

ESTUDIO TÉCNICO - FINANCIERO PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA FABRICACIÓN DE BIODIESEL

Luis Arteaga Weill y Jorge Montaña Bleichner

Universidad Privada Boliviana

Centro de Investigaciones de Procesos Industriales - CIPI

larteaga@upb.edu

(Recibido el 1 de junio 2006, aceptado para publicación el 16 de octubre 2006)

RESUMEN

El déficit de diesel en Bolivia puede ser atenuado mediante el uso de biodiesel. Se estudió su obtención en laboratorio, transesterificando aceite de soja comercial nacional a 60 °C y presión atmosférica, en función de la concentración de alcohol (CH₃OH) y catalizador (NaOH). El rendimiento total fue de 97 ± 2%. El perfil analizado de metilésteres del producto corresponde con perfiles reportados de ácidos grasos en aceite de soja. La cinética puede ser descrita por un modelo homogéneo propuesto con anterioridad. La calidad del combustible producido se aproxima a lo exigido por la norma ASTM 6751-03 en contenidos de glicerina libre, combinada y monoglicéridos, empleando 6 mol alcohol/mol triglicéridos y 0.7% pp de catalizador. Con estos resultados se diseñó una planta piloto discontinua para 10 barriles/día, que muestra una TIR de 24,5% si el precio del biodiesel se iguala a un valor internacional de 0,53 \$US/litro.

Palabras Clave: Energía Renovable, Biodiesel, Planta Piloto, Aceite Vegetal, Soja.

1. INTRODUCCIÓN

Las fuentes básicas de energía en el planeta desde el Siglo XIX son los combustibles fósiles no renovables (Carbón de Piedra, Petróleo y Gas Natural), que han ido sustituyendo una primitiva utilización de la biomasa. El consumo mundial de fuentes fósiles alcanzó a 8 226 millones de TM/año en el año 2002, 3 612 millones de TM de petróleo, 2 188 millones de TM equivalentes de gas natural y 2 426 millones de TM equivalentes de carbón de piedra. Un 93% se utiliza como combustible, principalmente para el transporte y la generación de electricidad y un 7% para la fabricación de materiales sintéticos [1], [2]. Las reservas disponibles en el planeta se estiman en 135 000 millones de TM de petróleo, 120*10¹² m³ de gas natural y 850 000 millones de TM de carbón [3], aunque existen discrepancias significativas según las diferentes fuentes [4]. Se estima que la máxima utilización de estos combustibles se dará dentro de 20 años y que, antes del final del siglo, prácticamente la totalidad de las fuentes de energía deberán tener un origen renovable, inicialmente la biomasa [5]. Otra razón para sustituir combustibles fósiles por fuentes renovables, es la acumulación de gases de invernadero, que está causando cambios perceptibles en la temperatura media de la Tierra y crecientes desastres de origen climático. La concentración media actual de CO₂ en la atmósfera, de 380 ppmv y un crecimiento medio sostenido de más de 2 ppmv por año, constituyen valores históricos nunca alcanzados antes [6]. Se estima que este efecto es mayoritariamente antrópico y que un 70% proviene de la combustión de combustibles fósiles [7]. Debido a ello, el registro de desastres climáticos crece continuamente en las últimas 5 décadas, como se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1 - NÚMERO DE DESASTRES CLIMÁTICOS Y PÉRDIDAS 1950-1999.

Década	Número de desastres	Pérdidas (Millones de €)
1950- 1959	20	32,700
1960-1969	27	58,700
1970-1979	47	105,600
1980-1989	63	164,000
1990-1999	89	505,600

Fuente: Münchener Rück Versicherungsgruppe. Citado en [7].

Junto a esto, el precio del petróleo crudo (y, consiguientemente, el del Gas Natural), se encuentra, otra vez, en una etapa de crecimiento explosivo, como se expone en la Figura 1.

La situación boliviana con respecto a los combustibles fósiles, puede caracterizarse como sigue [8]:

- No existen en el país yacimientos comerciales de carbón de piedra.

- Desde la primera mitad del Siglo XX se explora y produce petróleo liviano por encima de la demanda nacional, con ocasionales períodos de exportación.
- Durante los últimos 30 años, se realiza una sobreexplotación de petróleo para el abastecimiento del mercado interno con líquidos pesados como el kerosén (jet fuel) y el diesel, que permite el abastecimiento razonable de gasolina y GLP y la exportación de excedentes livianos y residuos pesados como “crudo reconstituido”.
- Desde los años 1990, el abastecimiento interno de diesel es cubierto con importaciones, cada vez más significativas.
- Los yacimientos de líquidos livianos se han agotado en antiguas zonas de producción y se explotan zonas nuevas (Cochabamba) con pozos de petróleo liviano y vida útil relativamente baja.
- Desde los años 1960 se realizó una exportación continuada de 30 años de gas natural a la Argentina.
- Recién hace 10 años se han consolidado significativas reservas probadas de gas (alrededor de 27 trillones de pies cúbicos) y se ha desarrollado una capacidad exportadora al Brasil y reexportadora a la Argentina, que ya se constituye en un tercio de las exportaciones nacionales. Junto a esto, se ha desarrollado un incipiente consumo interno de gas natural para la generación de energía eléctrica, uso domiciliario e industrial y para el transporte liviano.

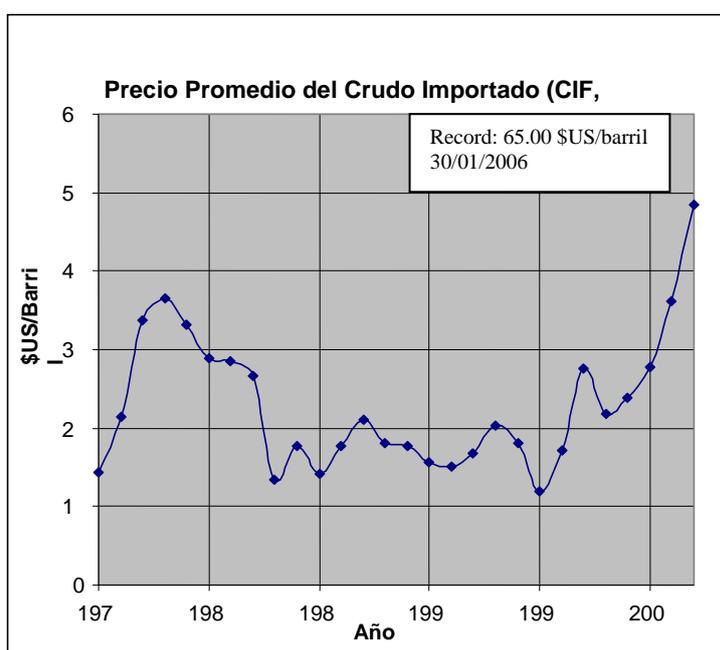


Figura 1 - Precios de Crudo Importado (USA).

Fuente: Energy Information Administration / Petroleum Marketing Monthly January 2006.

No se han establecido todavía políticas energéticas definidas, aunque se está produciendo un cambio de facto en la matriz de consumo de energía, con la sustitución de GLP por gas natural domiciliario, de gasolina por GLP y gas natural, de diesel industrial por gas natural y de energía hidráulica renovable por gas natural para la generación eléctrica.

En este proceso, en Bolivia se mantienen subvenciones a los combustibles líquidos de petróleo, como al GLP, la gasolina y, particularmente, al diesel, por un monto de más de 110 millones de \$US/año. El diesel de petróleo usado en el transporte liviano y pesado, en la producción agraria mecanizada e industrial y en la generación eléctrica de sistemas pequeños, ocupa el lugar principal de las subvenciones. El consumo boliviano de diesel de petróleo asciende a 15,000 bpd (5,5 millones de barriles por año). Ha sido cubierto en 60-70% por la oferta de las refinерías locales, entre 1997 y 2003. La diferencia se ha importado. El crecimiento del período, de 8% por año, mantiene una importación de 1,8 millones de barriles por año, que en precios internacionales, representan 135 millones de \$US por año.

Las energías renovables disponibles provienen del Sol y se clasifican en fotovoltaica, eólica y biomasa. Los dos primeros grupos se están desarrollando para atender la demanda doméstica de energía. Para la demanda del sector de transporte y de la industria, la utilización de biomasa ocupa el primer lugar. La producción anual mundial de biomasa asciende a 170 000 millones de TM, compuesta en un 75% por carbohidratos, un 20% por lignina y un 5% por aceites, terpenos, proteínas, alcaloides y ácidos nucleicos. La utilización humana es de solamente 6 000 millones de TM/año, 2

200 millones de TM en madera, 1 800 millones de TM en cereales y 2 000 millones de TM en azúcares, oleaginosas, frutas y verduras, 62% para la alimentación, 5% para fines no alimenticios y 33% para energía y materiales de construcción [2, 3].

La biomasa es una alternativa tanto para la producción de combustibles como para la de productos químicos. Las materias primas más importantes para productos químicos son las oleaginosas (aceites, grasas, celulosa y glicerina), las almidonáceas (almidón, inulina, azúcar, celulosa), remolacha, caña de azúcar, madera (lignocelulosa, celulosa) y residuos agrícolas, industriales y domésticos. Para la fabricación de biocombustibles se puede emplear prácticamente cualquier material agrícola. Se consideran neutros con respecto a la generación de gases de invernadero, porque el CO₂ producido por su combustión es reconvertido por fotosíntesis en las materias primas vegetales. Los biocombustibles básicos son en la actualidad: Bioetanol, biogas, aceites vegetales y BTL¹.

- El bioetanol se obtiene por fermentación alcohólica de celulosa, almidones y azúcares. Puede mezclarse con el diesel mineral hasta en un 5% y con la gasolina hasta en un 15%, sin realizar cambios en los motores a explosión. El bioetanol puede convertirse en Etil-t-butil-éter (ETBE) con isobuteno proveniente del petróleo y ser adicionado en esta forma a la gasolina, hasta en un 15%. Para producir el bioetanol se emplean principalmente caña de azúcar, remolacha y maíz.
- El biogás se obtiene por fermentación anaeróbica de lignina, celulosa y almidones. Contiene normalmente un 60% de metano y un 40% de anhídrido carbónico. El biogas, refinado hasta un 95% de metano, recibe el nombre de biometano, un combustible análogo al gas natural. Puede emplearse en motores de combustión a gasolina. Del biogas puede obtenerse también el biometanol, otro potencial combustible para vehículos [9].
- Los aceites vegetales, triacylglicéridos producidos a partir de una gran variedad de plantas oleaginosas y las grasas de animales, de similar composición, pueden sustituir directamente al diesel mineral, aunque su elevada viscosidad causa problemas a bajas temperaturas. Por este motivo son transesterificados con ayuda de un alcohol para dar glicerina y un combustible genéricamente conocido como biodiesel, sustituto del diesel del petróleo. El biodiesel es obtenido por medio de la transesterificación de aceites vegetales, principalmente de soja, colza y palma, con metanol o etanol, donde ambos alcoholes pueden provenir también de fuentes vegetales.
- BTL es una mezcla de hidrocarburos proveniente de la gasificación de materiales vegetales para la obtención de gas de síntesis y posterior conversión catalítica, según el conocido proceso Fischer-Tropsch, para producir metanol o paquetes de hidrocarburos a medida.

Los biocombustibles que ya han llegado a una etapa comercial son el bioetanol (Gasohol cuando es mezclado con gasolina, hasta en una proporción de 15%) y el biodiesel (BXX cuando es mezclado con diesel mineral en una proporción de XX% [10]). La producción mundial de bioetanol y biodiesel se estima en 14,391 y 1,322 millones de TM/año, respectivamente [11].

En Bolivia, existen 27 000 000 Ha aptas para la agricultura y 45 000 000 Ha de zonas boscosas tropicales, húmedas y semiáridas. Junto con una densidad poblacional relativamente baja, el país puede considerarse como privilegiado para abastecerse significativamente de energía proveniente de la biomasa. Dentro de esto, se ha desarrollado en el departamento de Santa Cruz una exitosa agricultura de soja, que exporta granos y derivados industriales, principalmente al mercado andino. La superficie reportada para el año 2005 fue de 930 000 Ha, con una producción de 1,63 millones de TM [12]. En el contexto de una de una disponibilidad deficitaria de diesel en la parte de Suramérica por debajo del Ecuador y el del agotamiento de las reservas de petróleo de Bolivia, se considera una alternativa sustitutiva importante el atender la demanda nacional de diesel mineral no cubierta por la producción local, con biodiesel elaborado a partir de aceite de soja. Este mercado interno podría constituirse en una alternativa para el sector, en caso de que los mercados preferenciales que atiende se reduzcan debido a la suscripción de tratados de libre comercio de los países importadores con el MERCOSUR y los EE UU.

2. OBJETIVOS

Las consideraciones anteriores han motivado la realización de la presente investigación, con el objetivo de formular un estudio técnico - económico para la implementación de una planta piloto para la producción de biodiesel, sobre la base de la transesterificación del aceite vegetal de soja producido en Santa Cruz. Para el logro del mismo, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

¹ Biomass to Liquid.

- Realizar pruebas experimentales de obtención de biodiesel en laboratorio, evaluando el efecto de los reactantes y del catalizador, para establecer las bases científicas para el diseño de la planta.
- Evaluar la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de soja, la separación y purificación los productos y la calidad del biodiesel obtenido bajo condiciones óptimas, con ayuda de técnicas cromatográficas.
- Utilizar la información de laboratorio en el diseño de una planta piloto comercial y efectuar su correspondiente evaluación financiera.

3. MARCO TEÓRICO

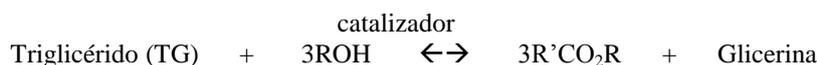
Las grasas o aceites están compuestos principalmente por ésteres carboxílicos derivados de un solo alcohol, el glicerol o glicerina, denominados triglicéridos o triacilglicéridos. Los ácidos grasos que originan el triglicérido son normalmente diferentes y característicos de la fuente vegetal o animal [13]. La Tabla 2 muestra una composición típica para el aceite de soja.

TABLA 2 - PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS EN ACEITE DE SOJA

Ácidos Grasos	Composición (%)	Ácidos Grasos	Composición (%)
Saturados		Insaturados	
C12 (Láurico)	Trazas	16:1 (Palmitoleico)	Trazas
C14 (Myrístico)	Trazas	18:1 (Oleico)	22,0
C16 (Palmítico)	11,0	18:2 (Linoleico)	54,0
C18 (Esteárico)	4,1	18:3 (Linolénico)	7,5
C20 (Araquídico)	Trazas		

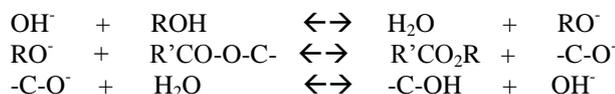
Fuente: American Soybean Association [14].

Aunque el aceite vegetal de maní fue usado originalmente para el diseño y las pruebas del motor diesel en 1900 [15], la elevada viscosidad y la formación de depósitos en la cámara de combustión que causan los triglicéridos, los inhabilitan para reemplazar al diesel mineral. Se han ensayado cuatro métodos para resolver el problema: Diluir los aceites vegetales en diesel mineral, microemulsificación, desoxigenación por pirólisis y transesterificación. Este último es el más aplicado [13]. La transesterificación consiste en la obtención de monoalquilésteres a través de la transformación del triglicérido con ayuda de un alcohol:

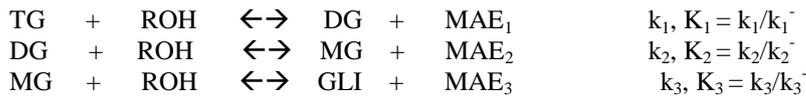


Los alcoholes más empleados son metanol y etanol, según la disponibilidad y el precio en las zonas de producción. La calidad de los etilésteres es mayor [16].

El catalizador puede ser ácido o básico. La catálisis básica es más efectiva [16]. Para ella se emplea normalmente NaOH o KOH:



La transesterificación de los triglicéridos procede en tres etapas reversibles. En la primera se forma el diglicérido (DG), en la segunda el monoglicérido (MG) y, finalmente, glicerina (GLI) en la tercera. En cada etapa se produce una molécula de monoalquiléster (MAE) y se consume una de alcohol. Es usual emplear un exceso grande de alcohol, a fin de desplazar el equilibrio hacia la formación de los monoalquilésteres. Esto puede lograrse también retirando el glicerol formado del sistema en reacción. La presencia de ácidos grasos en el aceite es indeseable, puesto que destruyen el catalizador y producen jabones que, además, dificultan la separación de los monoalquilésteres y el glicerol. La presencia de agua genera ácidos grasos a partir de los triglicéridos y es, por tanto, también indeseable. La reacción se inicia al mezclar una solución alcohólica del catalizador con el aceite. Si la agitación es suficiente, se forma inicialmente una emulsión fina y la velocidad de las reacciones no depende de la hidrodinámica, sino de la etapa química de reacción [17], [18]. Al aumentar la concentración de los monoalquilésteres, el sistema se vuelve monofásico, hasta que la glicerina formada vuelve a generar una segunda fase. En condiciones donde no exista limitación por transferencia de masa, la cinética de cada etapa es considerada como de segundo orden [17]:



Si e_i es el grado de avance de la reacción i [19], la transformación del sistema a lo largo del tiempo t está gobernada por:

$$\begin{aligned}
 de_1/dt &= k_1 * ([\text{TG}]_0)^2 * ((1 - e_1) * (M_A - e_1 - e_2 - e_3) - e_1 * (e_1 - e_2) / K_1) \\
 de_2/dt &= k_2 * ([\text{TG}]_0)^2 * ((e_1 - e_2) * (M_A - e_1 - e_2 - e_3) - e_2 * (e_2 - e_3) / K_2) \\
 de_3/dt &= k_3 * ([\text{TG}]_0)^2 * ((e_2 - e_3) * (M_A - e_1 - e_2 - e_3) - (e_3)^2 / K_3)
 \end{aligned}$$

con $e_1 = e_2 = e_3 = 0$ a $t = 0$ y $M_A = [\text{ROH}]_0 / [\text{TG}]_0$ (Relación molar inicial de alcohol a triglicérido).

La concentración de cualquier componente j , $[j]$ puede obtenerse por medio de:

$$[j] = [\text{TG}]_0 * (M_j + \sum_i v_{ij} * e_i)$$

donde v_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i .

Las variables más importantes que afectan el tiempo de reacción y el rendimiento son: La temperatura de reacción, la relación de alcohol/aceite (M_A), la concentración de catalizador, la efectividad de la mezcla y la presencia de agua o ácidos grasos. Luego de la reacción, la mezcla es neutralizada con ácido y el biodiesel es separado de la fase de glicerol y lavado con agua para eliminar alcohol y glicerol libre. La fase de glicerol es mezclada con las aguas de lavado del biodiesel y vuelta a neutralizar con ácido, luego de lo cual se recupera el alcohol sobrante por destilación. El glicerol residual puede ser comercializado como glicerol técnico (80 – 88% de contenido), o purificado hasta glicerina de calidad farmacéutica.

El proceso esquemático para la fabricación de biodiesel por lotes se muestra en la Figura 2, para el caso en que el alcohol empleado para la transesterificación sea metanol. El biodiesel es un combustible que puede usarse solo o combinado con diesel derivado del petróleo, sin necesidad de realizar modificaciones a los motores diesel convencionales. Sus propiedades son remarcablemente similares a las del diesel mineral, como se puede observar en la Tabla 3.

Presenta el beneficio de una substancial reducción de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono y partículas, además de no producir componentes con azufre, por lo que se considera un combustible alternativo limpio. Esto puede observarse en la Figura 3.

TABLA 3 - PROPIEDADES DE DIESEL MINERAL VS. BIODIESEL

PROPIEDAD	UNIDAD	DIESEL NORMA EUROPEA 590	BIODIESEL (PME) DIN V 51.606
Propiedades estándar			
Densidad (15°C)	kg/m ³	820-860	875-900
Viscosidad (40°C)	kg*m/s	2,00-4,50	3,5-5,0
Punto de Ignición	°C	>55	>110
Contenido de azufre	% (peso)	<0,20	<0,01
Número de cetano		>49	>49
Propiedades adicionales			
Contenido de oxígeno	% (peso)	0,00	10,9
Poder calorífico	MJ/dm ³	35,6	32,9
Grado de eficiencia	%	38,2	40,7

Fuente: Transferencia, Monterrey [20].

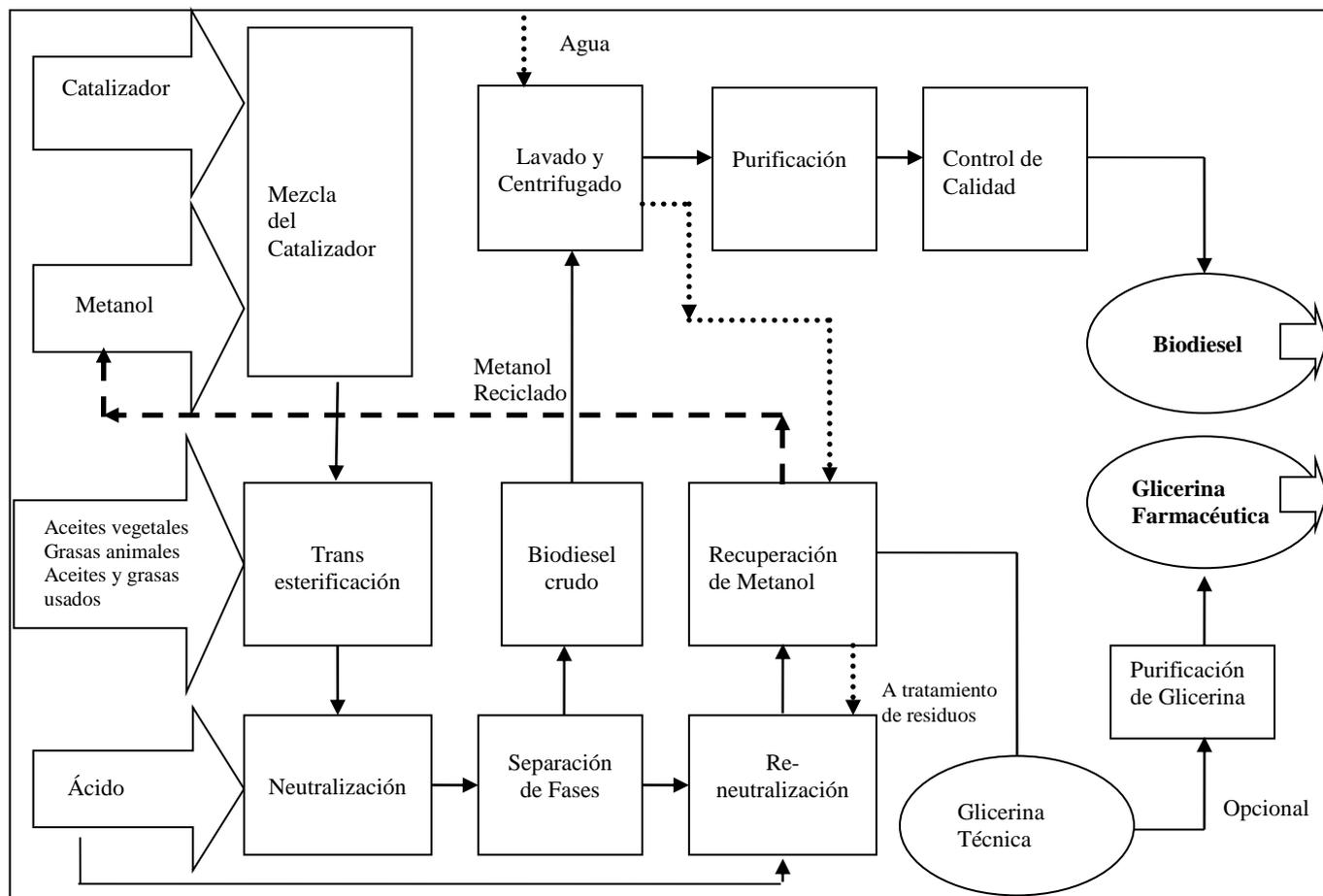


Figura 2 - Proceso de producción de biodiesel.

Fuente: Elaboración Propia.

La calidad del biodiesel está resguardada internacionalmente por la norma ASTM 6751-03 [22], cuyas exigencias se muestran en la Tabla 4.

Aunque el biodiesel puede sustituir completamente al diesel del petróleo, en vehículos de transporte o aparatos de combustión, es normalmente mezclado con diesel de petróleo en una proporción de 20% de biodiesel, en forma del combustible comercial denominado B20 [10].

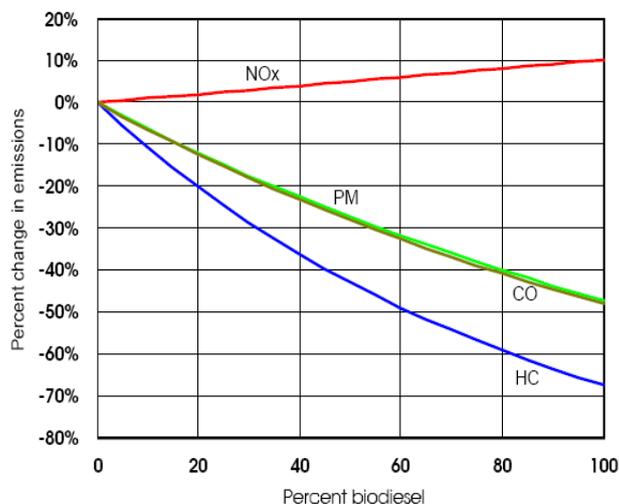


Figura 3 - Reducción de emisiones de diesel mineral en mezclas con biodiesel.

Fuente: Environmental Protection Agency [21].

TABLA 4 - REQUERIMIENTOS ASTM 6751-03 PARA BIODIESEL

Propiedad	Método ASTM	Límites	Unidades
Punto de Inflamación	D 93	Mínimo 130	°C
Agua y Sedimentos	D 2709	Máximo 0,050	% volumen
Viscosidad Cinemática (40 °C)	D 445	1,9 – 6,0	mm ² /s
Ceniza sulfatada	D 874	Máximo 0,020	% peso
Azufre Total	D 5453	Máximo 0,05	% peso
Corrosión al Cobre	D 130	Máximo No. 3	
Número Cetano	D 613	Mínimo 47	
Punto de Nube	D 2500	Informado al Cliente	°C
Residuo de Carbón	D 4530	Máximo 0,050	% peso
Número Ácido	D 664	Máximo 0,80	mg KOH/g
Glicerina libre	D 6584	0,020	% peso
Glicerina total	D 6584	0,240	% peso
Fósforo	D 4951	0,0010	% peso
Punto final de destilación al vacío	D 1160	Máximo 360 °C a 90% destilado	°C
Estabilidad en almacenamiento	A ser definido	A ser definido	A ser definidas

Fuente: Nacional Renewable Energy Laboratory [22].

4. MÉTODOS Y MATERIALES

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor de vidrio PIREX de 2 litros de capacidad, provisto de un agitador mecánico de 0,1 kw, una hornilla eléctrica regulable de 1,5 kw y un termómetro (-10 – 110 °C). En cada caso, se tomó 500 cm³ de aceite de soja comercial refinado, se llevó el reactante a la temperatura deseada y se añadió luego la cantidad requerida de la solución de catalizador en alcohol, bajo vigorosa agitación.

Luego de la reacción, el contenido del reactor fue vertido a un embudo de separación y se dejó reposar hasta que ambas fases se separen. Después se decantó la fase de glicerina y se neutralizó el biodiesel formado con HCl 0,6 N, volviéndose a decantar la fase acuosa. Finalmente, en el mismo embudo de separación, el biodiesel se lava y decanta cuatro veces con porciones de 500 cm³ de agua destilada a 45 °C. El biodiesel lavado es sujeto luego a las pruebas de calidad en cuanto al contenido de mono glicéridos, glicerina libre y glicerina total. Las condiciones seleccionadas de reacción se muestran en la Tabla 5.

TABLA 5 - CONDICIONES DE REACCIÓN

Variable	Tipo, Valor o Rango
Presión	96 kPa
Temperatura	60 °C
Alcohol	Metanol 99% de pureza
Tipo de Catalizador	Básico, NaOH
Aceite	Aceite de Soja, 0% de ácidos grasos libres
Tiempo de reacción	100 minutos
% Catalizador	0,5%, 0,6% y 0,7%
Moles iniciales de Alcohol por mol de Triglicérido	5,25, 6,00 y 8,00

Para el estudio de la cinética de reacción, se repitió la reacción a 8,00 moles iniciales de metanol/mol de triglicérido y 0,7% de catalizador, tomando muestras de 2,15 cm³ a 1, 3, 5, 7, 9 y 13 min, que fueron rápidamente enfriadas a 0 °C, neutralizadas, centrifugadas y analizadas.

Para analizar glicerina y monoglicéridos, se utilizó el método ASTM D 6584 - 00 [23]. Se empleó un cromatógrafo de gases VARIAN 3300, de inyección manual, detectores FID y TCD, con una columna Perkin Elmer de 15m y 5 %

Fenilpolidimetisiloxano de fase cruzada como fase estacionaria. La temperatura de la columna se programó con un gradiente de 15 °C/min de 50 hasta 180 °C, 7 °C/min hasta 230 °C y 30 °C/min hasta 305 °C. Los compuestos a analizar se derivatizaron con MSTFA y se empleó tricaprín y butanotriol como estándares internos para calibrar el equipo.

Para identificar y cuantificar los metilésteres, se utilizó como guía el método ASTM 6584 y la técnica cromatográfica sugerida por el Nacional Diesel Board [24]. La columna usada en este caso fue una megaboro Perkin Elmer con Free Fatty Acid de fase estacionaria, 30 m de longitud, con un programa de temperatura de 15 °C/min de 40 hasta 180 °C y 4 °C/min hasta 250 °C.

Para cuantificar la glicerina libre y glicerina total en el biodiesel producido se empleó el método yodo métrico – ácido periyódico AOCs Ca 16-56 [25].

Todos los estándares usados (mono glicéridos, metilésteres, butanotriol y tricaprín) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, con una pureza de 99% o superior. Las curvas lineales de calibración obtenidas tuvieron coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,994, con errores máximos inferiores a 5%.

Los resultados obtenidos en laboratorio se emplearon para elaborar un anteproyecto de planta piloto discontinua para la producción de 10 barriles de biodiesel por día (3 000 barriles/año), dotado de una evaluación financiera.

5. RESULTADOS

5.1 Rendimientos y cinética

La Figura 4 muestra cromatogramas de 5 muestras del sistema de reacción, tomados a 1, 3, 5, 7 y 9 minutos después de la adición de la solución de catalizador en metanol al aceite refinado de soja, a 60 °C. Se puede observar que a los 7 minutos, la reacción fue prácticamente completada. Los 9 experimentos realizados a diferentes concentraciones de catalizador y metanol, proporcionaron rendimientos finales de $97 \pm 2\%$ pp en metilésteres, basados en el peso inicial del aceite refinado.

El resultado del análisis de los ésteres metílicos individuales, mostrado en la Tabla 6, concuerda razonablemente con lo mostrado en la Tabla 2 y los resultados de otros autores [14], [26], [27].

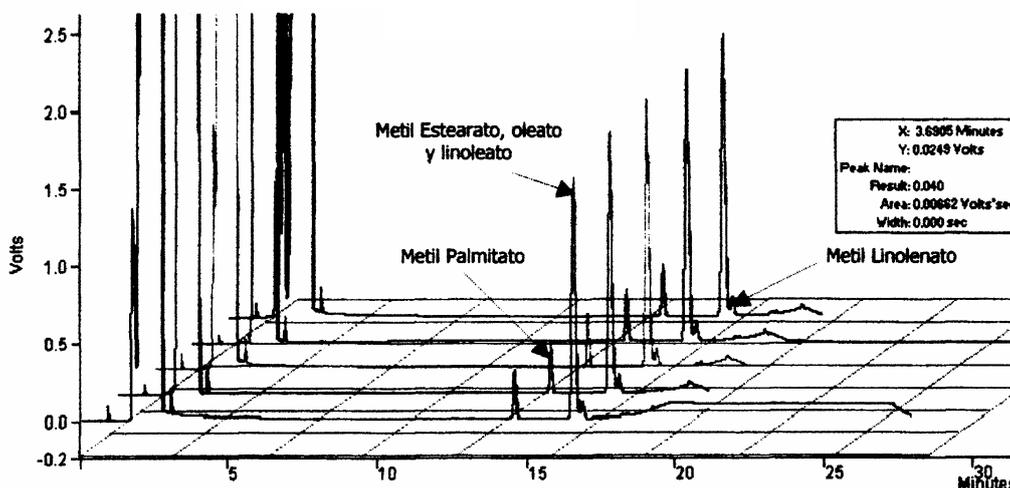


Figura 4 - Cromatogramas de muestras a 1, 3, 5, 7 y 9 min, de reacción de transesterificación.

TABLA 6 - PORCENTAJES DE METILÉSTERES OBTENIDOS DEL ACEITE DE SOJA

Ester	% Peso Esteres (George Mushrush [27])	% Peso Esteres (Este Trabajo)
Palmitato	10 %	14 %
Estearato	10 %	5 %
Oleato	24 %	27 %
Linoleato	53 %	50 %
Linolenato	3 %	3 %

Aunque el trabajo no fue orientado a la determinación de la cinética de la reacción propiamente dicha, sino a la estimación de un tiempo razonable de reacción, bajo las mejores condiciones de rendimiento del producto (8 moles iniciales de metanol/mol de aceite y 0,7% de catalizador), se repitió este experimento a 60 °C, con los resultados mostrados en la Tabla 7.

TABLA 7 - DATOS OBTENIDOS PARA EL ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

CONCENTRACIONES INICIALES		UNIDADES
[A] _o	6,22	mol/l
[TG] _o	0,78	mol/l
MA	8,0	
DATOS CINÉTICOS		
t (min)	[MG] mol/l	[ME] mol/l
1	0,0295	2,007
3	0,0167	2,241
5	0,0105	2,311
7	0,0079	2,310
9	0,0077	2,310
13	0,0067	2,286

A: Metanol, TG: Triglicéridos, MG: Monoglicéridos, MA: [A]_o / [TG]_o

Con ayuda del mecanismo de tres reacciones reversibles pseudo homogéneas, planteado por Nouredini y Zhu [17] y sus resultados cinéticos medidos a 50 °C y extrapolados a 60 °C, se planteó un modelo cinético de segundo orden con tres parámetros: k_1 , $K_1 (= k_1/k_{-1})$ y (K_3/K_1) . Los otros tres parámetros necesarios se estimaron como: $k_2 = k_3 = k_1$ y $K_1 = K_2$.

El ajuste de los parámetros del modelo se realizó con ayuda de una planilla de EXCEL modificada para realizar cálculos de integración numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias con la técnica de Runge-Kutta de 4° Orden. Los resultados fueron: $k_1 = 1,693$ litros/mol min, $K_1 = 0,462$, $K_3/K_1 = 100$.

La Función Objetivo a ser minimizada fue: $F = S_1 + S_2$

$$S_1 = \sum_i ([MG]_{\text{cal}} - [MG]_{\text{exptal}})_i^2 * 1000, \quad S_2 = \sum_i ([ME]_{\text{cal}} - [ME]_{\text{exptal}})_i^2$$

El valor mínimo encontrado fue $F = 0,061$ (litros/mol min)², que corresponde a un error medio de 5% en los datos del producto y 15% en los datos de los monoglicéridos. En las Figuras 5 y 6 se pueden observar los resultados del ajuste.

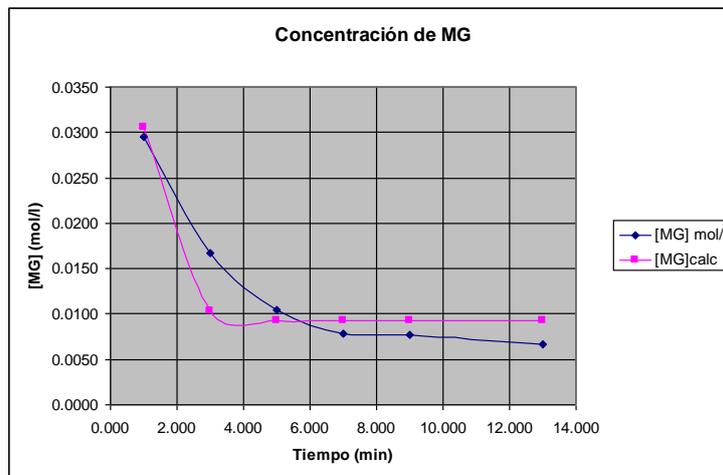


Figura 5 - Comparación de concentraciones experimentales y calculadas de monoglicéridos.

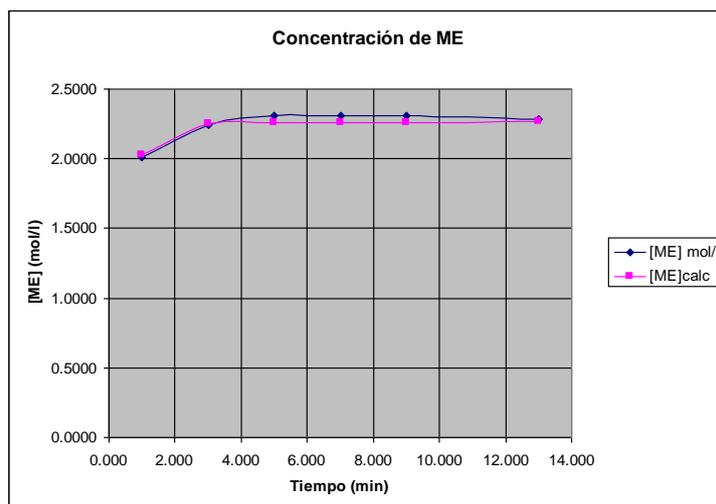


Figura 6 - Comparación de concentraciones experimentales y calculadas de metilésteres.

5.2 Caracterización del Producto

La Figura 7 muestra la cantidad de monoglicéridos en el producto final en función del porcentaje de catalizador empleado y del exceso estequiométrico inicial de metanol.

Se puede observar que la mejor calidad del producto con respecto a este parámetro se obtiene a mayor exceso de alcohol y a mayor porcentaje de catalizador. Los resultados obtenidos se aproximan al límite máximo normado de 0,2% pp, aunque con un exceso de 166% de alcohol, se observó que la separación de los metilésteres y la glicerina se torna dificultosa.

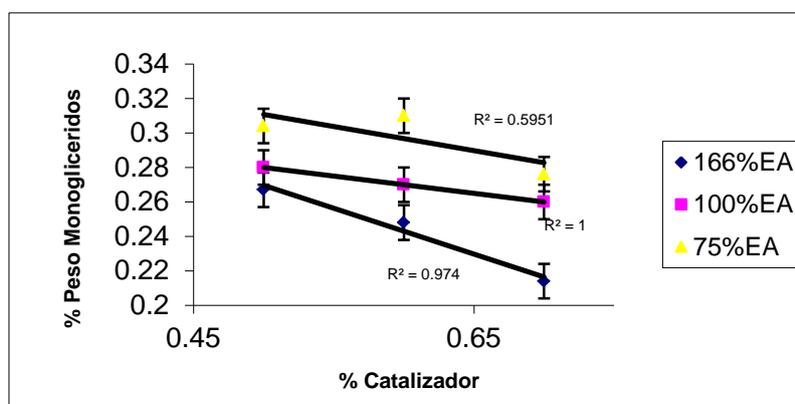


Figura 7 - % Peso de monoglicéridos a diferentes cantidades de exceso de alcohol y de % de catalizador empleado.

El análisis de la glicerina libre y la glicerina total en el biodiesel obtenido en función de las diferentes concentraciones de alcohol y catalizador empleadas, se muestra en la Tabla 8, donde los datos de glicerina combinada se derivan de la diferencia.

Se puede observar en la Tabla 8 que el uso de un exceso de alcohol de 166%, aumenta la cantidad de glicerina libre en el producto obtenido que, según la norma ASTM D 6751-03 no debiera pasar de 0,02% para el combustible B100 [28]. La influencia de la cantidad usada de catalizador es, aparentemente, secundaria para este parámetro. Aunque en casi todos los experimentos se alcanzaron valores por encima del máximo indicado por la norma, la cantidad de glicerina libre en el producto depende críticamente del lavado del producto con agua y podría lograrse la calidad requerida contándose con instalaciones adecuadas. La norma ASTM D 6751 - 03 indica, para la glicerina total en B100, un máximo de 0,24% [28]. En la Tabla 8 se puede observar que la glicerina total en el biodiesel producido, se aproxima a este valor solamente a las más altas concentraciones de alcohol y de catalizador, pero ninguno de los productos elaborados alcanza valores dentro de la norma.

TABLA 8 - GLICEROL TOTAL, LIBRE Y COMBINADO, CONTENIDO EN EL BIODIESEL ELABORADO EN LABORATORIO (% PP)

Glicerol Total			
Exceso de Alcohol Catalizador (%)	75%	100%	166%
0,5	1,010	0,998	0,490
0,6	0,904	0,622	0,736
0,7	0,711	0,687	0,395
Glicerol Libre			
Exceso de Alcohol Catalizador (%)	75%	100%	166%
0,5	0,079	0,054	0,117
0,6	0,229	0,022	0,161
0,7	0,069	0,064	0,145
Glicerol Combinado			
Exceso de Alcohol Catalizador (%)	75%	100%	166%
0,5	0,931	0,944	0,373
0,6	0,675	0,600	0,575
0,7	0,642	0,623	0,250

Los datos de glicerina combinada en el producto, constituyen un indicador del grado de conversión del aceite refinado de soja, logrado en la transesterificación. Éste se encuentra entre 99,05 y 99,75%, lo que puede considerarse como muy favorable. El incremento de este parámetro dependerá, además de la calidad del aceite utilizado, de la reversibilidad de las reacciones a las temperaturas de operación seleccionadas. Los valores de glicerina combinada en el producto son consistentemente mayores a los reportados para los monoglicéridos. Esto indica la presencia de di y triglicéridos. De acuerdo al trabajo de Nouredini y Zhu [17], en la transformación de los triglicéridos en tres etapas, las dos primeras son endotérmicas, mientras que la tercera es exotérmica. Empleando termodinámicamente sus resultados cinéticos, se puede concluir que la reacción global de transesterificación es endotérmica ($\Delta H_R = +31\ 570\ \text{J/mol}$). Por ende, el grado de conversión se favorecerá a temperaturas más altas.

5.3 Diseño de la Planta Piloto

El dimensionamiento de una planta piloto de procesamiento por lotes, de 10 bbl de biodiesel/día, a dos turnos de operación y durante 300 días al año, fue determinado en base a:

- Las posibilidades reales de financiamiento de los emprendedores interesados
- La consideración del tamaño mínimo de una planta piloto auto sostenible
- El factor máximo de escalamiento hacia plantas industriales
- La oferta local de equipos y servicios, considerando también tecnologías apropiadas.
- La oferta local de materias primas, combinando aceites y sebos comestibles y reciclados

Se aplicó el método detallado de Brown-Gibson para ubicar la planta piloto en el Municipio de Warnes, en el Departamento de Santa Cruz. La revisión bibliográfica y las experiencias de laboratorio permitieron evaluar y seleccionar alternativas para los aspectos críticos del proceso, con lo que se obtuvieron detalles exhaustivos para disponer de ofertas pro-forma e información suficiente para calcular las inversiones, depreciaciones y otros gastos de operación del proyecto, lo que se materializó en un diseño detallado del mismo, que analiza también aspectos ambientales [8, Capítulo VII].

Se decidió el diseño de una planta piloto inicial económicamente factible, a partir de aceite refinado de soja, para producir biodiesel apto para B20 y glicerina de baja calidad, con perspectivas de crecimiento hacia la adopción de otras materias primas, incluyendo también materiales reciclados, una mejor gestión del consumo de agua y energía y una posterior evolución hacia la producción de B100 bajo estándares internacionales y glicerina de calidad farmacéutica.

El propósito establecido para la planta piloto fue el logro, con tecnología apropiada, del diseño de plantas continuas para la fabricación de biodiesel a partir de aceites vegetales y animales, nuevos o reciclados, replicables en varias localizaciones en el país.

5.4 Evaluación Financiera

Las inversiones totales estimadas para el proyecto se describen en la Tabla 9.

TABLA 9 - PLANTA PILOTO, INVERSIONES TOTALES

Descripción	MONTO (\$US)
Terreno	5 500
Edificaciones, construcciones civiles	6 600
Maquinaria y Equipo	13 010
Equipo de computación	400
Muebles y enseres	487
Vehículos	7 000
Inversión diferida	28 737
Capital de Operación	25 737
TOTAL	87 471

Todas estas inversiones están previstas para el año 0 del proyecto. El financiamiento fue definido como un 70% de capital propio y un 30% de un préstamo bancario, para el cual se ha encontrado la siguiente opción óptima:

Monto del préstamo:	26 242 \$US
Plazo del préstamo:	4 años
Periodo de gracia:	1 año
Tasa de interés:	15% (Fuente: Banco UNION)

Los costos estimados de producción al 100% de uso de la capacidad instalada son:

Mano de Obra:	21 795 \$US/año
Materias Primas:	285 305 \$US/año
Gastos Generales:	2 257 \$US/año

Los ingresos proyectados a 100% de capacidad ascienden a 366 500 \$US/año, por la comercialización de 488 135 litros de biodiesel (0,534 \$US/litro) y 132 000 kg de glicerina de grado técnico a 0,80 \$US/kg. La Tasa Interna de Retorno calculada bajo estas condiciones asciende a 24,5%.

6. CONCLUSIONES

Se produjo biodiesel en laboratorio, por transesterificación de aceite refinado de soja con metanol, con rendimientos del orden de 97% y de una calidad próxima a la norma ASTM para el biocombustible comercial B100.

Los metilésteres identificados y cuantificados corresponden razonablemente con los ácidos grasos reportados en la bibliografía para el aceite de soja.

A 60 °C, con una concentración de catalizador (NaOH) de 0,5 a 0,7% y con 5,25 a 8,00 moles iniciales de metanol por mol de triglicérido (75 a 166% de exceso de alcohol), la reacción se completa prácticamente en 10 minutos.

El ajuste de los datos experimentales con ayuda de un modelo cinético pseudo homogéneo de tres reacciones reversibles de segundo orden, proporcionó un valor de 1,631 litros/ mol min para la constante de reacción entre los acylglicéridos y el metanol (en presencia de 0,7% de catalizador), un valor de 0,462 para las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas con la formación de diacyl y monoacylglicéridos y un valor 100 veces más grande para la constante de equilibrio de la reacción de formación de glicerina.

El grado de conversión final del aceite y la calidad del producto obtenido, con respecto a glicerina y glicéridos residuales, son mayores con las más altas concentraciones de catalizador y alcohol empleadas, aunque el uso de concentraciones elevadas de alcohol dificulta la separación del biodiesel y la glicerina producida.

En base a la información obtenida en laboratorio, se realizó el diseño de una planta piloto discontinua, con capacidad de producir 10 barriles de biodiesel (1 600 litros) por día. A precios de 0,534 \$US/litro para el biodiesel y 0,800 \$US/kg

para la glicerina de grado técnico, la TIR calculada para el proyecto es de 24,5%, lo que permite inferir que este tipo de industria puede desarrollarse en el país. Además de ser un incentivo a la mayor utilización de la capacidad industrial extractora instalada y sustituir parcialmente las importaciones de diesel mineral, el proceso podría ser una alternativa ante la posible pérdida de los mercados preferenciales de exportación para soja en grano y aceites vegetales de Bolivia.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IEA, *Key World Energy Statistics 2005*, STEDI, France, 2005.
- [2] H. Röper. *Umwelt-und Ressourcen-schonende Synthesen und Prozesse, Perspektiven der industriellen Nutzung nachwachsender Rohstoffe, insbesondere von Stärke und Zucker*, 4.-6.Sept. 2000, Oldenburg.
- [3] M. Eggersdorfer et al. *FEMS Microbiol.*, Rev. 103, 1992, pp. 355.
- [4] C.J.Campbell. *Presentation at the Technical University of Clausthal*, December 2000.
- [5] K. D. Vorlop, T. Willke. *Biokonversion nachwachsender Rohstoffe-Hemmnisse und Perspektiven, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)*, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig.
- [6] Universal Industrial Gases Inc., *Air: Composition and Properties*, Internet: <http://www.uigi.com/air.html> [Dic. 28, 2005].
- [7] *Renewable energy - A key solution to climate change*, European Renewable Energy Council, Renewable Energy House, 2003. Internet: www.erec-renewables.org [Dic. 28, 2005].
- [8] J. Montaña. *Estudio técnico - financiero para la implementación de una planta piloto para la elaboración de biodiesel*, Tesis, Universidad Privada Boliviana, 2005.
- [9] K. Krich. *Biomethane from Dairy Waste. A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California*, July 2005.
- [10] K. Tyson. *Biodiesel Handling & Use Guidelines*, EERE-DOE, 2004. Internet: <http://www.osti.gov/bridge> [Dic. 28, 2005].
- [11] OECD – IEA, *Biofuels for Transport, an International Perspective*, Chirat Ed., ISBN 92 64 01 51 24, April 2004, Paris – France.
- [12] M. Pardo y E. Gudynas. *Soja en Bolivia, la encrucijada entre mercados, tecnologías e impactos*, Observatorio del Desarrollo, CLAES, D3D, Diciembre 2005.
- [13] G. Knothe et al. *Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*, Oil Chemical Research, National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Peoria, IL 61604, 1996.
- [14] American Soybean Association. Internet: <http://www.asa-europe.org/SoyInfo/compositione.htm>, [Dic. 28, 2005].
- [15] W. R. Nitske and C. M. Wilson. *Rudolf Diesel: Pioneer of the Age of Power*, University of Oklahoma Press, 1965, pp.139.
- [16] J. M. Encinar. *Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol*, Energy & Fuels 2002, 16, pp. 443-450.
- [17] H. Noureddini and D. Zhu. *Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*, JAOCS, Vol 74, N° 11, 1997.
- [18] D. Darnoko and M. Cheryan. *Kinetics of Transesterification of Palm Oil in a Batch Reactor*, JAOCS, Vol. 77, N° 12, 2000.
- [19] J. M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química*, CECSA, México, 3ª Edición, 1995, p.276
- [20] O. Probst. *El biodiesel como alternativa limpia y renovable para el transporte*, Transferencia, No. 56, Tec de Monterrey, Campus Monterrey, Octubre de 2001.
- [21] *Environmental Protection Agency, Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*, EPA420-P-02-001, October 2001.
- [22] J. Van Gerven et al. *Biodiesel Production Technology*, August 2002–January 2004, NREL/SR-510-36244, July 2004.
- [23] *Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography*, ASTM D 6584-00.
- [24] R. W. Heiden. *Analytical Methodologies for the determination of Biodiesel Ester Purity-Determination of total methyl esters*, National Biodiesel Board Final Report NAB Contract 520320-1, 1996.
- [25] V. C. Mehlenbacher. *Enciclopedia de la química industrial, Análisis de grasas y aceites*, Tomo 6, Ediciones Urmo, España, 1977, pp. 496-505.
- [26] A. Srivastava and R. Prasad. *Triglycerides based diesel fuels; Renewable & Sustainable Energy*, Reviews Vol. 4, 2000, pp 111-133.
- [27] G. W. Mushrush et al. *Biodiesel Fuels: Use of soy oil as a blending stock for middle distillate Petroleum fuels*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol 39, 2000, pp 3945-3948.
- [28] R. Singh. *Literature Review on Biodiesel*, South Pacific Geoscience Commission, 2003.