



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE COSTA RICA
Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Informe final

Proyecto
Producción de Biodiesel
Código 5402-1490-1001

Investigador principal
Dr. Benito A. Stradi Granados

Asistente
Est. Wilbrich Ramirez Gómez

-Agosto 2006-

RESUMEN

Este proyecto inicia como una respuesta a la necesidad del desarrollo de una tecnología **comprobada localmente** para producir biocombustibles. La estrategia fundamental es usar aceite de palma africana y etanol en presencia de un catalizador para producir biodiesel. Durante el año 2005 desarrollamos multiples pruebas para perfeccionar la tecnologia descrita en la literatura basada en metanol y aceite de soya.

El trabajo fue exitoso y en el mes de setiembre, en nuestro segundo grupo de pruebas, logramos preparar un biodiesel de buena calidad el cual probamos en el laboratorio de lubricantes de la empresa Matra.

Tuvimos el apoyo de la Compañía Numar que nos donó el aceite de palma refinado, de Coopeagropal que nos dono el aceite crudo y de recicló de palma, de la Liga Agrícola Industrial de la Caña que nos dono el etanol absoluto y del ITCR que proveio capital semilla para gastos de laboratorio y analisis.

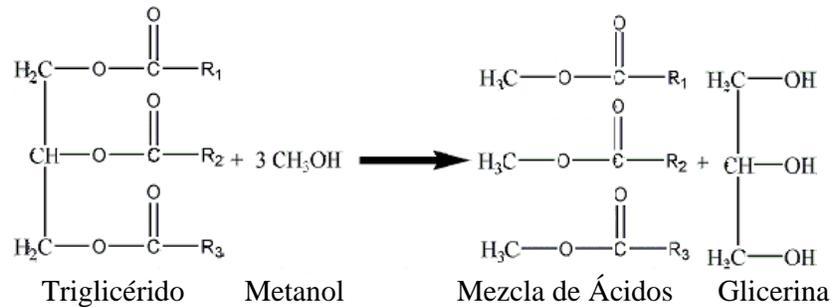
El Investigador Principal proveio recursos para cubrir viaticos, literatura, transporte y una cuota importante de horas de trabajo no remuneradas.

La contribución del asistente estudiante Sr. Wilbrich Ramirez Gomez fue particularmente importante para llevar este proyecto a la consecución de los resultados esperados.

Mi agradecimiento como Investigador Principal a LAICA, Numar, Coopeagropal, MATRA, y al ITCR por sus aportes a este trabajo.

1. INTRODUCCION

Biodiesel se produce por medio de la transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol (generalmente metanol o etanol) en presencia de un catalizador (US Patent 6 015 440; Biodiesel Production and Quality published by the National Biodiesel Board; Biodiesel Sustainable Systems, LLC Montana Biodiesel. La reacción correspondiente es:



donde R_1 , R_2 , y R_3 son cadenas de alifáticas que reciben el nombre de cadenas de ácidos grasos.

Al-Widyan y Al-Shyoukh (2002) realizan la transesterificación de aceite usado de palma y encuentran que debido a la presencia de ácidos grasos libres se necesita un paso adicional de esterificación en el que el ácido sulfúrico funciona mejor que el clorhídrico en presencia de un 100 % de exceso de etanol.

Demirbas (2003) estudia la conversión de aceites vegetales en metanol supercrítico usando vías catalíticas y no catalíticas. Demuestra que se pueden alcanzar conversiones en exceso de un 90 % a temperaturas por debajo de 125 °C, se deja para una etapa futura la etapa de conversión financiera con el procedimiento sin fluido supercrítico.

Dorado *et al.* (2003) estudian las emisiones de un motor de Diesel utilizando aceite de oliva usado encuentran una reducción de un 58.9 % en CO y de un 8.6 % en CO₂ con respecto a las emisiones de con diesel tradicional. Sin embargo las emisiones de NO y SO₂ aumentaron en un 37.5 % y 57.7%, respectivamente. El aumento más dramático fue de NO₂ en un 81 %, lo que en la opinión de los autores indica de que la máquina a usar biodiesel debe estar afinada.

Abreu *et al.* (2004) discuten la utilización de complejo metálicos como catalizadores en la transesterificación homogénea de aceites vegetales de Brasil. Concluyen que se pueden utilizar alcoholes con peso molecular más alto que el etanol y metanol en donde complejos de estaño y pirone pueden ser utilizados.

Warabi *et al.* (2004) discuten la reactividad de triglicéridos y ácidos grasos libres del aceite de soya en alcoholes supercríticos. Ellos encontraron que para metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol and octanol la transesterificación ocurre más lentamente que la transesterificación.

Dmytryshyn, *et al.* (2004) hicieron la síntesis y caracterización de esters derivados de aceite vegetal. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Biotechnology Resource* **92**, 55-64. They studied the transesterification of four vegetable oils with methanol and KOH as catalyst, the canola methyl ester was the best candidate as diesel additive with physical and chemical characteristics similar to those of diesel fuel.

El Biodiesel es un sustituto del diesel derivado del petróleo con las características de ser renovable y de tener una inherencia mínima negativa en el medio ambiente. Desde los años ochentas, el trabajo realizado en sustitutos de los derivados del petróleo fue generado por la crisis del 1982, en la cual existió racionamiento de combustibles en los Estados Unidos de Norteamérica. En el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) se estudio desde alrededor de 1985, el uso de aceites de plantas como precursores de sustitutos de combustibles fósiles, en esos años la investigación fue hecha con el aceite de una leguminosa (rape seed oil) como sustrato. En la década de los 90's, el momentum creció en apoyo a sustitutos de derivados del petróleo que fuesen renovables debido a la constante inestabilidad de las fuentes petrolíferas en regiones beligerantes. Un nuevo candidato lo ha constituido el uso de aceite vegetal tanto usado como virgen como fuente de biocombustibles. Especialmente importante es ésta opción porque puede ejecutarse en regiones con poco petróleo con el consiguiente aumento en empleo local y seguridad energética. Particularmente, aceite vegetal de cocina usado, la fuente más barata de materia prima, aparece en la literatura científica como una fuente de combustibles alternativos en la forma de biodiesel.

Las principales ventajas del biodiesel, adicionalmente a la creación de empleo y riqueza locales, es que tiene propiedades que son muy similares a las del diesel en lo que se refiere a potencia y combustión. Esto hace que el biodiesel se pueda usar sin cambios a las máquinas diesel tradicionales. Más importante es que el biodiesel no contamina el ambiente con compuestos tóxicos aromáticos, hidrocarburos, hollín, y humo negro. El biodiesel se combustión a más limpiamente y su principal contraindicación es que produce más compuestos nitrosos (NOx) en el escape de las máquinas diesel. Investigaciones en el área indican que esas emisiones se pueden minimizar con el afinamiento de la máquina diesel, lo que con los estándares actuales no representa un inconveniente significativo. Desde las perspectivas técnica y financiera, tiene sentido que el desarrollo y uso del biodiesel sea incentivado en este país considerando las grandes extensiones de tierra que fueron usadas para plantar bananos por transnacionales, ahora abandonadas, y que se podrían utilizar para producir nuestro propio petróleo de palma.

Para poner en perspectiva el valor económico de esta alternativa. El país consume mensualmente alrededor de 68 millones de litros de diesel y el diesel se vende a 260 colones por litro esto equivale a 17 680 millones en ventas por mes. Supongamos por ejemplo que el 20% de la demanda de diesel es satisfecha, esto significa 3 536 millones inyectados a la economía nacional y que no necesariamente saldrán del país en forma de dólares por ventas petroleras. Si un dólar vale 470 colones entonces los dolares que no salen del país por mes serían 7.5 millones de dólares en un año es un ahorro de 90 millones de dólares. que equivaldría a un 5.3% de la deuda estimada por importaciones para el año 2005 estimado en 1 698 millones de dólares. Desde luego si en lugar de hacer una sustitución de solo el 20%, se lograría un mejor balance comercial.

Economic forecast summary Costa Rica

	2004	2005	2006
Real GDP (% change)	3.9	2.9	2.3
Consumer prices (% change; av)	12.3	11.3	9.8
Exchange rate C:US\$ (av)	439.6	480.1	522.0
Current account (US\$ m)			
Goods: exports fob	6,237	6,546	6,784
Goods: imports fob	-8,042	-8,244	-8,149
Trade balance	-1,805	-1,698	-1,365
Current-account balance	-984	-818	-639
Current-account balance (% of GDP)	-5.4	-4.3	-3.2
External financing (US\$ m)			
Financing balance	-1,394	-1,267	-1,060
Total debt	6,006	6,203	6,261
Total debt service	718	798	804
Debt-service ratio, paid (%)	7.8	8.0	7.7
Debt-service ratio, due (%)	7.8	8.0	7.7

2004 The Economist Intelligence Unit Ltd.

Costa Rica: Country risk summary. EIU ViewsWire. New York: Dec 30, 2004.

Los objetivos general de esta investigacion fue llevar a cabo la **Síntesis de biodiesel a partir de aceite de palma** para realizar dicha sintesis actividades son necesarias. Estas son realizadas a través de Obetivos específicos, que son **1) derivatización del aceite de palma, 2) purificación del biodiesel, 3) prueba del biodiesel en un máquina diesel, 4) valoración de emisiones, 5) derivatización del glicerol, 6) prueba del biodiesel más eter en una máquina diesel, 7) valoración de emisiones y 8) reporte de resultados**

2. MATERIALES Y METODOS

Materiales

El aceite de palma refinado (manteca) utilizado fue donado por el grupo Numar, empresa que se encarga de la producción y refinado de aceites vegetales en el país. El etanol que se utilizó en el proceso, etanol absoluto 99.67%, fue donado por la Liga Agrícola Industrial de la Caña (LAICA), los demás reactivos utilizados eran de grado analítico.

Métodos

Los análisis de la composición de los aceites fueron realizados en el Laboratorio de Control de Calidad del grupo Numar y en el Laboratorio de Servicios a la Industria, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica.

Las pruebas de combustión se realizaron en el dinamómetro del grupo MATRA y para el análisis de gases se utilizó un analizador de gases Orsat portátil (Calc-C).

La esterificación fue realizada en medio ácido (Canacki y van Gerpen, J. 1999).

3. RESULTADOS

Se sometieron a consideración del Consejo de Investigación un objetivo general y un grupo de objetivos específicos. A continuación se indica como se cumplieron esos objetivos.

OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

Objetivo General: Síntesis de biodiesel a partir de aceite de palma.

El producto final fue un biodiesel de basado en palma africana y etanol que fue documentado el 23 de mayo del 2005.



Figura 1. Biodiesel basado en aceite de palma refinado y etanol. Se muestra la separación de fases característica en donde el biodiesel es la fase superior y la glicerina acida la fase inferior.

La fase de biodiesel es separada por decantación. El exceso de etanol es extraído por destilación. Las trazas de agua son extraídas con dos lavados con agua destilada.

Este biodiesel después fue probado en el laboratorio de lubricantes de Matra el 16 de setiembre del 2005 en nuestra segunda serie de pruebas.

También hicimos una medida de emisiones con varias muestras constituidas por diferentes mezclas de Biodiesel y Diesel de petróleo. Específicamente fueron probadas mezclas que contenían 100 % combustible diesel de petróleo, 80 % diesel de petróleo-20% biodiesel, 20% diesel de petróleo-80% biodiesel, y 100% biodiesel. Las pruebas las realizamos en el laboratorio de lubricantes de MATRA utilizando un motor Caterpillar de 257 caballos enfriado por agua montado en un dinamómetro. El motor funcionó por lo menos 25 minutos con cada uno de los combustibles.



Figura 2. Pruebas de biodiesel en Setiembre del 2005. El Ing. Edwin Montero en la figura izquierda (centro) Jefe del Laboratorio de Lubricantes de Matra nos ayudo en el montaje y ejecucion de las pruebas. El motor montado en la plataforma del dinamometro se muestra en la figura a la derecha.

Las viscosidades cinemática y absolutas del producto final fueron 4.530 centiStokes y 3.791 centiPoise a 40 °C. La viscosidad cinemática recomendada por la norma ASTM D 6751-03 indica que la viscosidad cinemática este en el rango de 1.9-6.0 centiStoke a 40 °C, nuestro valor de 4.53 esta en ese rango.

La prueba más importante era la que correspondia a un 100 % de biodiesel alimentando al motor. Durante esa prueba el motor funcionó sin perdida de potencia apreciable. Lo que es más importante, no se daba la emisión de humo irritante en los ojos tradicional de las máquinas diesel. Hicimos una grabación de la prueba con el motor fucionando con carga aplicada por el dinamómetro para reportar este pequeño exito en forma visual. Note que no se da el humo negro esperado de un motor diesel aunque el motor esta funcionando con carga y la salida se contrasta contra un fondo blanco. Tambien se observa la linea de alimentación con biodiesel funcionando como un líquido de un color amarillo tenue..



Figure 3. Corrida con biodiesel al 100 % sin producción de humo irritante y con carga en el motor.

Hicimos la medida de la composición de los gases de combustion utilizando un medidor Orsat para todas las muestras y nos interesa en especial referirnos al caso de usar 100 % biodiesel y 100% diesel de petroleo. Estas mediciones tienen que repetirse utilizando un metodo EPA con el **equipo correspondiente** por un **laboratorio certificado**.

Encontramos la misma tendencia que se reporta en la literatura con referencia a la reducción en CO y SO₂ con el uso del biodiesel. Al usar diesel de petróleo se tiende a saturar el sensor con óxidos de nitrógeno por lo que primero se hicieron las medidas del biodiesel y después las que correspondían a concentraciones mayores de diesel de petróleo. De tal manera, que en la Tabla 1 la información en la columna 1 es la más confiable. Es importante indicar que durante el primer set de corridas en marzo del 2005 tuvimos un comportamiento similar en la reducción de emisiones.

Análisis	100% Biodiesel	100% Diesel
O ₂ (%)	18.1	17.1
CO (ppm)	250	609
NO (ppm)	165	217
NO _x (ppm)	156	227
SO ₂ (ppm)*	0	-33
TS (°C)	29	30
Oil motor Pressure (psi)	54	54
RPM	1775	1798
Temperatura enfriamiento (°C)	78.8	79.6
Torque (Nm)	150	150
Duración (min)	29.30	25

Tabla 1. Análisis de gases para diesel de petróleo y biodiesel en un motor caterpillar de 257 caballos. Pruebas realizadas en MATRA con carga (segunda visita 16/09/2005).

*Valores negativos del SO₂ pueden ser causados por el NO_x en el combustible.

Con lo anterior se cumplió con el objetivo principal de lograr preparar un biodiesel a partir de aceite de palma refinado y etanol. Existieron múltiples dificultades. Mejoras pueden ser retomadas en una etapa de producción.

Los objetivos específicos fueron cumplidos en la forma en que se detalla a continuación.

Objetivos específicos:

1) derivatización del aceite de palma

Se realizaron corridas para probar la esterificación de aceite de palma y de soya en medio ácido y básico. El aceite de palma refinado en reacción básica con etanol no genera una separación de fases, que es característica en la producción de biodiesel. Inicialmente se hicieron las pruebas de síntesis y recuperación en un reactor Schott de vidrio con condensador de 2 litros. Para preparar suficiente biodiesel para las pruebas

en MATRA se utilizo una unidad de 30 litros de polietilileno, con condensador, y calentador.



Figure 4. Unidades para las pruebas de síntesis y recuperación. A la izquierda un reactor de 2 litros y a la derecha el reactor de 20 litros.

2) purificación del biodiesel

El biodiesel contiene trazas de catalizador y glicerina se hacen dos lavados al 10% del volumen de biodiesel con agua destilada previo a su uso.

3) prueba del biodiesel en un máquina diesel

A este punto ya nos referimos en la sección anterior.

4) valoración de emisiones

A este punto ya nos referimos en la sección anterior.

5) derivatización del glicerol

Llevamos a cabo la derivatización del glicerol utilizando la reacción de John esta requiere cromo como catalizador. Estimamos que la utilización de metales pesados es poco deseable y descontinuamos la producción de éteres a partir de glicerol.

6) prueba del biodiesel más eter en una máquina diesel

Descontinuamos la derivatización de glicerol hacia eter y en su lugar ensallamos la formación de geles entre glicerol y ácido cítrico. Glicerol polimeriza con ácido cítrico lo que abre otra serie de oportunidades para este subproducto para empaques, emulsificación y drug delivery.

7) valoración de emisiones

Se hicieron las valoraciones de emisiones ya indicadas.

8) reporte de resultados

Este documento constituye el reporte final de resultados. En conjunto con el asistente espero poder publicarlos durante el año 2006.

4. CONCLUSIONES

1. En cuanto al objetivo principal **Síntesis de biodiesel a partir de aceite de palma** se logro la síntesis de biodiesel utilizando aceite de palma y etanol. El producto final fue puesto a prueba satisfactoriamente en MATRA. En proyecto en su primera fase esta concluido. No se llevara a una segunda fase por falta de contenido económico.

2) En cuanto al objetivo específico **Derivatización del aceite de palma** se logro la transesterificación del etanol y la palma africana para formar un biodiesel basado en esteres etílicos.

3) En cuanto al objetivo específico **Prueba del biodiesel en un máquina diesel** el biodiesel de esteres etílicos fue ensayado en MATRA con una disminución sustancias de emisión de gases toxicos.

4) En cuanto al objetivo específico **Valoración de emisiones** el biodiesel de palma africana y etanol produce menos monoxido de carbono, dióxido de azufre y óxidos nitrosos que el diesel tradicional.

5) En cuanto al objetivo específico **Derivatización del glicerol** se derivatizo el glicerol hacia dehidroxiacetona utilizando la reacción de Jones, pero no se recomienda dicha derivatización por el uso de cromo como agente oxidante y que después se convierte en un contaminante del agua de lavado.

6) En cuanto al objetivo específico **Prueba del biodiesel más eter en una máquina diesel** estas pruebas fueron suspendidas hasta tanto no se pueda prescindir del uso de cromo como oxidante y que es un contaminante del agua de lavado.

7) En cuanto al objetivo específico **Valoración de emisiones** esta pruebas fueron suspendidas para evitar emisiones del cromo.

8) En cuanto al objetivo específico **Reporte de resultados** los resultados fueron reportados en Febrero 2006 y no han cambiado a la fecha.

5. BIBLIOGRAFÍA.

1. Abreu, F. R., Lima, D. G., Hamú, E. H., Wolf, C. and Suarez, P. A. Z. (2004). Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis* **209**, 29-33.
2. Al-Widyan, M. I. and Al-Shyoukh, A. O. (2002). Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology* **85**, 253-256.
3. Canacki, M., van Gerpen, J. (1999). Biodiesel Production via Acid Catalysis. *Transactions of the ASAE* **42**(5): 1203-1210.
4. Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion & Management* **44**(13), 2093-2109.
5. Dmytryshyn, S. L., Dalai, A. K., Chaudhari, S. T., Mishra, H. K. and Reaney, M. J. (2004). Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Biotechnology Resource* **92**, 55-64.
6. Dorado, M. P., Ballesteros, E., Arnal, J. M., Gómez, J., and López, F. J. (2003). Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel* **82**, 1311-1315.
7. Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez, J. J., and Tejedor, A. (2002). Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy & Fuels* **16**, 443-450.
8. Durbin, T. D., Collins, J. R., Norbeck, J. M. and Smith, M. R. (2003). effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science & Technology* **34**(3), 349-355.
9. Puhan, S., Vedaraman, N., Sankaranarayanan, G., Bharat Ram, B. V. (2005). Performance and emission study of Mahua oil (*Madhuca Indica* oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel engine. *Renewable Energy* **30**, 1269-1278.
10. Sheldon, R. A. (1993). *Chirotechnology*. Marcel Dekker, New York.
11. Suppes, J. G., Dasari, M. A., Doskocil, E. J., Mankidy, P. J., and Goff, M. J. (2003). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* **257**(2), 213-223.
12. Tyson, K. S. (2005). DOE analysis of fuels and coproducts from lipids. *Fuel Processing Technology* **86**, 1127-1136.
13. van Gerpen, J. (2005). DOE analysis of fuels and coproducts from lipids. *Fuel Processing Technology* **86**, 1097-1107.

13. Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* **91**, 283-287.