

**CONAMA 2022**

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

# Análisis ciclo de vida de diferentes procesos para la producción de Biodiesel

Valorización del glicerol residuo con acetona para la producción de Solketal



TÍTULO

---

TÍTULO

---

**Autor Principal:**

Sergi Arfelis Espinosa (Cátedra UNESCO de Ciclo de Vida y Cambio Climático)

**Otros autores:**

Irene Malpartida (Deasyl SA);

Alba Bala (Cátedra UNESCO de Ciclo de Vida y Cambio Climático);

Pere Fullana-i-Palmer (Cátedra UNESCO de Ciclo de Vida y Cambio Climático)

## ÍNDICE

RESUMEN .....	2
RESUMEN GRÁFICO.....	2
INTRODUCCIÓN .....	3
DESCRIPCIÓN DE PROCESOS DE PRODUCCIÓN.....	4
Producción de Biodiesel.....	4
Producción de Solketal.....	4
METODOLOGÍA.....	5
Análisis Ciclo de Vida (ACV).....	5
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	6
Unidad Funcional .....	6
Inventario del Ciclo de Vida (ICV).....	6
Análisis del impacto del ciclo de vida (AICV).....	7
CONCLUSIONES .....	9
Bibliografía .....	9

## RESUMEN

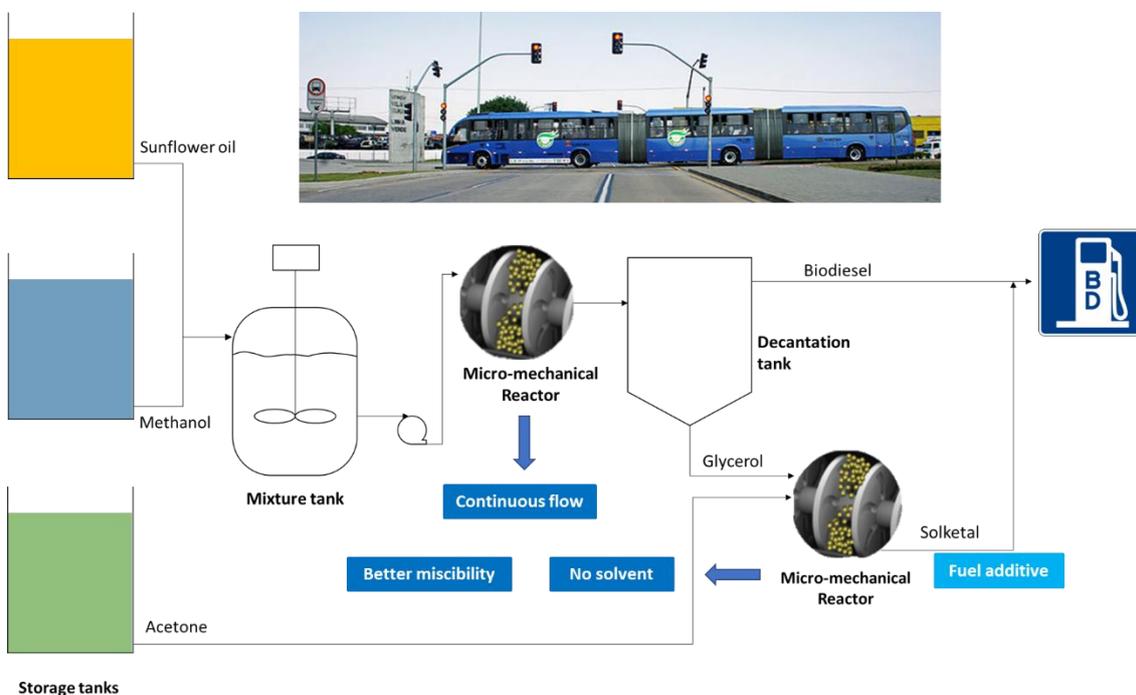
El estudio consiste en una primera introducción del estado del arte de los diferentes procesos de producción de Biodiesel. Se considerarán diferentes materias primas: aceites, grasas, residuos plásticos y otros.

A continuación, se presenta un análisis tecnoeconómico y un ACV de la producción de biodiesel asistida con mecanoquímica. Esta, se comparará con un proceso convencional de producción de Biodiesel. El estudio se realizará con el apoyo de la empresa suiza Deasyl SA, quiénes realizarán los experimentos necesarios en su laboratorio.

La última parte del estudio consistirá en un ACV de la producción de Solketal a partir de Glicerol. El Glicerol es un residuo de la producción del biodiesel, se valoriza mezclándolo con Acetona y produciendo Solketal. Solketal es un aditivo muy prometedor que puede ser utilizado para mejorar las propiedades del Biodiesel: octanaje del combustible y estabilidad a la oxidación, disminuyendo las emisiones de partículas y la formación de goma, y mejorando las propiedades a bajas temperaturas.

El sistema descrito se apoya en varios principios de la Química Verde y encaja en el modelo de Economía Circular.

## RESUMEN GRÁFICO



## INTRODUCCIÓN

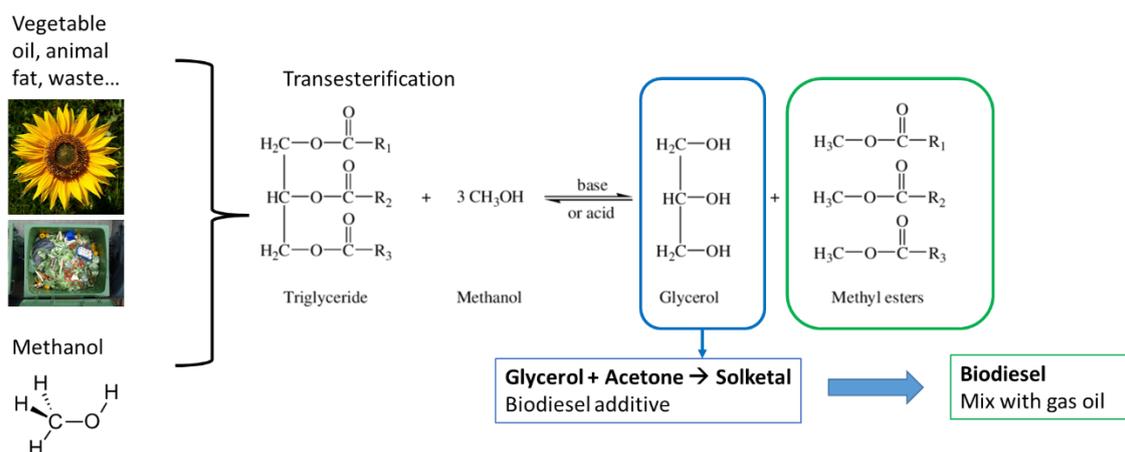
El sector del transporte en Europa se encuentra en una fase de desarrollo temprana en lo que respecta al clima y las emisiones de CO<sub>2</sub> (representa el 25% de su cuota mundial). De hecho, sus emisiones aumentaron un 2,5% anualmente entre 2010 y 2015 [1]. Mientras que las emisiones de otros sectores disminuyeron entre un 20 y un 40% en las últimas décadas [2].

La Directiva de Energías Renovables establece normas para que la UE alcance su objetivo del 32% de renovables para 2030, incluyendo al menos un objetivo del 14% para la cuota de combustibles renovables en el transporte (Directiva 2018/2001/UE). Especialmente en los vehículos pesados (combustible para aviones y barcos), el biodiésel puede desempeñar un papel importante [3,4].

Los biocombustibles deben cumplir ciertos criterios de sostenibilidad. Estos abarcan el ahorro de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) por el uso de los combustibles y los tipos de materias primas que se pueden utilizar para la producción de biocombustibles [5,6].

El biodiésel es un gasóleo renovable y de combustión limpia procedente de fuentes biológicas, compuesto por ésteres de ácidos grasos de cadena larga. Se produce mediante un proceso químico denominado transesterificación. En este proceso, la materia prima -la grasa animal, la grasa amarilla, el aceite de cocina o el aceite vegetal- reacciona con un alcohol de cadena corta, normalmente metanol o etanol. Los productos de este proceso son los ésteres metílicos (biodiésel) y el glicerol, en una proporción de peso de 10:1 [7,8].

El glicerol es la materia prima utilizada para la producción de solketal. El solketal (2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano) se utiliza como aditivo del biodiésel, mejorando el índice de octano del combustible y la estabilidad a la oxidación, reduciendo las emisiones de partículas y la formación de goma, y mejorando las propiedades a baja temperatura, cerrando el ciclo de la cadena de valor del biodiésel [3]. Esto se presenta en la figura 1.



**Ilustración 1.** Esquema de la producción de biodiésel. **Fuente:** Propia

El biodiésel no requiere grandes modificaciones en los motores existentes y los estudios afirman que reduce el desgaste en un 30%, debido a su mejor lubricación [9]. También reduce el ciclo de vida de los GEI, ya que el carbono liberado es biogénico. No son neutros en carbono porque se necesita energía para convertir la materia prima en combustible. Sin embargo, se consigue un ahorro de emisiones del 50% cuando se utiliza aceite de colza como materia prima y del 90% cuando se utilizan productos de desecho [2]. El biodiésel también reduce las emisiones de partículas en un 47% y las de hidrocarburos en un 67%. Es menos intensivo en energía y no produce lluvia ácida (no contiene azufre) [10,11].

El presente trabajo analiza el ciclo de vida de los procesos mecanoquímicos innovadores para la producción de biodiésel y la valorización del glicerol en solketal comparándolos con los procesos convencionales.

## DESCRIPCIÓN DE PROCESOS DE PRODUCCIÓN

### Producción de Biodiesel

A fecha de hoy se siguen realizando experimentos en relación con esta sección, por lo que, parcialmente, se describe a nivel teórico.

Los materiales de partida para la producción de biodiésel estudiados en el presente trabajo son el aceite de girasol, el metanol y el catalizador. Éstos se mezclan primero en un tanque atmosférico y se bombean al reactor donde se lleva a cabo el proceso ("*high-efficiency continuous-flow ball-miller*" de 10 kW empaquetado a un 60vol% con micro-bolas de óxido de circonio). Esta tecnología se nombrará, a continuación, como ICHEM REACTOR. Finalmente, los dos productos (biodiésel y glicerol) se separan en un tanque de decantación.

### Producción de Solketal

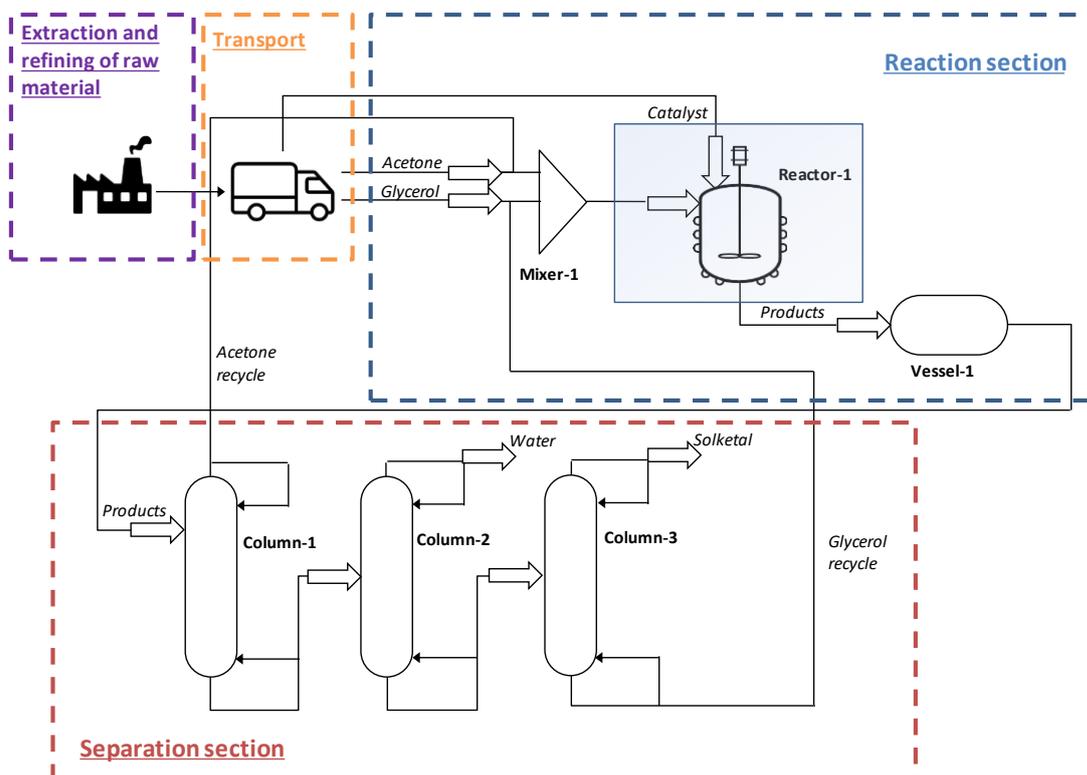
Los materiales de partida para la producción de solketal estudiados en este trabajo son glicerol (procedente de la producción de biodiésel), acetona (número CAS: 67-64-1, y 99,5% de pureza), agua de proceso (desionizada) y un catalizador de 0,044% en peso (que comprende al menos un metal de transición elegido entre FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>).

Estos pasan por un mezclador y reaccionan en el ICHEM REACTOR. A continuación, el producto se refina con tres columnas de destilación. Se consigue una conversión del 99% tras sólo 5 minutos de agitación a 2400-3200 rpm, temperatura de 56 °C y proporción molar 1:2 para el glicerol:acetona [26].

Esta reacción tiene una constante de equilibrio baja que limita la conversión termodinámicamente. Convencionalmente se ha intentado optimizar mediante la eliminación de agua o la adición de un exceso de acetona. El proceso convencional seleccionado para el estudio son las condiciones de reacción correspondientes al proceso industrial más eficiente

disponible en la literatura [3,18-21]. En este caso, se consigue una conversión del 72,62% tras 30-60 min a 60 °C con una proporción molar 1:4 para el glicerol:acetona. El proceso tiene lugar en un tanque agitado continuo, y el producto se refina además con tres columnas de destilación.

La figura 2 presenta un esquema de los procesos de producción de solketal descritos anteriormente.



**Ilustración 2.** Diagrama de flujo del proceso de producción del Solketal. **Fuente:** Propia

## METODOLOGÍA

### Análisis Ciclo de Vida (ACV)

El ACV es la herramienta más utilizada para evaluar el rendimiento medioambiental de un producto, desde la extracción de su materia prima hasta la fase de fin de vida. Incluye el uso de energía y las emisiones al aire, al agua y al suelo [12].

El ACV utiliza indicadores como el calentamiento global, la acidificación, la eutrofización, el agotamiento de la capa de ozono, la toxicidad humana, la ecotoxicidad, el uso del agua y el uso del suelo [12-15]. Según las normas ISO 14040 e ISO 14044 [16,17], un ACV se estructura en cuatro fases: objetivo y alcance, inventario del ciclo de vida (ICV), evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV) y fase de interpretación.

En cuanto al ICV, no se considera la etapa de fin de vida porque es la misma tanto en el proceso mecanoquímico como en el convencional. Por lo tanto, se realiza un análisis de la cuna a la puerta. Se incluyen únicamente los flujos de materiales de entrada, la energía utilizada para calentar o enfriar los reactivos y la energía utilizada para agitar, bombear o moler la mezcla.

Los balances de masa y energía de los procesos mecanoquímicos se calculan con datos primarios de la empresa suiza Deasyl SA. Para los procesos convencionales, recogimos datos secundarios de experimentos publicados en la literatura [3,18-21]. Además, se ha utilizado un benchmark para escalar los datos de la escala de laboratorio a la industrial [22]. La calidad de los datos se ha revisado de acuerdo con las normas de la matriz Pedigree [23,24]. También se utiliza AspenPlus (versión 12.2) para simular los procesos y comprobar las propiedades físicas y químicas de las sustancias.

La LCIA se realiza con GaBi (versión 10.6.1.35). Se ha seleccionado la huella ambiental del producto (PEF) para realizar un análisis multicriterio [25], siguiendo la recomendación de la Comisión Europea (2013/179/UE).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Unidad Funcional

La unidad funcional (UF) utilizada para el ACV es 1 kg/h de producto final. Esta es la base del cálculo del impacto ambiental. Utilizando un caudal como UF nos ayuda a considerar las diferencias entre ambos procesos: tiempos de reacción, conversión máxima alcanzada, relación de reactivos, entre otros.

Por lo que saben los autores, no hay diferencias significativas en la calidad final de los productos de ambos procesos. Por lo tanto, no consideramos otros factores de asignación.

### Inventario del Ciclo de Vida (ICV)

En cuanto al transporte, asumimos una distancia de 1.000 km con camiones diésel Euro V (20-26 t de peso bruto y 17,3 t de capacidad de carga útil) para cada etapa de transporte.

En cuanto a la electricidad, utilizamos el mix eléctrico europeo de 2017, según las bases de datos de GaBi [27]. Además, proyectamos los resultados para el mix eléctrico previsto para 2030-2050, teniendo en cuenta las directivas europeas de Green Deal [28].

Para mantener la simplicidad y los resultados visuales, introducimos un corte en las fuentes de emisión con un impacto medioambiental inferior al 1%. Por lo tanto, los catalizadores y la producción de microbolas no se incluyen en el ámbito del estudio.

### Producción de Biodiesel

Aun en fase de experimentación.

### Producción de Solketal

La acetona se produce como subproducto del proceso Hock. Este proceso se emplea globalmente para producir fenol en el mundo occidental. El glicerol se produce como subproducto de la producción de biodiésel.

La tabla 1 presenta el balance de masa y energía de la producción de solketal con los procesos convencionales y mecánicos.

**Cuadro 1.** Balances de masa y energía

	Mechanochemically aided	Conventional, 1
Acetone in-flow rate (kg/h)	0.896	2.445
Glycerol in-flow rate (kg/h)	0.711	0.969
Water in-flow rate (kg/h)	0.157	0.482
Solketal out-flow rate (kg/h)	1.000	1.000
Steam in (kJ)	4806	7598
Electricity in (kJ)	57.60	0.646

1: Reaction time assumed is 30 min (most efficient values for a conservative comparison)

Fuente: Propia

## Análisis del impacto del ciclo de vida (AICV)

### Producción de Biodiesel

Aún en fase de experimentación.

### Producción de Solketal

En la tabla 2, hemos calculado el porcentaje de impacto ambiental de cada etapa del proceso para 16 indicadores de midpoint del PEF. La producción de acetona y glicerol son las etapas con mayor impacto.

**Cuadro 2.** AICV de las etapas producción de Solketal

	Mechanochemically-aided process				Conventional process			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Acidification	3%	15%	100%	0%	5%	26%	100%	1%
Climate Change	52%	100%	73%	1%	47%	100%	42%	1%
Ecotoxicity, freshwater	1%	100%	45%	1%	0%	100%	26%	1%
Eutrophication, freshwater	0%	1%	100%	0%	0%	1%	100%	0%
Eutrophication, marine	4%	12%	100%	1%	7%	21%	100%	1%
Eutrophication, terrestrial	4%	10%	100%	0%	6%	17%	100%	1%
Human toxicity, cancer	2%	14%	100%	0%	3%	25%	100%	0%
Human toxicity, non-cancer	0%	4%	100%	0%	1%	7%	100%	0%
Ionising radiation	18%	100%	23%	0%	4%	100%	13%	0%
Land Use	0%	0%	100%	0%	0%	1%	100%	0%
Ozone depletion	15%	100%	54%	0%	2%	100%	31%	0%
Particulate matter	4%	13%	100%	0%	6%	23%	100%	0%
Photochemical ozone formation	22%	100%	75%	2%	20%	100%	43%	2%
Resource use, fossils	25%	100%	26%	1%	22%	100%	15%	0%
Resource use, mineral and metals	1%	7%	100%	0%	1%	11%	100%	0%
Water use	1%	100%	35%	0%	0%	100%	20%	0%

The percentages are calculated with respect to the highest impact value in each process step

1: Reaction process

2: Production of acetone

3: Production of glycerine

4: Transport of raw material

La tabla 3 compara el impacto medioambiental global del proceso mecanoquímico con el proceso convencional.

**Cuadro 3.** AICV de los diferentes procesos de producción de Solketal

	Mechanochemically-aided process	Conventional process
Acidification	90%	100%
Climate Change	69%	100%
Ecotoxicity, freshwater	67%	100%
Eutrophication, freshwater	99%	100%
Eutrophication, marine	91%	100%
Eutrophication, terrestrial	92%	100%
Human toxicity, cancer	91%	100%
Human toxicity, non-cancer	97%	100%
Ionising radiation	69%	100%
Land Use	100%	100%

Ozone depletion	74%	100%
Particulate matter	91%	100%
Photochemical ozone formation	70%	100%
Resource use, fossils	64%	100%
Resource use, mineral and metals	95%	100%
Water use	65%	100%

*The percentages are calculated with respect to the highest impact value in each process*

## CONCLUSIONES

Los resultados del AICV muestran claramente que las etapas con mayor impacto corresponden a la producción de materias primas. En este caso, la glicerina se obtiene como subproducto de la producción de biodiésel. Por lo tanto, sus impactos se reasignan al biodiésel. Mitigando el impacto asociado al glicerol. Además, el uso de este residuo de biodiésel en la producción de solketal, que se utiliza como aditivo para combustibles, cierra el bucle de la cadena de valor de este producto.

Como futuras áreas de investigación en este campo, la producción de acetona con un proceso más limpio reduciría significativamente el impacto medioambiental de estos procesos de valorización del solketal. Por otra parte, la utilización de los procesos más ecológicos disponibles para la producción de biodiésel también permitirá reducir el impacto medioambiental de la producción de glicerina.

Finalmente, se ha observado que los impactos asociados al proceso mecanoquímico son claramente inferiores a los del proceso convencional. Las pequeñas desviaciones que se pueden estudiar con la sensibilidad de algunas condiciones de reacción o el mix energético utilizado no afectan significativamente a estas diferencias. Esto se debe principalmente a que se trata de dos procesos con características similares. En el que uno de ellos (proceso mecanoquímico), a pesar de ser algo más intensivo en energía, consigue obtener una conversión mucho mayor (99% frente al 72,62% del proceso convencional). Por tanto, en el caso de estudiar las mencionadas desviaciones que puedan existir en las condiciones de reacción, éstas afectarán a ambos procesos de forma similar.

El hecho de utilizar el mix energético europeo de 2017 en el proceso mecanoquímico, se corresponde con el peor escenario localizado en Europa previsto para los próximos años, teniendo en cuenta la evolución prevista del mix energético de los diferentes países en los próximos años según el Green Deal Europeo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Gerbens-Leenes W, Holtz K. Consequences of transport low-carbon transitions and the carbon, land and water footprints of different fuel options in the Netherlands. *Water (Switzerland)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/w12071968>.

- [2] Claeys C. Biofuels vs Hydrogen: which can fuel aviation, shipping, trucks? *EnergypostEu* 2020.
- [3] Corrêa I, Faria RP V., Rodrigues AE. Continuous Valorization of Glycerol into Solketal: Recent Advances on Catalysts, Processes, and Industrial Perspectives. *Sustain Chem* 2021;2:286–324. <https://doi.org/10.3390/suschem2020017>.
- [4] Enerdata. Biofuel evolution perspectives 2021. <https://www.enerdata.net/publications/executive-briefing/biofuels-market-dynamics.html>.
- [5] European Union Law. DIRECTIVE (EU) 2018/2001 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. n.d.
- [6] European Commission. Fuel quality 2021. [https://ec.europa.eu/clima/eu-action/transport-emissions/fuel-quality\\_es](https://ec.europa.eu/clima/eu-action/transport-emissions/fuel-quality_es).
- [7] US Department of Energy. Clean cities alternative fuel price report. 2021.
- [8] Pasha MK, Dai L, Liu D, Guo M, Du W. An overview to process design, simulation and sustainability evaluation of biodiesel production. *Biotechnol Biofuels* 2021;14:1–23. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01977-z>.
- [9] Agarwal AK, Bijwe J, Das LM. Wear assessment in a biodiesel fueled compression ignition engine. *J Eng Gas Turbines Power* 2003;125:820–6. <https://doi.org/10.1115/1.1501079>.
- [10] Doble M, Kruthiventi AK. Alternate Energy Sources. *Green Chem Eng* 2007:171–92. <https://doi.org/10.1016/b978-012372532-5/50008-0>.
- [11] Biodiesel.org. Biodiesel Basics n.d. <https://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>.
- [12] Baumann H, Tillman A-M. The Hitch Hiker’s Guide to LCA. An orientation in life cycle assessment methodology and application. *Studentlitteratur AB*; 2004.
- [13] Muñoz I. Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment 2006:1–268.
- [14] Puig R, Fullana-i-Palmer P, Baquero G, Riba J-R, Bala A. A Cumulative Energy Demand indicator (CED), life cycle based, for industrial waste management decision making. *Waste Manag* 2013;33(12):2789–97. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.08.004>.
- [15] Molander S, Lidholm P, Schowanek D, Recasens M, Fullana-i-Palmer P, Christensen FM, et al. OMNIITOX - Operational life-cycle impact assessment models and information tools for practitioners. *Int J Life Cycle Assess* 2004;9(5):282–8. <https://doi.org/10.1007/BF02979417>.
- [16] ISO 14040:2006(en). Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework. *Iso 140402006* 2006;2006.

- [17] ISO 14044:2006(E). Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines 2006.
- [18] Dmitriev GS, Terekhov A V., Zanaevskiy LN, Maksimov AL, Khadzhiev SN. Kinetics of the Formation of Solketal in the Presence of Sulfuric Acid. *Kinet Catal* 2018;59:504–8. <https://doi.org/10.1134/S002315841804002X>.
- [19] Khodadadi MR, Thiel J, Varma RS, Len C. Innovative continuous synthesis of solketal. *J Flow Chem* 2021;11:725–35. <https://doi.org/10.1007/s41981-021-00148-3>.
- [20] Roncaglia F, Forti L, D’anna S, Maletti L. An expedient catalytic process to obtain solketal from biobased glycerol. *Processes* 2021;9:1–12. <https://doi.org/10.3390/pr9010141>.
- [21] Rossa V, Pessanha YDSP, Díaz GC, Câmara LDT, Pergher SBC, Aranda DAG. Reaction kinetic study of solketal production from glycerol ketalization with acetone. *Ind Eng Chem Res* 2017;56:479–88. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03581>.
- [22] Piccinno F, Hischer R, Seeger S, Som C. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *J Clean Prod* 2016;135:1085–97. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.164>.
- [23] Weidema BP, Wesnæs MS. Data quality management for life cycle inventories— an example of using data quality indicators. *J Clean Prod* 1996;4:167–74. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(96\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(96)00043-1).
- [24] Cirolto A. Cost data quality considerations for eco-efficiency measures. *Ecol Econ* 2009;68(6):1583–90. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2008.08.005>.
- [25] European Commission. Recommendation 2013/179/EU on the use of common methods to measure and communicate the life cycle environmental performance of products and organisations. 2013. [https://doi.org/doi:10.3000/19770677.L\\_2013.124.eng](https://doi.org/doi:10.3000/19770677.L_2013.124.eng).
- [26] Macret R, Lourenco WCF. Method of purifying crude glycerol. WO 2009/141702, 2009.
- [27] Sphera. Professional Database n.d. <https://gabi.sphera.com/databases/gabi-databases/professional/> (accessed March 25, 2022).
- [28] European Commission. Energy and the Green Deal n.d. [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/energy-and-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/energy-and-green-deal_en).