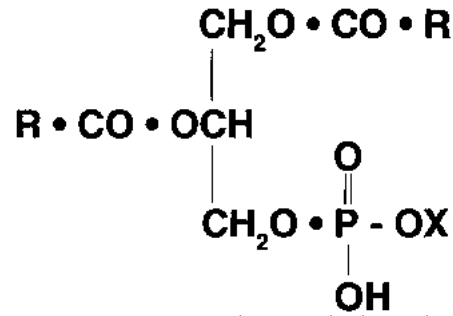
Solubilidad limitada en solventes alifáticos

Esterificación Catalizada por Ácido

Esterificación: uso de etanol 96%

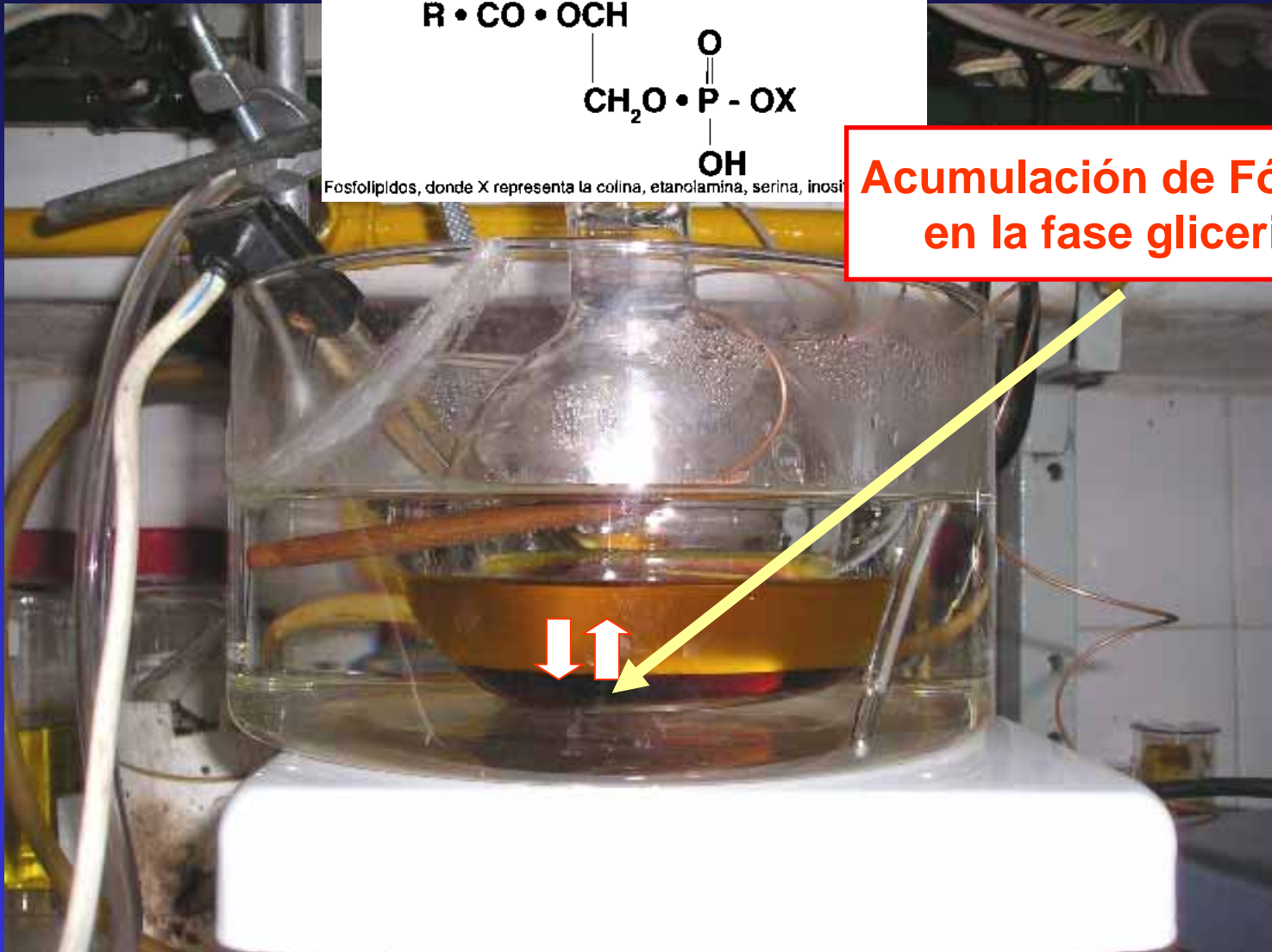


Aceite Crudo Vs Aceite Refinado



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

Acumulación de Fósforo en la fase glicerina



Algunas muestras.....

Grasa/Refinada
Recreo

Lino neutro
blanqueado

Pollo

Sebo/Industrial

Algodón

Colza

Maní

Girasol/Etanol

Hueso

Grasa/Leiner



Desgomado
soja

Desgomado
girasol

Ac. usado

Tung

Coco

Grasa
Cuero

Soja

Grasa
Acida

Algunas muestras.....

Grasa/Refinada
Recreo

Lino neutro
blanqueado

Pollo

Sebo/Industrial

Algodón

Colza

Maní

Girasol/Etanol

Hueso

Grasa/Leiner



MUCHAS GRACIAS



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



Agradecimientos

