

Dr. Jordi Bonet Ruiz  
*Departament d'Enginyeria Química*

Dr. Joan Llorens Llacuna  
*Departament d'Enginyeria Química*



# Treball Final de Grau

**Biodiesel synthesis from various kinds of oils and fats.**

**Obtenció de biodièsel a partir de diferents tipus d'olis i greixos.**

Joan Subirana Puigcasas

*June 2014*



Dos campus d'excel·lència internacional





Aquesta obra està subjecta a la llicència de:  
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>



*A la meva família i amics pel seu suport.*

*Al Jordi i l'Alexandra Bonet per la seva ajuda.*



**REPORT**





# CONTENTS

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| <b>1. SUMMARY</b>                       | <b>3</b>  |
| <b>2. RESUM</b>                         | <b>5</b>  |
| <b>3. INTRODUCTION</b>                  | <b>7</b>  |
| 3.1. History                            | 9         |
| 3.2. Biofuels                           | 10        |
| 3.2.1. Bioalcohols                      | 10        |
| 3.2.2. Biodiesel                        | 11        |
| <b>4. OBJECTIVES</b>                    | <b>13</b> |
| <b>5. REACCIÓ DE TRANSESTERIFICACIÓ</b> | <b>13</b> |
| <b>6. REACTANTS I PRODUCTES</b>         | <b>15</b> |
| 6.1. Olis                               | 15        |
| 6.1.1. Jatropha curcas                  | 15        |
| 6.1.2. Oli d'oliva                      | 16        |
| 6.1.1. Microalgues                      | 17        |
| 6.1.1. Grassa de condro                 | 18        |
| 6.2. Glicerina                          | 18        |
| 6.3. Biodièsel                          | 20        |
| 6.3.1. Normativa EN 14214               | 20        |
| 6.3.2. Normativa ASTM DM D6751-08       | 21        |
| <b>7. MÈTODE</b>                        | <b>22</b> |
| <b>8. PROCÉS PROPOSAT</b>               | <b>23</b> |
| <b>9. RESULTATS</b>                     | <b>25</b> |
| 9.1. Reactivitat compostos              | 25        |

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 9.1.1. Influència del nombre de dobles enllaços i llargada de cadena | 26        |
| 9.2. Procés proposat                                                 | 28        |
| 9.2.1. Nombre d'etapes reactives-extractives                         | 29        |
| 9.2.2. Nombre d'etapes de la zona d'extracció                        | 30        |
| 9.2.3. Quantitat de metanol                                          | 32        |
| 9.2.4. Glicerina                                                     | 32        |
| 9.2.5. Quantitat de catalitzador                                     | 34        |
| 9.2.6. Oli de Jatropha curcas                                        | 36        |
| 9.2.7. Oli de la microalga Spirulina                                 | 38        |
| 9.2.8. Oli de la microalga Spirogyra                                 | 39        |
| 9.2.9. Oli de la microalga Tolypothrix                               | 41        |
| 9.2.10. Grassa de moll de l'os                                       | 42        |
| 9.2.11. Glicerina produïda                                           | 43        |
| 9.2.12. Estudi energètic                                             | 44        |
| <b>10. CONCLUSIONS</b>                                               | <b>47</b> |
| <b>11. REFERENCES AND NOTES</b>                                      | <b>49</b> |
| <b>12. ACRONYMS</b>                                                  | <b>51</b> |
| <b>APPENDICES</b>                                                    | <b>55</b> |
| <b>APPENDIX 1: BIODIESEL COMPOSITION</b>                             | <b>55</b> |
| <b>APPENDIX 2: ENERGY ANALYSIS</b>                                   | <b>61</b> |

## 1. SUMMARY

During the last years, the need to find alternative fuels has increased due to the exhaustion of this energy source. Its consumption also generates high energy dependence for non-producer countries. Biodiesel can be a good alternative thanks to its similar characteristics as fossil fuels which are used nowadays. Moreover, automobiles could be adapted easily.

The usual biodiesel's process production consists on triglycerides transesterification using an excess of methanol and doing a downstream process that consists in a distillation column to recover the methanol with the energy consume that it produces.

The alternative process proposed by García Jurado et al (2013) consists in an hybrid column with two areas, a reactive-extractive area and another only extractive. In this column the reactant flow in countercurrent and the glycerine produced is used to recover the methanol, saving energy. Another advantage is the possibility to work in stoichiometric methanol conditions with the consequent saving that produces.

Using an hybrid reactive-extractive column, in this project, it has been simulated biodiesel production using different pure oils and also mixes of them simulating the composition of different oils. The oils used as a raw material don't compete with the production of foods. For example, *Jatropha curcas* oil which is a non-edible plant or some microalgae oil which could allow a higher production of biodiesel with less cultivated areas. Other oils as used frying oil or oil from animal fats also have been simulated in order to obtain biodiesel. Moreover, it will help to reduce the impact that these wastes can generate finding a way to reuse them.

In the simulation of pure oils, it has been possible to obtain biodiesel with an hybrid column with 5 reactive-extractive stages and 9 extractive stages. As more double bonds the triglyceride has, less conversion has been obtained. In the simulation of mixes of pure oils, an important amount of triglycerides have appeared, the 8,75% in the *Tolypothrix* microalgae oil, but using a 10% more of methanol the problem has been overcome.



## 2. RESUM

En els últims anys, la necessitat de trobar combustibles alternatius ha augmentat a causa de l'esgotament dels combustibles fòssils. El seu consum també genera una alta dependència energètica pels països no productors. El biodièsel pot ser una bona alternativa gràcies a la similitud de les seves característiques als combustibles fòssils que s'utilitzen actualment. A més a més, el parc automobilístic actual es podria adaptar fàcilment a l'ús de biodièsel.

El procés habitual de producció de biodièsel consisteix en la transesterificació dels triglicèrids utilitzant un excés de metanol i fent un procés de recuperació de metanol consistent en una columna de destil·lació, causant un important consum energètic.

El procés alternatiu proposat per García Jurado et al (2013) consisteix en una columna híbrida amb dues zones, una zona reactiva-extractiva i una altra zona només extractiva. En aquesta columna els reactants transcorren en contracorrent i la glicerina produïda és utilitzada per recuperar el metanol, permetent un important estalvi d'energia. Un altre avantatge és la possibilitat de treballar en condicions estequiomètriques de metanol amb l'estalvi que això suposa.

Utilitzant una columna híbrida reactiva extractiva, en aquest projecte s'ha simulat la producció de biodièsel utilitzant diferents olis purs i també barreges d'ells aproximant-se a la composició de diferents olis. Els olis utilitzats com a matèries primeres no competeixen amb la producció d'aliments. Per exemple, l'oli de *Jatropha curcas* és una planta no comestible o en el cas de l'oli de microalgues, el seu ús permetria una producció més alta de biodièsel amb menys hectàrees. Altres olis com l'oli utilitzat per fregir o la grassa animal també han estat simulats per obtenir biodièsel. A més a més, el seu ús ajuda a reduir l'impacte d'aquests residus.

En les simulacions d'olis purs, s'ha pogut obtenir biodièsel amb una columna amb 5 etapes reactives i 9 d'extractives. Com més dobles enllaços té el triglicèrid, menys conversió s'ha obtingut. En la simulació de barreges d'olis purs, ha aparegut un percentatge important de triglicèrids, el 8,75% en el cas de l'oli de l'alga *Tolypothrix*, però utilitzant un 10% més de metanol, el biodièsel ja compleix la normativa.



### 3. INTRODUCTION

Another kind of alternative energy sources such as biofuel have been developed in the last years. It is estimated that known petroleum reserves will be depleted in less than 50 years at the present rate of consumption [1].

Moreover, biodiesel isn't only a way to reduce the fossil fuel dependence; it can allow those countries which don't have petroleum resources, being more energy independent. The most of the petroleum reserves are in Middle East, North and Latin America. For this reason, the most of the European countries have important energy dependence, especially on Russian gas reserves [2].

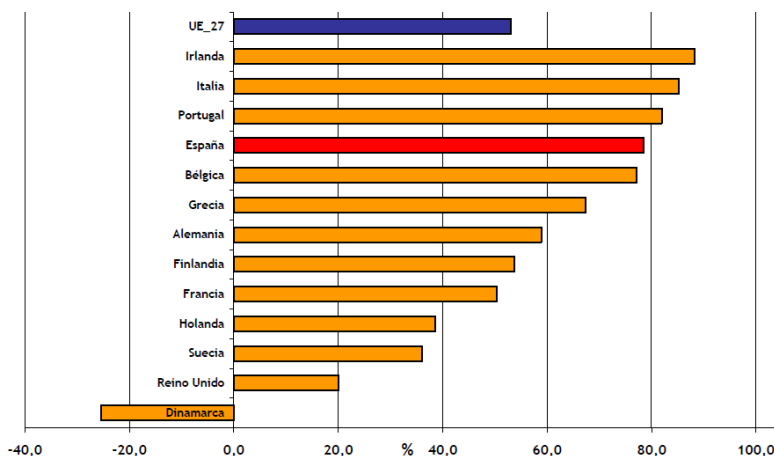


Figure 1. Energy dependence UE27 2007/2008 [3].

Biodiesel also helps to reduce CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> emissions which have increased in the last century due to fossil-fuel combustion. For this reason, the EU is promoting the use of renewable energies. In 2009, the European Parliament passed the Directive 2009/28/CE to promote the use of energy from renewable sources and include the 20% of renewable energies in energy consumption. This Directive also says that the 10% of the energy used in transport sector by 2020 will have to come from renewable sources. In this way, biodiesel is a good alternative for

diesel vehicles without being necessary important changes in the engine thanks to its similar viscosity.

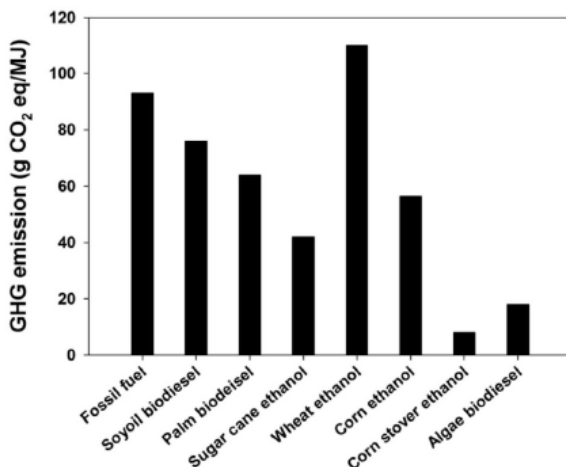


Figure 2. Life cycle of GHG emissions from different sources of biofuel [4].

Biofuels are the fuels which are produced from biomass. The use of biofuels gives some advantages. They are available from common biomass sources, they allow reducing greenhouse gas emissions, they have an environmentally friendly potential and they are biodegradable and contribute to sustainability [5].

Nowadays, there are different technologies available to produce biodiesel using transesterification. Usually, the transesterification is produced in a batch in a temperature between 60 and 70 °C at atmospheric pressure with the presence of alkaline catalyst. It's also necessary an excess of methanol, from 5/1 to 30/1 (molar relation between methanol and oil). The purifying process and methanol recovery is usually done by distillation with the energy requirements it carries. The process also generates an important amount of glycerol, in the production of 100 kg of biodiesel, approximately 10 kg of glycerol are obtained with a purity of 50-55% [6].

The process with an hybrid extractive column consists in a liquid-liquid extraction column with two zones, a reactive-extractive zone and another one which is only extractive. This process also uses the affinity between methanol and glycerine, which are polar compounds, to



extract methanol from FAME. It requires less energy (one-fifth of the energy required in the other existing processes) and uses the glycerol produced [7].

The process was firstly used by Garcia Jurado et al (2013) using a simplified feed of pure triolein and later was used by Benet Surroca et al (2013) simulating the production of biodiesel using palm oil as a raw material.

In this project, the process with an hybrid extractive-reactive column will be used to simulate the production of biodiesel using as raw materials product that don't compete with the production of foods. For example, *Jatropha curcas* oil which is a non-edible plant or some microalgae oil which could allow a higher production of biodiesel with less cultivated areas. Other oils as used frying oil or oil from animal fats also will be simulated in order to obtain biodiesel. Moreover, it will help to reduce the impact that these wastes can generate finding a way to reuse them.

### 3.1. HISTORY

Transesterification in vegetable oils was developed in 1853 by E. Duffy and J. Patrick with the aim of obtaining glycerin to produce soap. In 1893 the engineer Rudolf Diesel patented de design of an internal combustion engine which worked with peanut oil [8].

With the popularization of petroleum and due to its low cost, the use of biofuels decreased. During the Second World War the interest in the use of biofuels increased. In 1937, G. Chavanne was granted a patent called "Procedure for the transformation of vegetable oils for their use as fuels". (Belgian Patent 422877). This patent describes the process of transesterification with the objective to separate the fatty acids from the glycerol in order to reduce the viscosity and achieve a better combustion [8].

In 1977, the Brazilian engineer Expedito Parente developed the biodiesel's production method. His patent was the first which described the industrial production of biodiesel [9].

In 1983 a research into the use of transesterified sunflower oil was published internationally by South African engineers. This investigation was obtained by an Austrian company which built the first biodiesel pilot plant in 1987. Since then, biodiesel plants have appeared around the world and its consumption has highly increased in the last years [9].

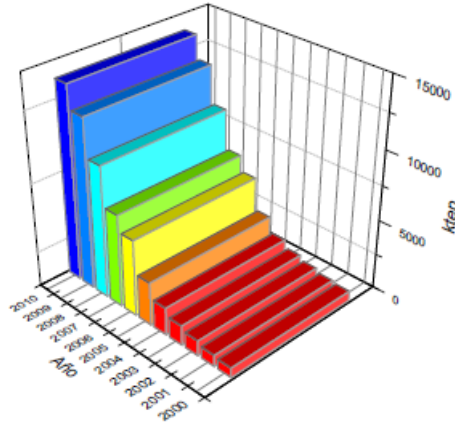


Figure 3. Biofuel consumption in Europe in the last decade [8].

## 3.2 BIOFUELS

There are different categories of liquid biofuels: (a) bioalcohols, (b) biodiesel and (c) bio-synthetic oils.

Biofuels also can be classified into three generations. The biodiesel from the first generation was produced from food crops such as sugarcane or corn. The increase in food prices and the unsustainability to use them to produce biodiesel caused the appearance of a second generation. This generation uses waste-cooking oil and animal fats to produce biodiesel. Recently, a third generation has appeared and the use of microalgae is being studied and considered [10].

### 3.2.1. Bioalcohols

In diesel internal combustion engines can be used different kind of alcohols such as methanol, ethanol, propanol and butanol. However, only the use of methanol and ethanol is technically and economically suitable [11].

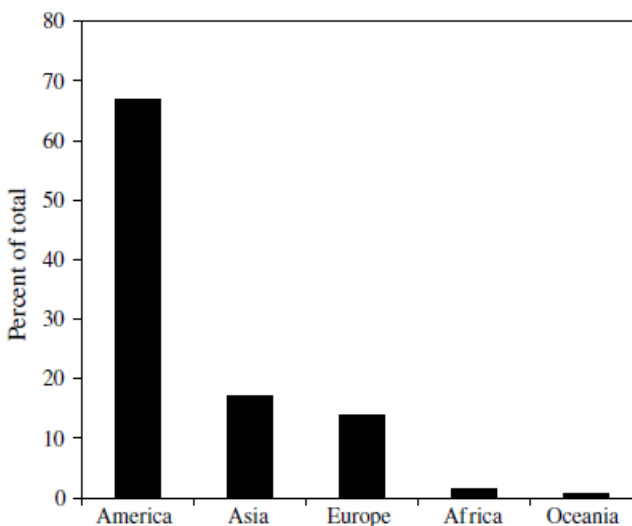


Figure 4. Ethanol production in different continents [11].

Ethanol is produced through the sugars fermentation. These sugars are obtained from sugar beet, wheat, corn, straw and wood. First, it is obtained a solution containing a 12% of ethanol and later it is concentrated by distillation to produce a solution up to 96% of ethanol.

Bioethanol can be used in a mixture of ethanol (5%) and gasoline (95%) under the European Union quality standard EN 228 without the need to modify the engine. If engine modifications are done, higher level of ethanol can be used, such as E85 (85% of ethanol).

### 3.2.2. Biodiesel

Biodiesel is defined as monoalkyl esters of long-chain fatty acids derived from renewable lipid sources such as extracted plant oils or animal fats. The biodiesel produced by transesterification with methanol is composed of fatty acid methyl esters.

Vegetable oils also can be used as fuels for diesel engines, but the high viscosity they have, require modifications in the engines. For this reason, there are different ways to reduce its viscosity. These ways can be dilution, microemulsification, catalytic cracking, pyrolysis and transesterification. Transesterification is the method used to produce biodiesel.

Comparing biodiesel and diesel fuel, biodiesel has less sulfur content and less aromatic compounds. Biodiesel's flash point is higher than that from petroleum diesel or gasoline [12].

There's a wide range of oils which are used to produce biodiesel. It can be used Jathropa oil, used-frying oil, sunflower oil, soyabean oil or animal fats.

Recently, the use of microalgae to produce biodiesel is investigated because the displacement of fuels using biodiesel produced from agricultural crops is not sustainable [13].

## 4. OBJECTIVES

The main object of this report is simulate a hybrid reactive extraction column process using different oils as a raw material such as oil from *Jathropa Curcas*, animal fats or some microalgae oil. These kind of raw materials aren't edible and don't compete with the production of foods which is important to avoid food price rises.

Moreover, in this project it will be done a comparison among the simulation of different pure oils in order to determine the effect of the number of double bonds and the length of the chain (the number of carbons) in the biodiesel process production. With this comparison will be possible to determine the most appropriated oil composition to produce biodiesel.

Later, the process will be simulated using a mix of triglycerides in order to simulate different kind of oils. With these simulation will be determined the equipment and energy requirements to produce biodiesel using different oils.

The biodiesel obtained from this process will have to comply the European standards of quality, the EN 14214.

Moreover, it will be done an analyse to determine the process energy requirements and a comparison between the different pure oils.

## 5. REACCIÓ TRANSESTERIFICACIÓ

El biodièsel es produeix per una reacció de transesterificació entre greixos o olis amb alcohol per formar èsters i glicerina en presència d'un catalitzador. També és coneguda com alcoholísis. La reacció es produeix en tres etapes, primer els triglicèrids es converteixen en diglicèrids, després a monoglicèrids i al final a glicerol. La raó per la qual es fa reaccionar els olis mitjançant una reacció de transesterificació és per disminuir la viscositat dels olis.

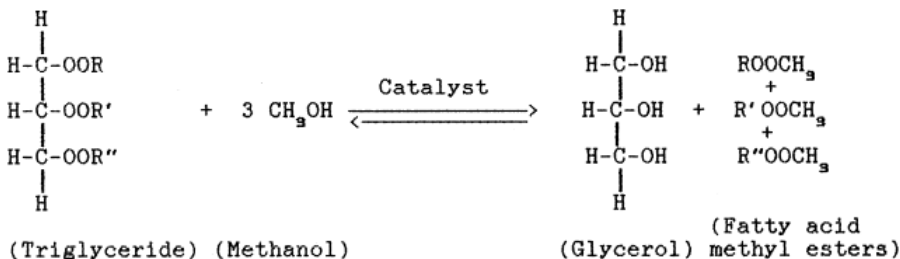


Figura 5. Reacció de transesterificació

Els alcohols més utilitzats són el metanol i l'etanol per les seves característiques físiques i químiques i pel seu baix cost. També reaccionen ràpidament amb els triglicèrids [14].

Com es pot observar a la figura 5, per realitzar la reacció de transesterificació es necessita una relació molar de 3 mols d'alcohol per 1 mol de triglicèrid. Per catalitzar la reacció es pot utilitzar àcids, bases o enzims com per exemple NaOH o àcid sulfúric. La reacció utilitzant catàlisi bàsica és unes 4000 vegades més ràpida que utilitzant catàlisi àcida, per això en la majoria de transesterificacions que es produeixen industrialment s'utilitza catàlisi bàsica [15].

Els olis vegetals contenen àcids grassos lliures (FFA) i aigua, que poden reaccionar amb el catalitzador bàsic (NaOH) formant sabons.

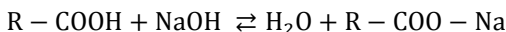


Figura 6 . Reacció de saponificació.

La producció d'aquesta reacció de saponificació no és desitjable ja que fa baixar la producció i produeix sabons, el contingut dels quals es troba limitat per la normativa. Per evitar la formació de sabons, els olis que contenen més quantitat de FFA reben un pretractament que consisteix en l'esterificació d'aquests FFA per formar metil esters catalitzant la reacció amb àcid sulfúric.

Normalment la reacció de transesterificació es produeix entre 60 i 70°C a pressió atmosfèrica (a una temperatura pròxima a la temperatura d'ebullició del metanol). En aquestes condicions s'ha de fer pretractament d'esterificació per eliminar els FFA. Estudis recents han demostrat que treballant en condicions supercrítiques de metanol es pot treballar sense utilitzar cap catalitzador i la purificació dels productes es simplifica. Però treballar en condicions

supercrítiques suposa treballar a temperatures entre 525 i 685 K i pressions entre 35 i 60 MPa [16].

## 6. REACTANTS I PRODUCTES

### 6.1. OLIS

Un dels elements necessaris per tal de produir biodièsel són els olis, la composició d'aquesta matèria primera determinarà la composició del biodièsel obtingut. A continuació, es farà una breu explicació dels olis utilitzats en les simulacions, de les seves composicions i particularitats.

#### 6.1.1. *Jatropha curcas*

La *Jatropha curcas* és una planta originària de l'Amèrica central. A partir de les seves llavors (pinyols) es pot obtenir un oli a partir del qual es pot produir biodièsel. Es pot obtenir més de 1500 kg d'oli per hectàrea [17]. La *Jatropha curcas* és una planta que creix fàcilment en terrenys pocs fèrtils, és per això, que aquesta planta té un interès especial ja que no seria necessari utilitzar terrenys de cultiu i es podria aprofitar zones desaprofitades com terrenys poc fèrtils.

Taula 1. Composició en àcids grassos de l'oli de *Jatropha curcas* [18]

| Composició oli de <i>Jatropha curcas</i> | Percentatge (%) |
|------------------------------------------|-----------------|
| Àcid oleic                               | 44,7            |
| Àcid linoleic                            | 32,8            |
| Àcid palmític                            | 14,2            |
| Àcid esteàric                            | 7,0             |
| Altres                                   | 1,3             |

### 6.1.2. Oli d'oliva

Segons l'Agència Catalana de Residus, a Catalunya es van generar a l'any 2003 unes 25.000 tones d'oli vegetal, de les quals aproximadament un tercera part es llença per les aigüeres. Aquest fet encareix els costos de tractament de les estacions depuradores d'aigües residuals i pot produir problemes ambientals si no es tracta correctament.

Aquest oli contindrà impureses per tant, abans de tractar-lo, serà necessari fer un filtrat i separació de sòlids gruixuts, una decantació de l'aigua i una posterior eliminació de sòlids mitjançant un decantador centrífug. Un cop es té l'oli net, ja es podrà preparar el biodièsel.

Taula 2. Variacions dels percentatges d'àcids grassos a l'oli d'oliva refinat a un cert temps d'escalfar-lo a 200°C. [19]

| Àcid gras \ Temps [h]       | 0 hores | 5     | 9     |
|-----------------------------|---------|-------|-------|
| <b>C7</b>                   | -       | 0,06  | 0,38  |
| <b>C8</b>                   | -       | 0,18  | 0,79  |
| <b>C16:0 (À. Palmític)</b>  | 8,39    | 1,18  | 14,64 |
| <b>C18:0 (À. Esteàric)</b>  | 1,85    | 3,34  | 3,57  |
| <b>C18:1 (À. Oleic)</b>     | 80,49   | 79,36 | 80,2  |
| <b>C18:2 (À. Linoleic)</b>  | 7,74    | 5,15  | -     |
| <b>C18:3 (À. Linolènic)</b> | 1,50    | 0,48  | 0,3   |

Amb l'augment del temps, el percentatge d'àcids grassos de cadena més llarga disminueix i va augmentant els àcids grassos de cadena més curta. A més a més, l'acidesa de l'oli augmenta com més temps s'ha escalfat. En els anàlisis realitzats per Permanyer (1976) es pot observar que l'acidesa augmenta en funció del temps, des d'un 0,22% d'àcid oleic inicial fins a un 0,86 % després de 8 hores d'escalfament [19]. L'acidesa quan s'ha escalfat durant una hora és del 0,38%.



El contingut d'àcids grassos lliures que pot contenir l'oli al reaccionar amb el catalitzador bàsic generarà sabons, per això pot ser necessària una pretractament d'esterificació i neutralització prèvia utilitzant un catalitzador àcid.

### 6.1.3. Microalgues

Les algues poden ser una bona matèria primera per produir biodièsel ja que permeten produir una quantitat d'oli més alta per hectàrea que altres plantes, per exemple, permeten produir unes 50 vegades més d'oli per hectàrea que si es produeix a partir d'oli de colza [20]. A partir d'algues es pot produir de 7 a 31 vegades més de biodièsel que a partir d'oli de palma [21]. Per tant, per tal de desenvolupar la producció de biodièsel serà necessari estudiar com produir-ne a partir d'algues ja que sinó és inviable produir suficient biodièsel per tal de substituir els combustibles fòssils que es consumeixen actualment. Per exemple, per produir el 50% del combustible necessari als EUA mitjançant oli de palma seria necessari cultivar el 24% dels conreus dels EUA, en canvi, si es produís a partir de microalgues només serien necessàries el 3% de les terres de cultiu [22].

Dins de les algues, són les microalgues les que permetran obtenir més oli i les que tenen un creixement més ràpid [23]. També s'ha observat que aquelles algues que tenen un creixement més ràpid com per exemple la *Spirulina*, tenen un contingut d'oli més petit, en canvi aquelles que creixen més lentament, tenen un alt contingut de lípids. El contingut de triglicèrids també depèn del mètode de producció [22].

Diferents estudis com els de Kumar et al, 2011 [24] han determinat el contingut d'oli de diferents classes de microalgues i el seu contingut en àcids grassos.

Taula 3. Percentatge d'oli a les algues i percentatge d'àcids grassos no saponificables [24].

| Gènere d'algues | Percentatge d'oli (m/m) | Àcids grassos no saponificables (%) |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Tolypothrix     | 12,78                   | 0,137                               |
| Pithophora      | 10,37                   | 0,181                               |
| Spirogyra       | 14,82                   | 0,232                               |
| Hydrodictyon    | 13,58                   | 0,231                               |

Com es pot veure a la taula 3, de les microalgues estudiades, la que té més percentatge d'oli és la *Spirogyra*, tot i així, el seu contingut d'oli és bastant semblant per totes aquestes espècies.

Taula 4. Percentatge en àcids grassos de diferents gèneres d'algues [24].

| Àcid gras | Tolypothrix | Spirogyra | Spirulina |
|-----------|-------------|-----------|-----------|
| 14:0      | 5,8         | 6,4       | 0,23      |
| 16:0      | 31,8        | 25,2      | 46,07     |
| 16:1      | 4,7         | 5,4       | 1,26      |
| 16:2      | 2,4         | 3,8       | 3,38      |
| 18:0      | 2,7         | 4,5       | 1,41      |
| 18:1      | 23,4        | 33,3      | 5,23      |
| 18:2      | 8,6         | 10,8      | 17,43     |
| 18:3      | 8,4         | 0,7       | 8,87      |
| Altres    | 12,2        | 9,9       | 16,12     |

L'alga *Spirogyra*, com es pot observar a la taula 4, està formada principalment per àcid oleic, àcid palmític i àcid linoleic. La norma EN 14214 marca que el percentatge de linoleic metil èster es troba limitat al 12%, per tant hi haurà gèneres d'algues que serà millor evitar a l'hora de produir biodièsel. També conté quantitats significants d'àcid mistíric, àcid palmitoleic i àcid esteàric.

En el cas de les algues del gènere *Spirulina* i *Tolypothrix* la quantitat de linolènic és superior que la *Spirogyra*, al voltant del 8%, però és inferior al 12% que marca la normativa, per tant, es podran utilitzar per produir biodièsel.

6.1.4. Grassa de moll de l'os

La grassa de condrocít és un producte que s'obté en la indústria farmacèutica en el procés de producció de Condroitin. En el procés de producció s'obté com a residu la grassa que conté

el cartílag d'animals bovins, per tant, la producció de biodièsel pot ser un bon mètode per tal de revaloritzar aquest subproducte.

En un treball anterior, Otermín Esteras (2014), havia dissenyat el procés de producció de biodièsel a partir d'aquesta grassa. Havia determinat que el contingut d'àcids grassos lliures (FFA), era molt baix i que per tant no es requeria un procés d'esterificació prèvia.

Taula 5. Composició de la grassa de moll de l'os [25].

| Àcid gras        | Percentatge (m/m) |
|------------------|-------------------|
| Àcid Mirístic    | 4,7               |
| Àcid Palmític    | 33,0              |
| Àcid Palmitoleic | 3,1               |
| Àcid Esteàric    | 13,6              |
| Àcid Oleic       | 43,6              |
| Àcid Linoleic    | 2,0               |

## 6.2. GLICERINA

El glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) és un dels productes principals de la reacció de transesterificació. Això ha causat una saturació en el mercat de glicerina. A Europa, l'any 2012 es van produir més de 1,2 milions de tones. A causa d'aquesta saturació, un percentatge d'aquesta substància s'ha considerat com a residu.

La glicerina té una densitat de  $1,261 \text{ g/cm}^3$  i un punt de fusió de  $18^\circ\text{C}$ . Les seves aplicacions són variades, les més habituals són fabricació de resines, cosmètiques i farmacèutiques. Per utilitzar-la per aplicacions farmacèutiques es requereix una puresa alta que no té la glicerina que s'obté en el procés de producció de biodièsel.

Per poder utilitzar la glicerina obtinguda en la producció de biodièsel, s'haurà de purificar per eliminar-ne les impureses. El procés més habitual és la combinació de la recuperació del metanol mitjançant una destil·lació i una eliminació de les sals utilitzant una columna de bescanvi iònic i adsorció utilitzant carbó actiu [26].

## 6.3. BIODIÈSEL

El biodièsel obtingut haurà de complir la normativa que marqui el país en el qual es produeix i/o consumeix. En el cas de la Unió Europea, la EN 14214. Hi ha diverses propietats que permeten determinar la qualitat del biodièsel, aquestes propietats dependran de la matèria primera utilitzada i del procés de fabricació.

Contingut d'aigua: Un contingut massa alt d'aigua pot provocar problemes de corrosió, afavorir el creixement de microbis que poden obstruir el motor i una disminució el rendiment energètic.

Nombre de cetà: És un paràmetre que indica la qualitat de la combustió. Un nombre de cetà massa baix indica una mala combustió i la necessitat de més temps perquè comenci la ignició. El biodièsel té un nombre de cetà major que el biodièsel.

Viscositat: La viscositat és una propietat important per tal que el motor funcioni correctament i el biodièsel flueixi correctament.

### 6.3.1. Normativa. EN 14214

La EN 14214 és un Estàndard Europeu que regula la composició del biodièsel i els mètodes d'anàlisi d'aquest a la Unió Europea.

El biodièsel es pot obtenir utilitzant metanol o etanol, però aquesta normativa només regula el biodièsel que està produït a partir de metanol.

Taula 6. Composició del biodièsel segons la normativa EN 14214.

| Propietat                  | Unitats            | Límit inferior | Límit superior |
|----------------------------|--------------------|----------------|----------------|
| Contingut en èster         | % (m/m)            | 96,5           | -              |
| Densitat (15 °C)           | kg/m <sup>3</sup>  | 860            | 900            |
| Viscositat (40°C)          | mm <sup>2</sup> /s | 3,5            | 5,0            |
| Fash point                 | °C                 | >101           | -              |
| Contingut de sofre         | mg/kg              | -              | 10             |
| Nombre de cetà             | -                  | 51,0           | -              |
| Contingut d'aigua          | mg/kg              | -              | 500            |
| Contaminació total         | mg/kg              | -              | 24             |
| Acidesa                    | mg KOH/g           | -              | 0,5            |
| Índex de iode              | -                  | -              | 120            |
| Linolènic metil èster      | % (m/m)            | -              | 12             |
| Contingut de metanol       | % (m/m)            | -              | 0,2            |
| Contingut de monoglicèrids | % (m/m)            | -              | 0,8            |
| Contingut de diglicèrids   | % (m/m)            | -              | 0,2            |
| Contingut de triglicèrids  | % (m/m)            | -              | 0,2            |
| Glicerina lliure           | % (m/m)            | -              | 0,02           |
| Glicerina total            | % (m/m)            | -              | 0,25           |
| Metalls grup I (Na+K)      | mg/kg              | -              | 5              |
| Metalls grup II (Ca+Mg)    | mg/kg              | -              | 5              |
| Contingut de fòsfor        | mg/kg              | -              | 4              |

### 6.3.2 Normativa ASTM D6751-08

Als Estats Units i el Canadà les especificacions del biodièsel venen determinades per la normativa ASTM D6751-08. A la taula 7 es pot observar que als EUA es permet un rang més alt de viscositats i que no es fixa una quantitat mínima de metil esters.

Taula 7. Composició del biodièsel segons la normativa ASTM.

| Propietat            | Unitats            | Límit inferior | Límit superior |
|----------------------|--------------------|----------------|----------------|
| Viscositat (40°C)    | mm <sup>2</sup> /s | 1,9            | 6,0            |
| Fash point           | °C                 | >93            | -              |
| Nombre de cetà       | -                  | 47             | -              |
| Contingut de metanol | % vol              | -              | 0,2            |
| Contingut d'aigua    | % vol              | -              | 0,05           |
| Acidesa              | mg KOH/g           | -              | 0,5            |
| Cendres de sofre     | % (m/m)            | -              | 0,02           |
| Glicerina lliure     | % (m/m)            | -              | 0,02           |
| Glicerina total      | % (m/m)            | -              | 0,240          |
| Na+K                 | ppm                | -              | 5              |
| Contingut de fòsfor  | % (m/m)            | -              | 0,001          |

## 7. MÈTODE

Per realitzar aquest estudi s'ha utilitzat el simulador AspenPlus versió 8.2, mitjançant el qual s'ha realitzat la simulació rigorosa del procés (equivalent a una columna híbrida reactiva extractiva).

Les dades cinètiques utilitzades són les corresponents a un exemple de producció de biodièsel que conté el simulador AspenPlus i que està basat en un article de Zang et al (2008).

Per realitzar la simulació s'ha utilitzat el model termodinàmic UNIFAC per tal d'estimar paràmetres i el mètode de convergència Broyden.

## 8. PROCÉS PROPOSAT

Per produir biodièsel, s'utilitzarà un procés que consisteix en dues etapes, una etapa reactiva-extractiva i una altra etapa només extractiva. Aquest procés va ser utilitzat per Garcia Jurado et al (2013) per simular l'obtenció de biodièsel a partir de trioleïna. Amb aquesta operació s'aconsegueix integrar les dues operacions en una unitat, podent produir el producte desitjat i separar els productes no desitjats en una mateixa operació.

Les condicions de pressió i temperatura en les quals treballa la columna han de coincidir en les dues etapes. Per realitzar la simulació es farà a 60 °C i a pressió atmosfèrica (1 bar), aquesta temperatura es troba en el rang de temperatures, entre 60 i 65°C, habitualment més utilitzat per produir biodièsel. La temperatura d'ebullició del metanol a 1 bar és 64,7°C, per aquesta raó es treballa a una temperatura inferior a aquesta, ja que no és desitjable que el metanol es trobi en fase gasosa sinó que es vol que es trobi en fase líquida per tal que hi hagi una bona barreja, però al mateix temps s'augmenta la temperatura per afavorir la solubilitat del metanol en els olis.

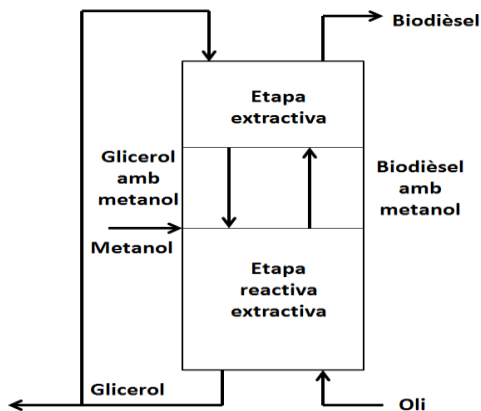


Figura 7. Procés proposat

Com es pot observar a la figura 7 l'oli entra pel peu de columna i l'agent extractor (glicerina) entra pel cap de columna. El metanol entra juntament amb el catalitzador i entra per l'última etapa reactiva extractiva. Les corrents entren previament escalfades a 60°C ja que així el sistema convergia més fàcilment, per escalfar-les s'utilitzarà un bescanviador de calor previ a l'entrada de la columna.

Els corrents entren en contracorrent ja que així s'afavoreix la separació dels productes i la reacció ja que quan hi ha una quantitat de triglicèrids més petita, es troben amb un excés de metanol i quan hi ha un excés de triglicèrids hi ha menys metanol. La separació del metanol que conté el FAME es produeix a causa de l'afinitat de la glicerina i el metanol ja que els dos són compostos polars, en canvi el FAME és apolar. Tot i això, el metanol també és miscible en el biodièsel. Les corrents de FAME i de glicerina es poden separar en un decantador ja que són immiscibles.

Per realitzar la simulació s'ha escollit com a base de càlcul 1 kmol/h d'oli i la corresponent quantitat estequiomètrica de metanol (3 kmol/h). Com a catalitzador s'utilitza 0,25 kmol/h de NaOH. Encara que a la bibliografia s'hagi trobat que habitualment es treballa amb un gran excés de metanol per tal de desplaçar l'equilibri de la reacció cap a la producció de FAME, s'ha intentat obtenir biodièsel amb una quantitat estequiomètrica de metanol ja que així es poden disminuir els costos de matèries primeres. La disposició d'aquest procés permet operar en aquestes condicions a diferència dels processos actuals. En alguns casos, no ha estat possible obtenir la conversió desitjada utilitzant condicions estequiomètriques de metanol i s'ha augmentat lleugerament.

Per realitzar la simulació s'utilitza el simulador AspenPLus versió 8.2. Com que aquest programa no conté cap equip similar a una columna reactiva extractiva, s'ha simulat el sistema amb una sèrie de reactors tanc agitats isotèrmics que operen a 1 bar i 60 °C, amb un temps de residència de 1 hora, seguits d'un decantador. Cada reactor i decantador es poden assimilar a una etapa d'equilibri de la columna. Mitjançant l'estudi de la conversió a cada etapa s'ha observat que amb la majoria dels olis estudiats amb 5 etapes reactives-extractives s'aconsegueix la conversió desitjada. Per simular la part només extractiva s'ha utilitzat una columna d'extracció de 9 etapes ja que s'ha observat que més etapes no varien la qualitat del producte que s'obté.



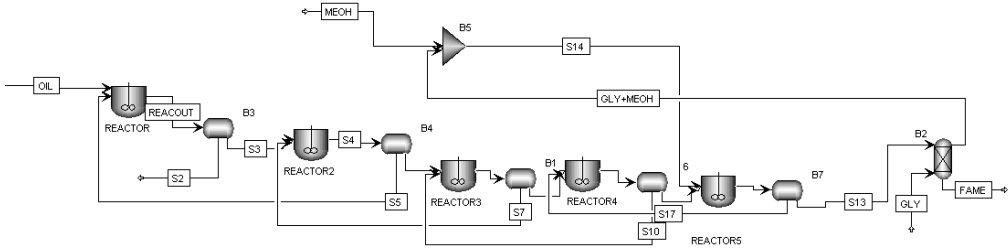


Figura 8. Procés proposat simulat en Aspen.

A la figura 8 es pot observar que les corrents que circulen d'esquerra a dreta són les que al principi contenen els olis i que després seran riques en metil esters, en canvi les que circulen de dreta a esquerra, majoritàriament contenen glicerina i metanol.

## 9. RESULTATS

### 9.1. REACTIVITAT COMPOSTOS

Per observar la reactivitat dels diferents triglicèrids amb el metanol s'ha realitzat una simulació mitjançant el programa AspenPlus versió 8.2. En l'exemple que s'ha utilitzat com a base per realitzar les simulacions, la nomenclatura que s'utilitza pels triglicèrids és de tres lletres que indiquen la composició de cada branca del triglicèrid (S (estèaric), O (oleic), Li (linoleic), P (palmitic) i M (mistíric)).

En aquest cas s'ha simulat un reactor flux en pistó amb una entrada en co-corrent del triglicèrid i de metanol en condicions estequiomètriques. El reactor simulat és un reactor isoterm que treballa a 60°C.

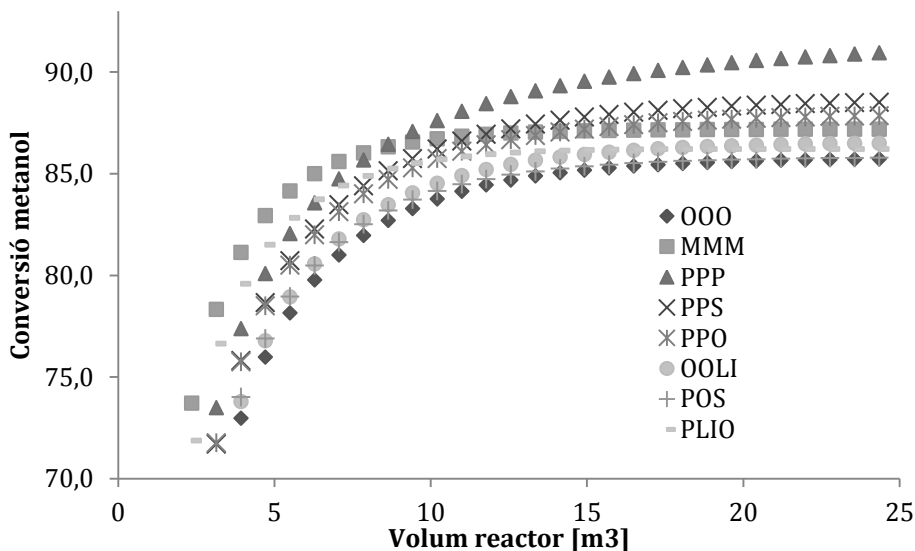


Figura 9. Conversió de metanol en funció del volum del reactor.

A la figura 9 es pot observar que hi ha compostos que reaccionen més ràpidament que d'altres, la trimistirina (trimisristat de glicerol) és el triglicèrid que reacciona més ràpidament. El fet de tenir una cadena més curta i no tenir dobles enllaços fa que la seva cinètica estigui més afavorida. Els altres compostos reaccionen més lentament però n'hi ha alguns com la tripalmitina que assoleixen conversions més altes. En canvi, com més contingut d'oleïna tenen els triglicèrids, menor conversió s'aconsegueix. Això pot fer pensar que el fet de tenir dobles enllaços dificulta la reacció, tot i que linoleic també té dobles enllaços i si es compara el OOLi amb la trioleïna, es pot observar que la trioleïna té una conversió menor.

Per tant, com més alt sigui el contingut de palmitina de l'oli que s'utilitza per obtenir biodièsel, millor conversió es tindrà. Dels olis que s'estudiaran i tenint el compte el percentatge d'oleïna que contenen, en funció a això es pot esperar que l'oli d'oliva doni lloc a una conversió menor que l'oli de *Jatropha curcas* o que l'oli de microalgues.

### 9.1.2. Influència del nombre de dobles enllaços i la llargada de cadena

Els diferents olis es caracteritzen per tenir una llargada de cadena i un nombre d'enllaços diferents, per tant és important veure quina influència tindran en el biodièsel obtingut.

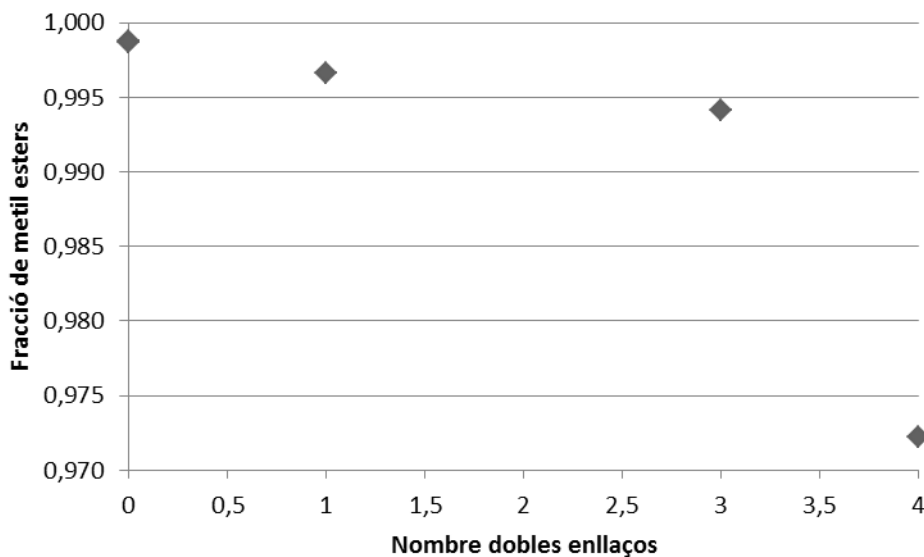


Figura 10. Variació de la fracció màssica de metil èsters en el biodièsel en funció del nombre de dobles enllaços que conté el triglicèrid.

A la figura 10 es pot observar que a mesura que els triglicèrids tenen més dobles enllaços, la conversió dels olis disminueix i per tant, la fracció de metil èsters presents en aquest és menor. Tot i així, es pot observar que fins a 3 dobles enllaços la disminució és lleugera i que quan es té 4 dobles enllaços, la disminució de la conversió és més destacada. Per tant, si l'oli que es té conté un alt nombre d'enllaços, pot ser necessari utilitzar més etapes reactives.

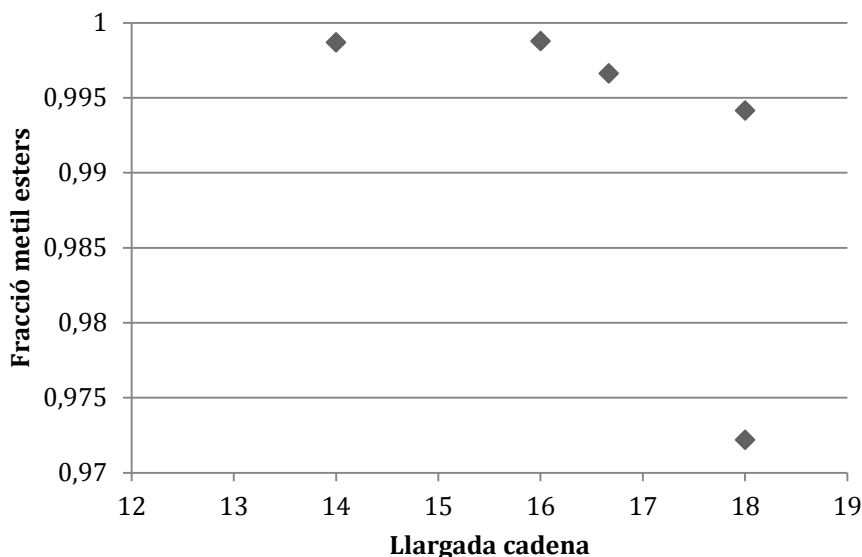


Figura 11. Fracció màssica de metil èsters en funció de la llargada mitja de cadena (nombre de carbonis).

A la figura 11 es pot observar que al augmentar la llargada mitja de cadena la fracció de metil esters disminueix, sobretot a partir dels 16 carbonis la fracció de metil èsters disminueix més bruscament. Tot i això, en aquest gràfic s'han representat els compostos de diferents llargades de cadena i també amb diferent nombre de dobles enllaços, encara que excepte en els casos que el triglicèrid té quatre dobles enllaços, la variació és molt petita. Per tant, un mateix equip hauria de poder-se utilitzar per olis de llargada diferent ja que aquest fet, encara que com s'ha vist a la figura 10, sí que influeix amb la rapidesa de la reacció (s'ha vist que el trimiristat que té les cadenes més curtes ha reaccionat abans), si es dona un nombre d'etapes suficient, el producte finalment obtingut és molt semblant.

## 9.2. PROCÉS PROPOSAT

Primer s'ha realitzat simulacions de la columna reactiva-extractiva utilitzant olis purs, per tal de veure quina relació hi havia entre l'oli utilitzat i el producte obtingut.

En l'obtenció de biodièsel a partir de triglicèrids, diferents elements del sistema afectaran a la qualitat i la composició del producte obtingut.

### 9.2.1. Nombre d'etapes reactives-extractives

Per tal de determinar el nombre d'etapes reactives-extractives necessàries per tal d'obtenir una conversió adequada, s'ha realitzat un anàlisi de sensibilitat per observar com varia la conversió dels olis depenent del nombre d'etapes utilitzant 1 kmol/h d'oli, 3 kmol/h de metanol i 1 kmol/h de glicerina.

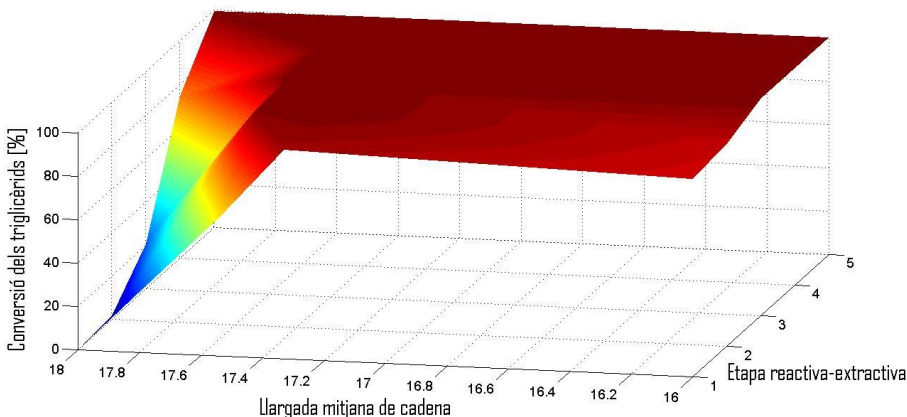


Figura 12. Conversió dels triglicèrids en funció del nombre d'etapes reactives-extractives.

A la figura 12 es pot observar que depenent de l'oli simulat, ja sigui olis purs o una mescla com l'oli de *Jatropha* (77% OOLI i 23% PPS), la conversió en els primers reactors serà més alta o més baixa i que depenent de l'oli (amb diferent llargada de cadena) utilitzat es tendirà més ràpidament o més lentament a conversions altes, però que a la cinquena etapa s'assoleixen conversions pròximes al 100%. Tot i així, s'observa que el dioleoil-linoleoil-glicerol (OOLI) té una conversió més baixa les primeres etapes, en canvi en el cas del palmitoil-dioleoil-glicerol (POO) i el tripalmitoil-glicerol (PPP) amb només una etapa ja s'assoleixen conversions superiors al 90%. En canvi, l'oli de *Jathropa curcas* es troba en una posició mitja, per tant, la presència de cadenes de linoleic pot fer alentir la reacció. Ja s'havia vist anteriorment els triglicèrids que tenien 4 dobles enllaços, com en aquest cas, reaccionaven menys i més lentament.

Tot i tenir una alta conversió de triglicèrids, podria ser que la reacció encara no fos completa i que hi hagués una quantitat de diglicèrids o monoglicèrids massa alta, per això

també s'ha observat la fracció massica de metil èsters a la fase no polar (que conté FAME i els olis) per saber si s'obté una quantitat suficient de metil èsters.

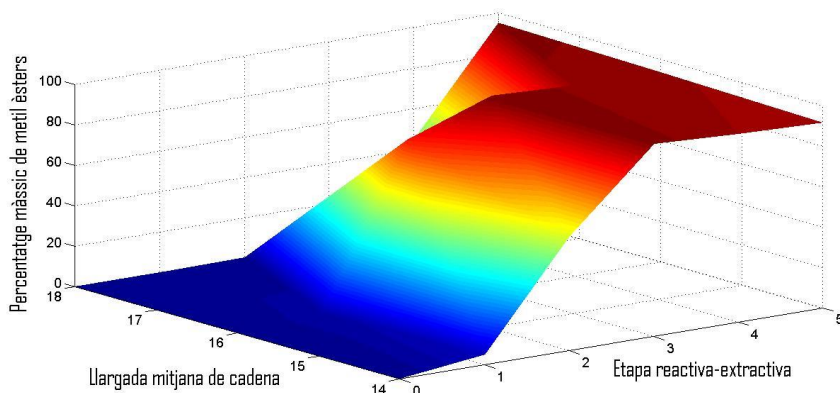


Figura 13. Fracció massica de metil èsters en funció del nombre d'etapes reactives i la llargada mitjana de cadena.

A la figura 13 es pot observar en tots els casos amb 5 etapes s'aconsegueix una fracció massica superior al 90%, encara que en alguns casos s'assoleix amb menys etapes. També es pot observar que en els casos on la reacció és més ràpida (PPP i MMM amb llargades mitjanes de cadena de 14 i 16 carbonis), la fracció massica disminueix lleugerament a partir de les 3 etapes, això és així perquè a la cinquena etapa hi ha una entrada de metanol que fa augmentar la quantitat massica total. Aquest fet, però, no afecta la qualitat del biodièsel obtingut ja que posteriorment s'extreu el metanol en excés amb 9 etapes extractives.

### 9.2.2. Nombre d'etapes de la zona d'extracció

Per tal d'extreure el metanol en excés que conté el biodièsel es realitza una extracció amb glicerina. Mitjançant la reacció de 1 kmol/h d'oli amb 3 kmol/h de metanol i utilitzant 1 kmol/h de glicerina per extreure el metanol s'ha determinat el nombre d'etapes necessàries per obtenir un biodièsel que compleixi la normativa EN 14214, és a dir, que contingui menys de un 0,2% de metanol.

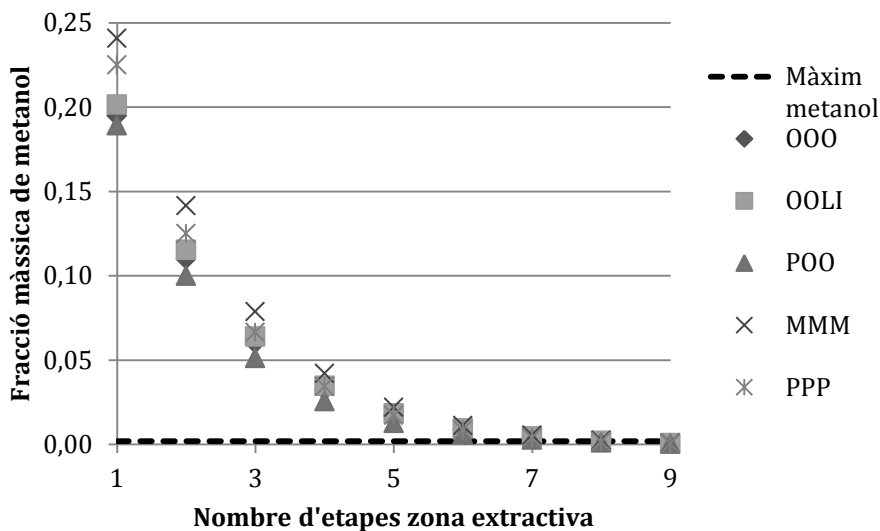


Figura 14. Variació de la fracció massica de metanol en el biodièsel en funció del nombre d'etapes extractives.

A la figura 14 es pot observar que en tots els casos estudiats, a partir de les 7 etapes la fracció massica de metanol és molt pròxima a la màxima.

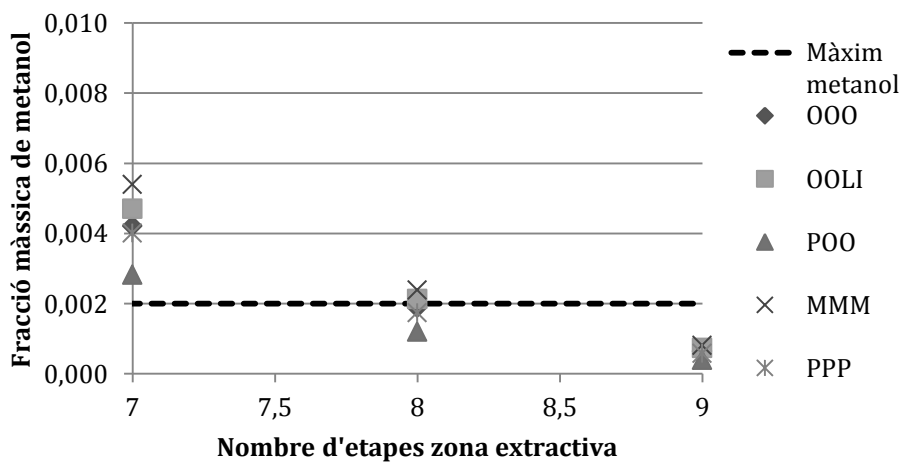


Figura 15. Variació de la fracció massica de metanol en el biodièsel en funció del nombre d'etapes extractives. (Figura ampliada entre les etapes 7 i 9)

A la figura 15 es pot observar que per tal d'obtenir un biodièsel amb una quantitat de metanol menor al 0,2% es necessiten 9 etapes d'extracció. Si es comparen els diferents olis purs, es pot observar que no hi ha grans diferències entre ells, encara que en el cas del POO i el PPP amb 8 etapes ja s'hauria assolit l'objectiu de reducció de metanol i en canvi els altres necessitaran 9 etapes. Com que la diferència és molt petita, per tal d'assegurar que la quantitat de metanol del biodièsel no sigui massa alta, s'utilitzaran 9 etapes extractives.

### 9.2.3. Quantitat de metanol

Per estudiar aquest cas s'ha fet reaccionar 1 kmol/h de trimistirina amb diferents quantitats de metanol, des de 9 kmol/h fins a 3 kmol/h, moment en el qual es troba en condicions estequiomètriques.

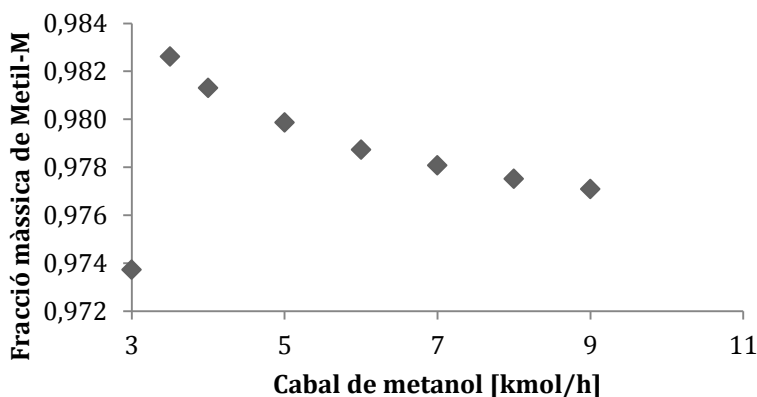


Figura 16. Fracció massica d'ester metílic obtingut variant el cabal de metanol.

A la figura 16 es pot veure que la fracció d'ester metílic obtingut varia molt poc variant el cabal de metanol, si bé és cert que hi ha un màxim que es trobaria utilitzant un petit excés de metanol, sempre s'utilitzarà la quantitat mínima de metanol necessària per obtenir un producte amb la qualitat suficient per ser comercialitzat.

### 9.2.4. Glicerina

Per obtenir un producte que compleixi les especificacions que marca la normativa de la UE hi ha una part del sistema on es fa circular un cabal de glicerina en contracorrent per extreure el metanol en excés que tingui el producte, aprofitant l'afinitat que hi ha entre els dos compostos.



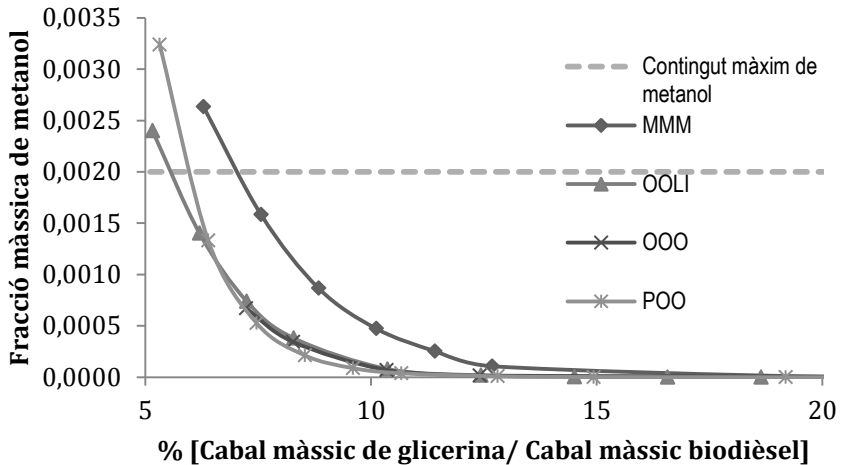


Figura 17. Fracció massica de metanol en el biodièsel obtingut en funció del cabal de glicerina.

A la figura 17 es pot observar que depenent del triglicèrid que conté l'oli, s'haurà d'utilitzar una quantitat diferent de glicerina. En el cas de la trimistirina es necessita un cabal de glicerina més alt per complir la normativa, superior al 7% de glicerina respecte el biodièsel. Es pot observar que excepte la trimistirina, els altres compostos tenen un comportament similar i que amb una relació superior al 6% de glicerina respecte el biodièsel ja es compleix la normativa.

La quantitat de glicerina que s'utilitza per extreure el metanol també fa variar la quantitat de monoglicèrids, diglicèrids i triglicèrids que conté el biodièsel.

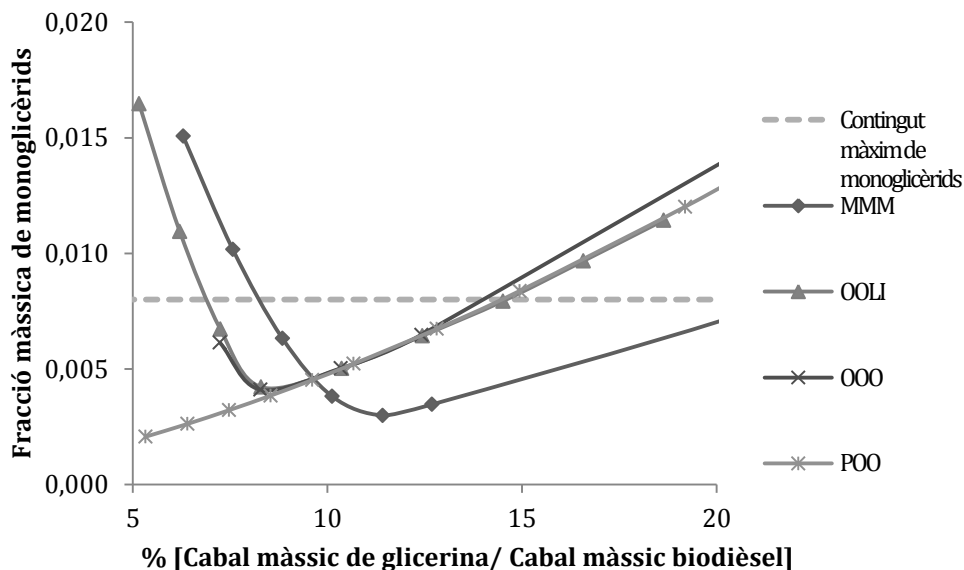


Figura 18. Variació de la fracció de monoglicèrids en funció del cabal de glicerina.

A la figura 18 es pot observar que hi ha un punt a on la quantitat de monoglicèrids és mínima, però que hi ha un interval en el qual s'obté un biodièsel que compleix la normativa. Per tant, s'haurà de treballar amb un cabal massic de glicerina que es trobi entre el 9 i el 13% del cabal de biodièsel, així es pot assegurar que s'obtindrà una quantitat de monoglicèrids inferior al màxim que imposa la normativa EN 14214.

En les simulacions realitzades s'ha utilitzat una quantitat constant de glicerina, 0,8 kmol/h de glicerina per 1 kmol/h d'oli. Com que els olis eren diferents, els percentatge massic de glicerina en funció del cabal de biodièsel ha anat variant lleugerament, però sempre es troba dins l'interval indicat.

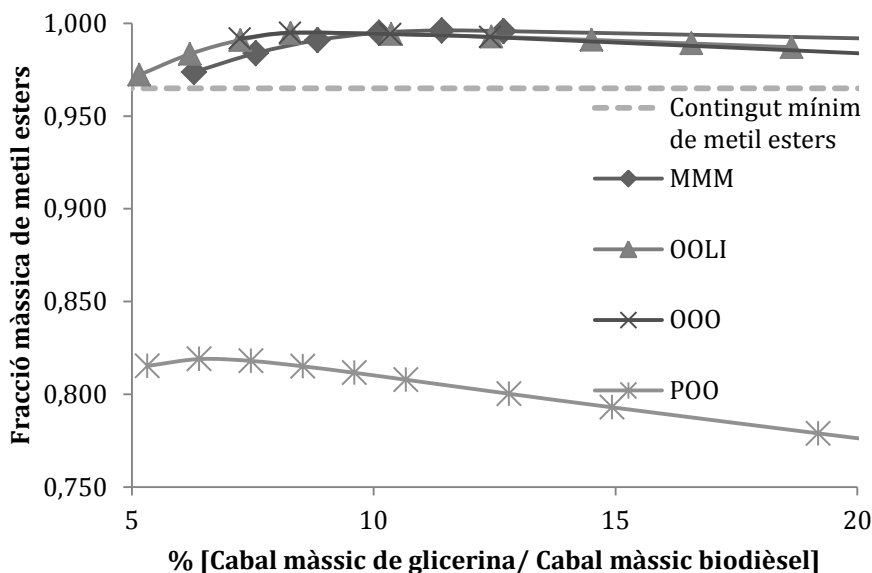


Figura 19. Variació de la fracció de metil esters en funció del cabal de glicerina.

Es pot observar que la trimistirina, el dioleoil-linoleoil-glicerol i la trioleïna donen una fracció de metil èsters superior al valor mínim que marca la normativa. En canvi, amb 5 etapes reactives el palmitoil-dioleoil-glicerol (POO) no reacciona suficientment. Per tant, aquells olis que continguin un percentatge de POO més gran, és previsible que donin una conversió de metil èsters menor.

#### 9.2.5. Quantitat de catalitzador

Per tal de conèixer la quantitat de catalitzador que s'ha d'utilitzar, s'ha realitzat la simulació de la reacció de 1 kmol/h trioleïna amb 3 kmol/h de metanol variant la quantitat de NaOH.

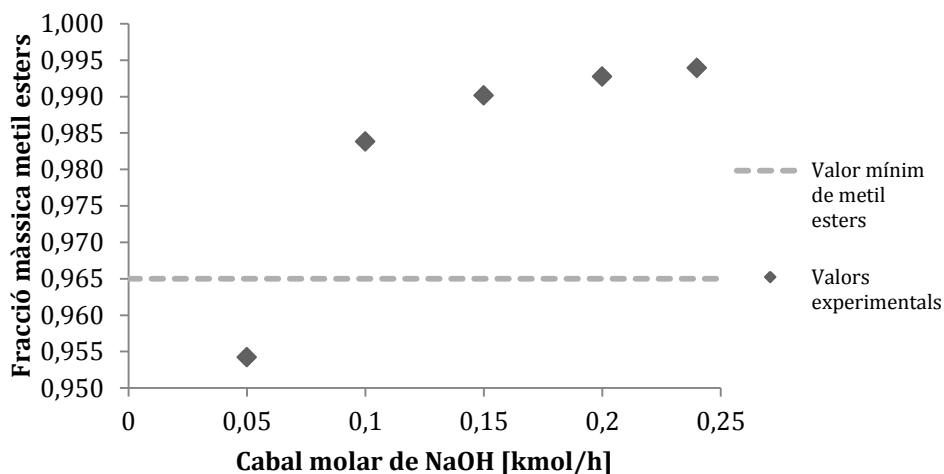


Figura 20. Fracció massica de metil ester en el biodièsel en funció del cabal de catalitzador utilitzat.

A la figura 20 es pot veure que al augmentar el cabal de catalitzador utilitzat, s'obté una fracció massica més gran de metil èsters. A més a més, en aquests valors simulats, la quantitat de NaOH que resta com a impuresa en el biodièsel és menor que la que permet la normativa, per tant es pot treballar en aquest interval. En el cas de la trioleïna s'ha de treballar amb un cabal de catalitzador superior a 0,07 kmol/h, tot i que per tal d'obtenir una conversió més alta, serà més adequat treballar en un interval entre 0,15 i 0,25 kmol de catalitzador per cada kmol d'oli. Durant el treball, s'ha treballat amb un cabal de NaOH de 0,25 kmol/h ja que l'objectiu era obtenir un biodièsel que complís la normativa i amb una columna el més compacta possible.

#### 9.2.6. Oli de *Jatropha curcas*

L'oli de *Jatropha curcas* pot contenir quantitats elevades d'àcids grassos lliures, en alguns casos fins a un 15% [27]. Aquesta alta quantitat d'àcids grassos lliures al reaccionar amb el catalitzador bàsic formarien sabons que no són desitjables. Per això, abans de fer el procés s'haurà d'esterificar aquests àcids grassos amb metanol però utilitzant un catalitzador àcid.

S'ha simulat el procés proposat utilitzant una composició de triglicèrids equivalent als àcids grassos indicats a la taula 1.

Utilitzant un cabal d'oli de 1 kmol/h, 3 kmol/h de metanol i 0,8 kmol/h de glicerina s'ha obtingut un biodièsel amb la composició de la taula 8.

Taula 8. Composició del biodièsel obtingut.

| Compost        | Percentatge (m/m)             | Percentatge (m/m)               |
|----------------|-------------------------------|---------------------------------|
|                | (Utilitzant 3 kmol/h metanol) | (Utilitzant 3,3 kmol/h metanol) |
| Metanol        | 0,049                         | 0,048                           |
| Ester metílics | 97,775                        | 98,335                          |
| Monoglicèrids  | 0,689                         | 0,525                           |
| Diglicèrids    | 1,409                         | 1,030                           |
| Triglicèrids   | 0,049                         | 0,034                           |
| Glicerol       | 0,029                         | 0,028                           |

El biodièsel obtingut utilitzant una quantitat estequiomètrica de metanol compleix la normativa EN 14214 excepte en el contingut de diglicèrids i el contingut de glicerol. El fet que el biodièsel tingui un percentatge de glicerol més alt no suposa un problema ja que després es pot fer un rentat amb aigua per tal d'extreure aquest glicerol. El contingut més elevat de diglicèrids és un resultat que en principi no era esperable ja que anteriorment al fer les simulacions d'olis purs s'havia vist que si s'obtenia una fracció massica de monoglicèrids que complís la normativa, la fracció de diglicèrids encara era menor. Si s'observa quins són els diglicèrids que tenen una fracció massica més alta, es tracta de PO i PLi. Aquests diglicèrids no s'obtenen directament a partir de la transesterificació dels triglicèrids que s'han simulat (PPS i OOLi) sinó que un cop els triglicèrids han reaccionat donant lloc a diglicèrids i monoglicèrids, els monoglicèrids han reaccionat entre ells per formar aquests diglicèrids. L'estabilitat dels compostos i les seves entalpies de formació són les que podrien explicar aquest fet i és que el PO i OLi són dels diglicèrids més estables i per això tendiran més a formar-se. Tot i això, amb un nombre d'etapes suficient acabaran reaccionant per donar lloc a monoglicèrids i posteriorment a glicerina i metil èsters.

Si s'augmenta la quantitat de metanol i en comptes de treballar en condicions estequiomètiques es treballa amb un excés, s'observa que la fracció massica d'esters metílics augmenta i que en canvi la fracció de diglicèrids disminueix. Per tant, encara que en els casos d'olis purs es podia obtenir un biodièsel amb unes característiques que complien la normativa

treballant en condicions estequiomètriques, quan es tracta d'una barreja com aquesta serà necessari treballar amb excés de metanol.

Per fer la simulació s'ha suposat que es tenia OOLI (77%) i PPS (23%), si es compara el percentatge de metil esters que s'ha obtingut ara amb els que s'obtenien amb OOLi sol, es pot observar que el percentatge ha disminuït del 99,47% al 97,77%. Per tant, la presència de PPS ha suposat una conversió més baixa i que hi hagi una presència més alta de diglicèrids. La conversió de PPS com a oli sol no ha estat possible d'obtenir reaccionant amb una quantitat estequiomètrica de metanol, però reaccionant amb 3,1 kmol/h de metanol per 1 kmol/h d'oli, s'ha obtingut una fracció màssica de metil esters del 99,68%, que encara que no és del tot comparable ja que en un cas s'ha utilitzat un petit excés de metanol, es tracta de percentatges semblants que no fan pensar que la introducció del PPS faci disminuir la conversió.

9.2.7. Oli de la microalga *Spirulina*

Per simular la composició de l'alga *Spirulina* s'ha utilitzat els components majoritaris de la microalga. Concretament, s'ha simulat un oli amb una composició del 90% de PPLI i 10% de OOLI. El contingut de linolènic s'ha assimilat a linolèic ja que no hi ha cap compost amb tres dobles enllaços introduït a l'exemple d'Aspen ni se'n té les dades cinètiques.

Taula 9. Composició biodièsel obtingut a partir de la microalga *Spirulina*.

| Compost        | Percentatge (m/m)             | Percentatge (m/m)               |
|----------------|-------------------------------|---------------------------------|
|                | (Utilitzant 3 kmol/h metanol) | (Utilitzant 3,2 kmol/h metanol) |
| Metanol        | 0,037                         | 0,044                           |
| Ester metílics | 95,505                        | 99,607                          |
| Monoglicèrids  | 0,246                         | 0,299                           |
| Diglicèrids    | 0,014                         | 0,019                           |
| Triglicèrids   | 4,169                         | 0,003                           |
| Glicerol       | 0,029                         | 0,028                           |

A la taula 9 es pot observar la composició del biodièsel obtingut utilitzant una relació estequiomètrica de metanol (3 kmol/h) o utilitzant un petit excés de metanol (3,2 kmol/h). S'ha pogut observar que utilitzant condicions estequiomètriques, els triglicèrids no reaccionen suficientment i s'obté un percentatge de triglicèrids superior al permès. El triglicèrid majoritari que s'obté és PPO (dipalmitoil-oleil-glicerol), aquest triglicèrid no es tenia inicialment sinó que s'ha format. Això és un fet estrany ja que ja ha passat amb altres olis, principalment si queda algun triglicèrid sense reaccionar es tracta de PPO o de PLIO. En aquest cas, però, la quantitat de diglicèrids si que es troba per sota de la normativa i el diglicèrids PO i PLi que abans s'havien format, ara no suposen cap problema.

En canvi, utilitzant 3,2 kmol/h de metanol s'ha aconseguit un biodièsel que compleix sobradament amb els requeriments de la normativa. En aquest cas, la reacció ha assolit la conversió necessària. El fet que la quantitat de OOLi només suposi un 10% a diferència del cas de la *Jatropha curcas*, ha ajudat a obtenir una conversió més gran més fàcilment.

#### 9.2.8. Oli de la microalga *Spirogyra*

S'ha simulat el procés simplificant la composició de l'alga *Spyrogira* utilitzant un 37,86% de PLIO, un 26,28% de OOO, un 15,75 de PPS, 12,63% de PPP i un 7,48% de MMM.

En aquest cas, la simulació ha estat de 1 kmol/h d'oli amb la composició anterior, 3,5 kmol/h de metanol i un cabal de glicerina de 0,8 kmol/h. No s'ha realitzat en condicions estequiomètriques perquè no ha estat possible fer la simulació.

Taula 10. Composició del biodièsel obtingut a partir de l'alga *Spirogyra*.

| Compost        | Percentatge (m/m) |
|----------------|-------------------|
| Metanol        | 0,045             |
| Ester metílics | 98,005            |
| Monoglicèrids  | 0,424             |
| Diglicèrids    | 1,470             |
| Triglicèrids   | 0,027             |
| Glicerol       | 0,029             |

El biodièsel obtingut compleix la normativa EN 14214 en tots els aspectes excepte en la quantitat de diglicèrids i glicerol. Aquest fet, també ha passat amb l'oli de *Jatropha curcas*, en canvi, no es donava en les simulacions d'olis purs. Aquesta alta quantitat de diglicèrids evidencien que la reacció encara no s'ha acabat de completar i que seria necessària una altra etapa reactiva. S'ha comprovat si augmentant la quantitat de metanol es podia disminuir la el percentatge de glicerina, però s'ha comprovat que utilitzant 3,3 kmol/h de metanol i 4 kmol/h de metanol s'obté uns percentatge de diglicèrids de 1,50% i 1,52% respectivament. Per tant, la quantitat mínima de diglicèrids s'obté en l'interval entre 3,3 i 4 kmol/h de metanol.

#### 9.2.9. Oli de la microalga *Tolypothrix*

S'ha simulat el procés utilitzant la composició de l'alga *Tolypothrix* utilitzant un 7,88 % de MMM (trimistirinoil-glicerol), 34,40% PPP, 18,74% PPLI i 38,98% OOLI.

Per realitzar la simulació s'ha simulat 1 kmol/h d'oli amb 3 kmol/h de metanol i 0,8 kmol/h de glicerina.



Taula 11. Composició del biodièsel obtingut a partir de l'alga *Tolypothrix*.

| Compost        | Percentatge (m/m) |
|----------------|-------------------|
| Metanol        | 0,03              |
| Ester metílics | 90,88             |
| Monoglicèrids  | 0,31              |
| Diglicèrids    | 0,02              |
| Triglicèrids   | 8,73              |
| Glicerol       | 0,03              |

A la taula 11 s'observa que els triglicèrids no han reaccionat suficientment i que per tant, és necessari una altra etapa reactiva o s'ha d'augmentar la quantitat de metanol. Aquest fet, que només s'havia produït en el cas de la *Spirulina* podria ser perquè aquest oli conté un percentatge més alt de linoleic, que com s'havia vist abans, reacciona més lentament.

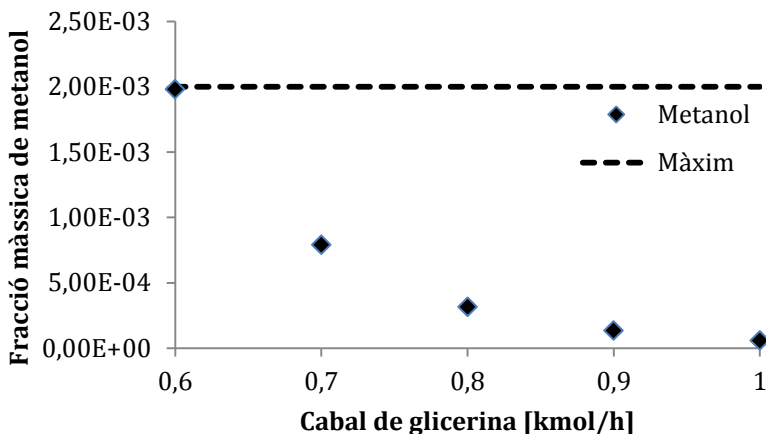


Figura 21 . Variació de la fracció massica de metanol en funció del cabal de glicerina.

A la figura 21 es pot observar que a partir d'un cabal de 0,6 kmol/h ja s'obté un percentatge de metanol inferior al màxim establert.

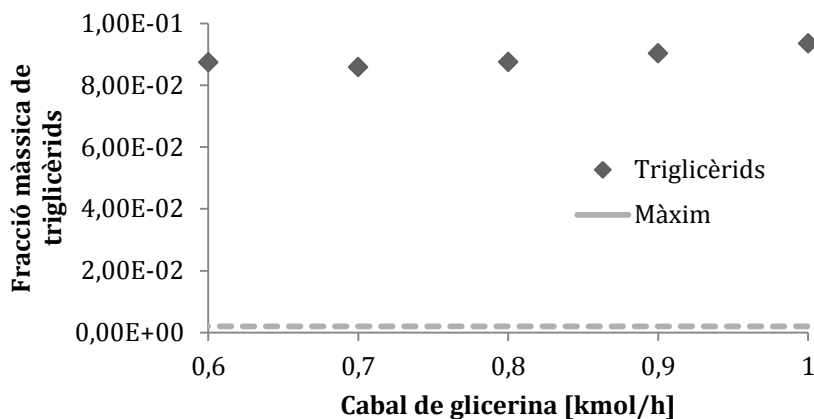


Figura 22. Variació de la fracció massica de triglicèrids en funció del cabal de glicerina.

A la figura es pot observar que encara que s'augmenti el cabal de glicerina, el percentatge de triglicèrids és molt superior a la normativa.

#### 9.2.10. Grassa de moll de l'os

Per realitzar la simulació de la grassa de moll de l'os, s'ha assimilat la composició en àcids grassos que es tenia com a dades, a una composició de triglicèrids de 4,7% MMM, 40,8% PPS, 5,8% PPP, 42,7% OOO i 6% OOLI.

En aquest cas, s'ha simulat la reacció de 1 kmol/h d'oli amb la composició massica indicada anteriorment i 3,3 kmol/h de metanol. No ha estat possible fer-ho en condicions estequiomètriques ja que el programa no convergia. S'ha utilitzat un cabal de glicerina de 0,8 kmol/h.

Taula 12. Composició del biodièsel obtingut utilitzant grassa de moll de l'os com a matèria primera.

| Compost        | Percentatge (m/m) |
|----------------|-------------------|
| Metanol        | 0,039             |
| Ester metílics | 99,500            |
| Monoglicèrids  | 0,403             |
| Diglicèrids    | 0,027             |
| Triglicèrids   | 0,004             |
| Glicerol       | 0,027             |

Com es pot veure a la taula 12, el biodièsel obtingut compleix amb la normativa, a més a més, té un percentatge molt alt d'ester metílic, el segon més alt dels olis estudiats després de la microalga *Spirulina* encara que en aquest cas s'ha hagut d'utilitzar un petit excés de metanol. Per tant, es pot dir que la grassa de condroïtina pot ser una bona matèria primera a partir de la qual produir biodièsel, sobretot per aquelles empreses que el generen com a subproducte i que el poden utilitzar per produir biodièsel.

#### 9.2.11. Glicerina produïda

La cinètica de la reacció de transesterificació marca que per 1 mol de triglicèrids es forma 1 mol de glicerina. En els casos estudiats suposa que es generen aproximadament 0,1 kg glicerina/kg oli.

L' utilització de glicerina per tal d'extreure el metanol permet donar un ús a la glicerina produïda, tot i així, amb la glicerina generada no n'hi ha prou i se n'ha d'afegir per tal d'extreure suficientment el metanol. En el cas de l'alga *Spirulina*, en la producció de biodièsel s'obté 0,2 kg barreja glicerina i metanol per kg d'olis. Aquesta corrent que s'obté conté majoritàriament glicerina, un 91% en pes i la resta es tracta de metanol, NaOH i altres impureses com triglicèrids, diglicèrids i monoglicèrids.

Si es compara amb el procés convencional, s'obté més glicerina que en el procés convencional en el que s'obté aproximadament 10 kg de glicerina per 100 kg de biodièsel [28] mentre que en el cas estudiat s'obté 20 kg de glicerina per 100 kg de biodièsel. Aquest augment de la glicerina obtinguda és a causa de la introducció de glicerina que s'ha realitzat ja que la glicerina produïda per la reacció és la mateixa. En el procés proposat la glicerina obtinguda té una puresa més alta, del 91% respecte la puresa d'entre el 50 i 55% del procés convencional. Si s'augmenta el nombre d'etapes reactives-extractives, en alguns casos com el del OOLi es podria disminuir la quantitat de glicerina utilitzada fins a 7 kg de glicerina per 100 kg de biodièsel i així també es disminuiria la glicerina obtinguda.

### 9.2.12. Estudi energètic

Per tal de valorar la influència dels olis en la calor que s'haurà d'aportar durant el procés, s'ha simulat els diferents olis purs utilitzant 1 kmol/h d'oli que reacciona en condicions estequiomètriques de metanol i s'utilitza 1 kmol/h de glicerina per extreure el metanol. Com que s'ha fet entrar les corrents ja escalfades a 60°C només s'ha tingut en compte la calor per mantenir la columna calenta però per un anàlisi més existiu s'hauria de sumar la calor que s'ha d'aportar per escalfar prèviament les corrents.

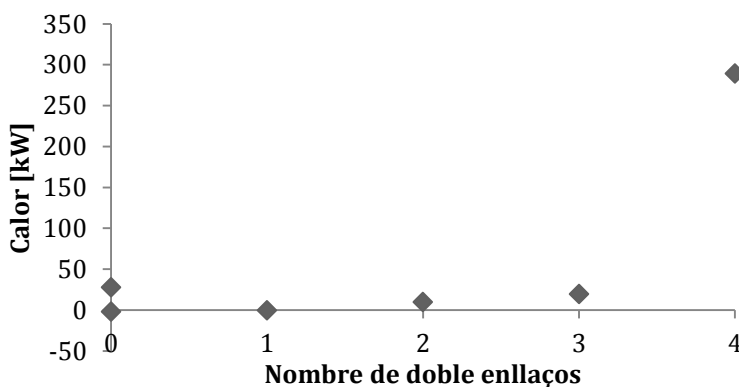


Figura 23. Variació de la calor aportada a la columna en funció del nombre de doble enllaços del triglicèrid.

A la figura 23 es pot observar que a mesura que augmenta el nombre de doble enllaços que conté l'oli pur simulat, la calor necessària per tal de mantenir la columna calenta va augmentant. Per un nombre de doble enllaços igual a zero es té dos valors ja que s'han simulat dos olis amb llargades de cadena diferents. L'oli amb una cadena és curta necessita que s'aporti energia per tal de mantenir la columna a 60°C.

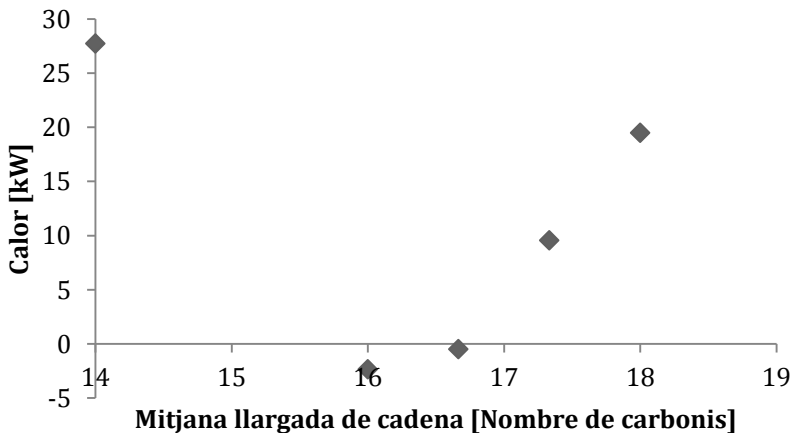


Figura 24. Variació de la calor aportada en funció de la llargada mitjana de les 3 cadenes del triglicèrid.

Observant la figura 24 es pot veure que al augmentar la llargada de cadena també augmenta la calor que s'ha d'aportar a la columna. Hi ha un punt, el trimiristat que és l'excepció i necessita una aportació de calor superior als altres olis més llargs, aquest fet podria indicar que hi ha un mínim en aquesta tendència que es trobaria entre els 14 i 16 carbonis de mitjana de cadena.

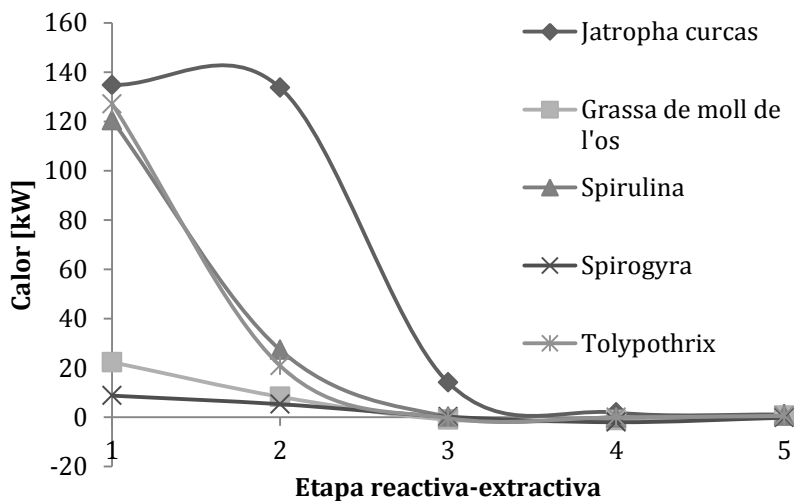


Figura 25. Variació de la calor donada en funció de l'etapa reactiva-extractiva.

A la figura 25 s'ha representat la calor que s'ha d'aportar a cada etapa per tal de mantenir la columna a 60°C. Es pot observar que a les primeres etapes és quan s'ha d'aportar més energia ja que al ser una reacció endotèrmica s'ha de subministrar calor i és a les primeres etapes on la reacció de transesterificació és produeix en més quantitat. En etapes posteriors l'aportació o extracció de calor és petita en comparació amb les primeres etapes.

Si es fa una comparació dels diferents olis, l'oli provinent de *Jatropha curcas* és el que requereix una aportació de calor més alta seguit del provinent de les microalgues *Spirulina* i *Spirogyra*. La producció de biodièsel a partir de l'oli de les microalgues del gènere *Tolypothrix* és la que requereix una quantitat d'energia més petita.

## 10. CONCLUSIONS

During the simulations of pure oils, it has been possible to obtain biodiesel with an hybrid column with 5 reactive-extractive stages and 9 extractive stages.

Using pure oils, it has been seen that as more double bonds the triglyceride has, less conversion is obtained. If the oil only has a double bond, a percentage of biodiesel higher than 99% is obtained, otherwise, if the oil has four double bonds the percentage of biodiesel decreases until the 97%. The length of the chain has a smaller effect than the number of double bonds.

Using a mix of pure oils, the conversion has decreased and an important amount of triglycerides has been produced. In some cases, like the oil from *Tolypothrix* microalgae, the percentage of triglycerides is the 8,75%. To avoid this, a little excess of methanol has been used, about a 10% more. With this method, some of the oils have achieved the necessary conversion. In other cases, another reactive stage is needed.

Comparing the different oils, the microalgae from the genus *Spirulina* is the one that gives higher percentages of methyl esters, followed by the chondroitin fat.

The number of double bonds also has an effect in the energy requirements, as more double bonds, more energy is needed. In the different oils, the oils from the genus *Spirogyra* and the fat oil are the ones with less energy requirements, they only require 12,02 kW and 29,04 kW; on the other hand, *Jatropha curcas* oil is the one with higher energy requirements, 285,4 kW.





## 11. REFERENCES AND NOTES

1. Sheehan, J.; Cambreco, V.; Duffield, J.; Garboski, M.; Shapouri, H. An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. *A report by US Department of Agriculture and Energy*. **1998**, 1–35.
2. Constantini, V.; Gracceva, F.; Markandya, A.; Vicini, G.; Security of energy supply: Comparing scenarios from a European perspective. *Energy Policy*. **2007**, 35, 210–226.
3. Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 - 2020. Ministerio de Industria, Turismo y comercio, Gobierno de España.
4. Dutta, K.; Davery, A.; Lin, J.G. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renewable energy*. **2014**, 69, 114–122.
5. Pappan, D. Environmental evaluation of biofuels. *Periodica Polytechnica Ser Soc Man Sci*. **2002**, 10, 95–116.
6. Bala, B.K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Educ Sci Technol*. **2005**, 15, 1–45.
7. Garcia Jurado, M.B.; Plesu, V.; Bonet Ruiz, J.; Bonet Ruiz A.E.; Tuluc, A.; Llorens Llacuna, J. Simulation of a hybrid reactive extraction unit. Biodiesel synthesis. *Chemical Engineering Transactions*. **2013**, 35, 205–210
8. García Rodríguez, M. Estudio y simulación del proceso de producción de biodiesel: aplicación a la predicción de las propiedades físicas. (2012) (Tesis doctoral). Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. Zaragoza.
9. Sami Y.M.; Daud W.M.A.W.; Abdul Aziz A.R. Biodiesel Feedstock Y.M. Sani, W.M.A.W. Daud and A.R. Abdul Aziz (2012). Biodiesel Feedstock and Production Technologies: Successes, Challenges and Prospects, Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications, Prof. Zhen Fang (Ed.). InTech, DOI. <http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-production-and-applications/biodiesel-feedstock-and-production-technologies-successes-challenges-and-prospects-> (accessed May 18, 2014)
10. Dutta, K.; Davery, A.; Lin, J.G. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renewable Energy*. **2014**, 69, 114–122.
11. Demirbas, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*. **2008**, 49, 2106–2116
12. Bala, B.K. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines. *Energy Educ Sci Technol*. **2005**, 15, 1–45.
13. Chisti, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology*. **2008**, 26, 3
14. Ramadhas, A.S.; Jayaraj Muraliedharan, S.C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels—A review. *Renewable Energy*. **2004**, 29, 727–742
15. Fukuda, H.; Hondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2001**, 92, 5, 405–416.
16. Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers Manage*. **2003**, 44, 2093–2109.
17. Huerga, I.R.; Zanuttini, M.S.; Gross, M.S.; Querini, C.A. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization. *Energy Conversion and management*. **2014**, 80, 1–9.
18. Edem, D.O. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological and toxicological aspects: A review. *Kluwer Academic publishers*. **2002**, 57, 319–341
19. Permanyer Fàbregas, J.J. Aceites calentados: modificaciones físico-químicas de interés bromatológico. (Tesina) Universitat de Barcelona. **1976**, p. 45

20. Schenk, P.; Thomas-Hall, S.; Stephens, E.; Marx, U.; Mussgnug, J.; Posten, C. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenergy Res.* **2008**, 1, 20-43.
21. Hossain, ABMS.; Salleh, A.N.; Boyce, P.; Chowdhury Naquiuddin, M. Biodiesel Fuel Production from Algae as Renewable Energy. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology.* **2008**, 4, 250-254.
22. Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances.* **2007**, 25(3), 294-306.
23. Shay, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass Bioenergy.* **1993**, 4, 227-242.
24. Pankaj, Kumar, M.; Suseela, R; Toppo, K. Physico-Chemical Characterization of Algal oil: a Potential Biofuel. *Asian J. Exp. Biol. Sci.* **2011**, 2, 493-497
25. Oterín Esteràs, I. Diseño de una planta para la producción de biodiésel a partir de grasa animal. 2014, p.62.
26. Tan, H.W.; Abdul Aziz, A.R.; Aroua, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2013**, 27, 118–127
27. Berchmans. H.J.; Hirata, S. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology.* **2008**, 99, 1716-1721.
28. Ooi, T.L.; Yong, K.C.; Hazimah, A.H.; Dzulkefly, K.; Wan-Yunus, W.M.Z. Crude glycerin recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of Oil Palm Research.* **2001**, 13, 16–22

## 12. ACRONYMS

FAME: Fatty acid metil ester.

FFA: Free fatty acids.

MMM: Trimiristina.

OOL: Dioleoil-linoleoil-glicerol.

OOO: Trioleïna.

PLIO: Palmitoil-linoleoil-glicerol.

PPLI: Dipalmitoil-linoleoil-glicerol.

PPP: Tripalmitoil-glicerol.

PPS: Dipalmitoil-estearoil-glicerol

POO: Palmitoil-dioleil-glicerol.

POS: Palmitoil-oleoil-estearoil-glicerol

PPO: Dipalmitoil-oleil-glicerol.



# APPENDICES



## APPENDIX 1: BIODIESEL COMPOSITION

Table 13. Fatty bone marrow (Biodiesel obtained using 3,3 kmol/h of methanol and 0,8 kmol/h of glycerol)

| Stream:          | FAME     | OIL      |
|------------------|----------|----------|
| Mass flow [kg/h] |          |          |
| METHANOL         | 3,39E-01 | 0,00E+00 |
| OOO              | 3,27E-03 | 3,63E+02 |
| MMM              | 5,03E-06 | 4,00E+01 |
| METHYL-O         | 3,98E+02 | 0,00E+00 |
| GLYCEROL         | 2,29E-01 | 0,00E+00 |
| NAOH             | 9,08E-04 | 0,00E+00 |
| PPP              | 2,29E-03 | 4,93E+01 |
| METHYL-P         | 2,73E+02 | 0,00E+00 |
| PPS              | 2,48E-03 | 3,47E+02 |
| PPO              | 8,03E-03 | 0,00E+00 |
| POS              | 5,62E-03 | 0,00E+00 |
| MMP              | 1,21E-04 | 0,00E+00 |
| PPLI             | 3,43E-04 | 0,00E+00 |
| POO              | 9,09E-03 | 0,00E+00 |
| PLIO             | 4,66E-04 | 0,00E+00 |
| OOS              | 3,04E-03 | 0,00E+00 |
| OOLI             | 4,20E-04 | 5,10E+01 |
| MPLI             | 9,00E-05 | 0,00E+00 |
| METHYL-M         | 4,00E+01 | 0,00E+00 |
| METHYL-S         | 1,24E+02 | 0,00E+00 |
| METHY-LI         | 1,70E+01 | 0,00E+00 |
| 1-M              | 1,08E-01 | 0,00E+00 |
| 1-P              | 1,55E+00 | 0,00E+00 |
| 1-S              | 4,15E-01 | 0,00E+00 |

|                                                |           |           |
|------------------------------------------------|-----------|-----------|
| 1-O                                            | 1,31E+00  | 0,00E+00  |
| 1-LI                                           | 5,74E-02  | 0,00E+00  |
| MM                                             | 5,08E-04  | 0,00E+00  |
| PP                                             | 3,77E-02  | 0,00E+00  |
| OO                                             | 4,04E-02  | 0,00E+00  |
| PO                                             | 8,15E-02  | 0,00E+00  |
| PLI                                            | 3,48E-03  | 0,00E+00  |
| MP                                             | 9,15E-03  | 0,00E+00  |
| PS                                             | 2,52E-02  | 0,00E+00  |
| OS                                             | 2,50E-02  | 0,00E+00  |
| LIO                                            | 3,44E-03  | 0,00E+00  |
| MLI                                            | 3,89E-04  | 0,00E+00  |
| <b>Total molar flow [kmol/h]</b>               | 3,01      | 1,00      |
| <b>Total mass flow [kg/h]</b>                  | 855,53    | 850,78    |
| <b>Volumetric total flow [m<sup>3</sup>/h]</b> | 1,03      | 0,96      |
| <b>Temperature [°C]</b>                        | 70,38     | 60,00     |
| <b>Enthalpy [cal/mol]</b>                      | -1,76E+05 | -5,42E+05 |
| <b>Density [kg/m<sup>3</sup>]</b>              | 873,07    | 922,29    |



Table 14. *Jatropha curcas* (Biodiesel obtained using 3 kmol/h of methanol and 0,8 kmol/h of glycerol)

| Stream:          | FAME     | OIL      |
|------------------|----------|----------|
| Mass flow [kg/h] |          |          |
| METHANOL         | 4,27E-01 | 0,00E+00 |
| METHYL-O         | 4,49E+02 | 0,00E+00 |
| GLYCEROL         | 2,51E-01 | 0,00E+00 |
| NAOH             | 7,35E-04 | 0,00E+00 |
| METHYL-P         | 1,16E+02 | 0,00E+00 |
| PPS              | 2,26E-02 | 1,92E+02 |
| PPO              | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| POS              | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| MMP              | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| PPLI             | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| POO              | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| PLIO             | 3,78E-01 | 0,00E+00 |
| OOS              | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| OOLI             | 3,07E-02 | 6,80E+02 |
| METHYL-S         | 6,83E+01 | 0,00E+00 |
| METHY-LI         | 2,25E+02 | 0,00E+00 |
| 1-P              | 1,80E+00 | 0,00E+00 |
| 1-S              | 2,65E-01 | 0,00E+00 |
| 1-O              | 3,12E+00 | 0,00E+00 |
| 1-LI             | 8,72E-01 | 0,00E+00 |
| PP               | 1,43E+00 | 0,00E+00 |
| OO               | 3,98E-01 | 0,00E+00 |
| PO               | 8,40E+00 | 0,00E+00 |
| PLI              | 2,03E+00 | 0,00E+00 |
| MP               | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| PS               | 1,54E-02 | 0,00E+00 |
| OS               | 0,00E+00 | 0,00E+00 |
| LIO              | 1,06E-01 | 0,00E+00 |

Table 15. Spirogyra (Biodiesel obtained using 3 kmol/h of methanol and 0,8 kmol/h of glycerol)

| Stream:          | FAME     | OLI      |
|------------------|----------|----------|
| Mass flow [kg/h] |          |          |
| METHANOL         | 2,12E+00 | 0,00E+00 |
| MMM              | 1,33E-05 | 6,30E+01 |
| METHYL-O         | 1,57E+02 | 0,00E+00 |
| GLYCEROL         | 4,48E-01 | 0,00E+00 |
| NAOH             | 6,13E-04 | 0,00E+00 |
| METHYL-P         | 2,90E+02 | 0,00E+00 |
| PPS              | 4,79E-03 | 1,33E+02 |
| PPO              | 2,22E-02 | 3,28E+02 |
| POO              | 4,03E-08 | 0,00E+00 |
| PLIO             | 2,52E-09 | 0,00E+00 |
| OOS              | 1,51E-09 | 0,00E+00 |
| OOLI             | 3,98E+00 | 3,19E+02 |
| METHYL-M         | 6,32E+01 | 0,00E+00 |
| METHYL-S         | 4,72E+01 | 0,00E+00 |
| METHY-LI         | 5,93E+01 | 0,00E+00 |
| 1-M              | 1,61E-01 | 0,00E+00 |
| 1-P              | 9,94E+00 | 0,00E+00 |
| 1-S              | 1,70E-01 | 0,00E+00 |
| 1-O              | 6,16E+00 | 0,00E+00 |
| 1-LI             | 1,81E-01 | 0,00E+00 |
| MM               | 9,80E-04 | 0,00E+00 |
| PP               | 3,18E-01 | 0,00E+00 |
| OO               | 1,25E+02 | 0,00E+00 |
| PO               | 2,37E-01 | 0,00E+00 |
| PS               | 3,72E-02 | 0,00E+00 |
| OS               | 3,83E-02 | 0,00E+00 |
| LIO              | 9,57E+01 | 0,00E+00 |

Table 16. Spirulina (Biodiesel obtained using 3 kmol/h of methanol and 0,8 kmol/h of glycerol).

| Stream:                                        | FAME      | OIL       |
|------------------------------------------------|-----------|-----------|
| <b>Mass flow [kg/h]</b>                        |           |           |
| METHANOL                                       | 3,13E-01  | 0,00E+00  |
| OOO                                            | 7,17E-01  | 0,00E+00  |
| MMM                                            | 0,00E+00  | 0,00E+00  |
| METHYL-O                                       | 4,31E+01  | 0,00E+00  |
| GLYCEROL                                       | 2,40E-01  | 0,00E+00  |
| NAOH                                           | 7,36E-04  | 0,00E+00  |
| PPP                                            | 4,17E-03  | 0,00E+00  |
| METHYL-P                                       | 4,66E+02  | 0,00E+00  |
| PPO                                            | 3,43E+01  | 0,00E+00  |
| PPLI                                           | 8,97E-03  | 7,53E+02  |
| OOOI                                           | 9,07E-05  | 8,36E+01  |
| METHYL-S                                       | 7,71E-08  | 0,00E+00  |
| METHY-LI                                       | 2,94E+02  | 0,00E+00  |
| 1-M                                            | 0,00E+00  | 0,00E+00  |
| 1-P                                            | 9,23E-01  | 0,00E+00  |
| 1-O                                            | 1,44E-01  | 0,00E+00  |
| 1-LI                                           | 1,00E+00  | 0,00E+00  |
| PP                                             | 3,90E-02  | 0,00E+00  |
| OO                                             | 4,87E-04  | 0,00E+00  |
| PO                                             | 8,86E-03  | 0,00E+00  |
| PLI                                            | 6,14E-02  | 0,00E+00  |
| LIO                                            | 6,67E-03  | 0,00E+00  |
| <b>Total molar flow [kmol/h]</b>               | 2,93      | 1,00      |
| <b>Total mass flow [kg/h]</b>                  | 840,52    | 836,29    |
| <b>Total volumetric flow [m<sup>3</sup>/h]</b> | 1,00      | 0,93      |
| <b>Temperature [°C]</b>                        | 70,27     | 60,00     |
| <b>Enthalpy [cal/mol]</b>                      | -1,72E+05 | -5,29E+05 |
| <b>Density [kg/m<sup>3</sup>]</b>              | 878,58    | 927,72    |

Table 17. Tolypothrix (Biodiesel obtained using 3 kmol/h of methanol and 0,8 kmol/h of glycerol).

| Streams:                                       | FAME      | OIL       |
|------------------------------------------------|-----------|-----------|
| <b>Mass flow [kg/h]</b>                        |           |           |
| METHANOL                                       | 2,63E-01  | 0,00E+00  |
| OOO                                            | 2,54E+01  | 0,00E+00  |
| MMM                                            | 1,66E-05  | 5,69E+01  |
| METHYL-O                                       | 1,88E+02  | 0,00E+00  |
| GLYCEROL                                       | 2,35E-01  | 0,00E+00  |
| NAOH                                           | 7,13E-04  | 0,00E+00  |
| PPP                                            | 3,20E-03  | 2,78E+02  |
| METHYL-P                                       | 3,48E+02  | 0,00E+00  |
| PPO                                            | 4,79E+01  | 0,00E+00  |
| PPLI                                           | 4,33E-03  | 1,56E+02  |
| OOLI                                           | 1,07E-03  | 3,44E+02  |
| METHYL-M                                       | 5,71E+01  | 0,00E+00  |
| METHY-LI                                       | 1,69E+02  | 0,00E+00  |
| 1-M                                            | 1,62E-01  | 0,00E+00  |
| 1-P                                            | 1,22E+00  | 0,00E+00  |
| 1-S                                            | 0,00E+00  | 0,00E+00  |
| 1-O                                            | 6,46E-01  | 0,00E+00  |
| 1-LI                                           | 5,97E-01  | 0,00E+00  |
| MM                                             | 1,12E-03  | 0,00E+00  |
| PP                                             | 3,93E-02  | 0,00E+00  |
| OO                                             | 9,72E-03  | 0,00E+00  |
| PO                                             | 3,89E-02  | 0,00E+00  |
| PLI                                            | 3,55E-02  | 0,00E+00  |
| LIO                                            | 1,77E-02  | 0,00E+00  |
| <b>Total molar flow [kmol/h]</b>               | 2,84      | 1,00      |
| <b>Total mass flow [kg/h]</b>                  | 838,92    | 834,88    |
| <b>Total volumetric flow [m<sup>3</sup>/h]</b> | 1,00      | 0,93      |
| <b>Temperature [°C]</b>                        | 70,10     | 60,00     |
| <b>Enthalpy [cal/mol]</b>                      | -1,79E+05 | -6,24E+05 |
| <b>Density [kg/m<sup>3</sup>]</b>              | 879,61    | 925,92    |

APPENDIX 2: ENERGY ANALYSIS

Table 18. Energy requirements to keep the column at 60°C using 1 kmol/h of oil and 0,8 kmol/h of glycerol.

|         | Q [kW]          |                   |           |           |             |
|---------|-----------------|-------------------|-----------|-----------|-------------|
|         | Jatropha curcas | Fatty bone marrow | Spirulina | Spirogyra | Tolypothrix |
| Stage 1 | 134,760         | 22,308            | 0,093     | 8,752     | 127,103     |
| Stage 2 | 133,611         | 8,291             | 0,035     | 5,292     | 20,832      |
| Stage 3 | 14,038          | -0,990            | -0,004    | 0,211     | -0,364      |
| Stage 4 | 1,884           | -1,174            | -0,005    | -2,026    | -0,075      |
| Stage 5 | 1,096           | 0,604             | 0,003     | -0,207    | 0,488       |
| Total=  | 285,390         | 29,038            | 0,121     | 12,021    | 147,984     |



