





LIFE+ VALPORC

Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers

(LIFE13 ENV/ES/001115)





Name of the Deliverable:	<i>Protocolo de operación de prototipos: Separación de grasas y harinas, biometanización con pretratamiento de ultrasonidos y producción de biodiésel</i>
Number and name of the associated action:	<i>ACTION B.3: Operación y optimización del proceso</i>
Submission date:	03/09/2021
Partner responsible for this deliverable:	EGA OLEOFAT Centro Tecnológico Fundación CARTIF

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

INDEX

A. Executive Summary.....	2
B. Resumen ejecutivo.....	2
C. Participantes.....	2
D. Objetivo.....	2
E. Protocolo de operación de Separación de grasas y harinas.....	2
F. Protocolo de operación de biometanización con pretratamiento de ultrasonidos	2
G. Protocolo de operación de producción de biodiésel	5
G.1 Pretratamiento.....	5
G.2 Producción.	8
G.3 Purificación.....	9

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

A. Executive Summary

This deliverable describes the operation protocols of the main units: the fat and meal separation unit, the biometanisation unit with ultrasound pre-treatment and the biodiesel production operation unit, including the pre-treatment stage, the production stage and the purification stage.

In each protocol, the different steps to be followed to achieve the production of the different products are described.

B. Resumen ejecutivo

En este deliverable se describen los protocolos de operación de las unidades principales: Unidad de Separación de grasas y harinas, la unidad de biometanización con pretratamiento de ultrasonidos y la unidad de operación de producción de biodiesel, incluyendo la etapa de pretratamiento, la etapa de producción y la purificación.

En cada protocolo se describen los diferentes pasos a seguir para conseguir la producción de los diferentes productos.

C. Participantes

Responsable de la Acción: EGA, OLEOFAT y Fundación CARTIF.



EGA es el responsable de la etapa de la separación de grasas y harinas, OLEOFAT es el responsable de la etapa pretratamiento de la grasa empleada como materia prima para la producción de biodiesel, CARTIF es el responsable de la etapa de producción de biodiesel y finalmente OLEOFAT es también el responsable de la etapa de purificación final del biodiesel.

D. Objetivo

El objetivo de esta acción definir los protocolos de operación empleados en cada uno de los diferentes procesos.

E. Protocolo de operación de Separación de grasas y harinas

El protocolo de arranque del proceso VALPORC para la separación de grasas y harina a partir del cadáver de porcino fue descrito por EGA en el entregable D B2.1. Ajustándose al mismo, a continuación, se describen los parámetros mas importantes a tener en cuenta durante la ejecución de dicho protocolo para realizar la etapa de operación de la planta y llegar a obtener los productos finales.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

- La cantidad de subproducto utilizado en cada batch será de aproximadamente 2,5tn
- Arrancar el esterilizador e introducir en su encamisado vapor a 8 bar que permita conseguir las condiciones de tratamiento térmico
- Una vez que el material es cargado al esterilizador, según el protocolo descrito en el D B 2.1, se realiza la deshidratación del subproducto. Para ello se mantienen abiertas las válvulas de vahos y se empieza a calentar el sistema hasta alcanzar una temperatura entre 100-110°C permitiendo la salida de los vahos hacia los aerocondensadores
- El proceso de deshidratación se corta cuando el peso del material dentro del esterilizador disminuye alrededor de un 60-70% y además se corrobora con que la temperatura que marca el aerocondensador es cercana a los 25°C indicando que la humedad que sale es mínima. El tiempo de deshidratación puede variar entre 1,5-2 h.
- Después de la deshidratación la válvula de vahos se coloca en modo automático para que cierre y se inicia el proceso de esterilización mediante el cual el material se somete a 133°C y 3 bar durante 20 min.
- Pasado este tiempo se abre la válvula de vahos para bajar desde 3 bar hasta presión atmosférica y se descarga del esterilizador.
- Se arrancará el motor de la prensa mediante variador trabajando en un rango de 20-25Hz y siendo el margen entre 5 y 50. Con esto se controla la velocidad de los sinfines de esta y el grado de prensado del solido que entra.
- Mantener entre 70-80°C, con vapor de la línea de 2bar, el tanque que almacenará la grasa bruta y arrancar el agitador
- Arrancar el decanter, donde se realiza el tratamiento de la grasas sucia, mediante variador poniéndole en consigna 1350 rpm

F. Protocolo de operación de biometanización con pretratamiento de ultrasonidos

El protocolo de operación de la planta piloto de digestión anaerobia durante la realización de los ensayos de operación y optimización de la planta piloto en la actividad 3 del proyecto (Tabla 1) es el siguiente:





	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

Tabla 1. Condiciones de operación en cada uno de los ensayos realizados en la actividad B3.

Experimento	THR (días)	pH	T (°C)
1	20	6,5	35
2	30	7,5	35
3	30	6,5	55
4	20	7,5	55

Una vez que la planta se encuentra estable tras haber seguido el procedimiento de arranque de la misma según se indicaba en el entregable B2.2. Módulo prototipo de biodigestión con ultrasonidos, se procederá de la siguiente forma:

- 1) Triturar en el sistema de trituración la cantidad de materia prima a digerir necesaria según el experimento a realizar indicado en la Tabla 1 de forma que tengamos materia prima suficiente para trabajar durante 1 semana.
- 2) Carga del equipo de ultrasonidos (6L) con la materia prima triturada, sonicación durante 10 minutos y descarga en el tanque de homogeneización, el cual se encuentra agitado a 60 rpm.
- 3) Repetir el paso 2 hasta sonicar toda la materia prima triturada.
- 4) Ajustar el pH de la materia prima al pH de cada uno de los experimentos según se indica en la Tabla 1.
- 5) Ajustar el set point del agitador de cada uno de los reactores a 60 rpm
- 6) Ajustar el set point de temperatura en el interior de cada reactor a la temperatura de cada uno de los experimentos según se indica en la Tabla 1.
- 7) Alimentar desde el tanque de homogeneización, dependiendo del ensayo a realizar, 20 L/día de materia prima triturada y sonicada en el reactor acidogénico, trasvasar 20 L/día del digerido del reactor acidogénico al reactor metanogénico, para el caso de ensayos donde el THR es de 20 días y sacar 20 L/día de digestato del reactor metanogénico al tanque de almacenamiento de digestato (experimentos 1 y 4). Para el caso de los ensayos donde el THR de 30 días (experimentos 2 y 3) la cantidad de materia prima triturada y sonicada que se alimenta al reactor acidogénico es de 13 L/día, y la cantidad de digerido que se trasvasa del reactor acidogénico al reactor metanogénico, y la cantidad de digestato que se trasvasa del reactor metanogénico al tanque de almacenamiento de digestato durante la realización de los ensayos a este THR es de 13 L/día.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

- 8) Controlar el pH de cada uno de los reactores. Si el pH en el reactor metanogénico baja por debajo de 6.0, parar la alimentación de cada uno de los reactores hasta que el pH vuelva a valores de $7 \pm 0,5$ y luego continuar según se indica en el punto 7.

G. Protocolo de operación de producción de biodiésel

G.1 Pretratamiento

Desde las instalaciones de EGA (Almazán), se han recibido diferentes lotes de grasa de porcino Cat.02 procedente de la planta piloto libres de harinas y con un reducido contenido en humedad, estos lotes han sido caracterizados y evaluados para conseguir una reducción del valor de la acidez por debajo del 3%, objetivo para que sea una buena materia prima para la fabricación de biodiesel.

El proceso de pretratamiento de la materia grasa ha sido optimizado dependiendo de la acidez de este material.

Para la adecuación de este tipo de grasas se han establecido 3 estrategias de trabajo dependiendo de los valores de acidez del material de partida:



A-Glicerólisis enzimática para reducir el contenido de acidez por debajo del 3%.

B-Glicerólisis enzimática seguida de un proceso de neutralización o refino químico, si con el primer paso no se consiguen valores de acidez por debajo del 3%.

C-Esterificación Química para reducir el contenido de acidez por debajo del 3%.

A. Protocolo de trabajo del proceso de Glicerólisis enzimática

1. Se caracteriza la grasa, determinando la acidez, el pH, el contenido de metales, el perfil de MAG, DAG y TAG y la humedad.
2. Se pesa la materia grasa y se atempera a 60 °C con agitación constante.
3. Se neutraliza con NaOH al 16%, utilizando para ello entre 300-500 ppm de este material.
4. Una vez el producto homogenizado y con el control del pH correspondiente se adiciona la glicerina, se utiliza en todo momento glicerina de grado farmacéutico y se adiciona un exceso estequiométrico de glicerina de 2.5:1.
5. Se añade la enzima Lipozyme CALB a una dosis del 0.5% (v/p) con respecto a la masa total de reacción.
6. En las condiciones de trabajo: tiempo de reacción de 24 h y agitación constante de 700-800 rpm se lleva a cabo la reacción.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

7. Pasado ese tiempo se procede a hacer un control de la acidez y si la reducción es la esperada se procede a la decantación del material, proceso que se hace a 80-85 °C, esto tiene una doble función, por un lado, la desnaturalización de la enzima y por otro la separación de la fase oleosa de baja acidez de la fase glicerínica, la separación de fases se aprecia claramente.

8. La fase glicerínica se separa de la fase oleosa y sobre la fase oleosa se hace la caracterización correspondiente para si cumple con las especificaciones poder proceder con la fabricación de biodiesel.

Tabla 2. Cantidades necesarias de cada reactivo para procesar 1 kg de materia grasa con la estrategia de trabajo A. El dato de cantidad de glicerina es dependiente de la acidez de la materia grasa, consideramos para este tipo de estrategia valores de acidez bajos, inferiores al 10%.



Material	Grasa (gr)	NaOH (16%) gr	Glicerina (99.9%) gr	Enzima (ml)
Glicerólisis Enzimática	1000	0.30	223	5.0

B. Protocolo de trabajo del proceso de Glicerólisis enzimática seguido del proceso de Refino Químico

1. Se caracteriza la grasa, determinando la acidez, el pH, el contenido de metales, el perfil de MAG, DAG y TAG y la humedad.
2. Se pesa la materia grasa y se atempera a 60 °C con agitación constante.
3. Se neutraliza con NaOH al 16%, utilizando para ello entre 300-500 ppm de este material.
4. Una vez el producto homogenizado y con el control del pH correspondiente se adiciona la glicerina, se utiliza en todo momento glicerina de grado farmacéutico y se adiciona un exceso estequiométrico de glicerina de 2.5:1.
5. Se añade la enzima Lipozyme CALB a una dosis del 0.5% (v/p) con respecto a la masa total de reacción.
6. En las condiciones de trabajo: tiempo de reacción de 24 h y agitación constante de 700-800 rpm se lleva a cabo la reacción.
7. Pasado ese tiempo se procede a hacer un control de la acidez y si la reducción es la esperada se procede a la decantación del material, proceso que se hace a 80-85 °C, esto tiene una doble función, por un lado, la desnaturalización de la enzima y por otro la separación de la fase oleosa de baja acidez de la fase glicerínica, la separación de fases se aprecia claramente.
8. La fase glicerínica se separa de la fase oleosa y sobre la fase oleosa se hace la caracterización correspondiente para si cumple con las especificaciones poder proceder con la fabricación de biodiesel.

Cuando la acidez no cumple con las especificaciones necesarias para la fabricación de biodiesel se procede al refino químico o neutralización del material para reducir la acidez.

1. Se pesa la materia grasa libre de humedad y glicerina.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

- Se añade el álcali seleccionado para la neutralización, este puede ser NaOH o KOH, a nivel industrial se utiliza el KOH al 10%.
- Se procede a realizar el proceso durante 1h, a 80-85 °C, con agitación constante y reflujo.
- Una vez pasado el tiempo se procede a la decantación del material para la separación de los jabones.
- Una vez separados los jabones con el objetivo de reducir los metales se procede a realizar un lavado que puede ser tan solo con agua o ser un lavado ácido, esto se lleva a cabo con un 10% de agua durante 30-60 min a 70 °C y con agitación constante.
- Pasado ese tiempo se procede a la decantación del agua para obtener una materia grasa con bajo contenido de humedad y un reducido contenido en elementos metálicos.

Tabla 3. Cantidades necesarias de cada reactivo para procesar 1 kg de materia grasa con la estrategia de trabajo B. El dato de cantidad de glicerina es dependiente de la acidez de la materia grasa, consideramos para este tipo de estrategia valores de acidez superiores al 10%. Lo mismo ocurre con la cantidad del KOH que se indica para un valor de acidez de en torno al 5-8% tras el proceso de glicerólisis enzimática.



Material	Grasa (gr)	NaOH (16%) gr	Glicerina (gr)	Enzima (ml)	H ₂ O (ml)	KOH (10%) ml
Glicerólisis Enzimática + Refino Químico	1000	0.3	300	5.0	100	150

C. Protocolo de trabajo del proceso de Esterificación Química.

Cuando nos encontramos con materiales de alta acidez en los que las estrategias de trabajo anteriores no son funcionales, se recurre a esta estrategia C.

- Se pesa la materia grasa. Se atempera a 60-65 °C.
- Se añade el metanol utilizando un exceso estequiométrico 1:3 o 1:4. Para lotes de material con mucha acidez, puede ser más útil hacer un doble proceso de esterificación química, utilizando primero un exceso 1:2-1:3 y luego un exceso 1:4-1:5 sobre el material resultante del primer proceso.
- Se añade el catalizador ácido, se utiliza normalmente ácido sulfúrico al 96-98%, utilizando una concentración del 1.7% (p:p).
- Se procede a hacer el proceso de esterificación química en las siguientes condiciones: temperatura de 68-70°C, reflujo, 3-4h de reacción, 1.7% de catalizador ácido y un exceso estequiométrico de metanol 1:3 o 1:4.
- Pasado el tiempo de reacción se detiene el proceso y se deja decantar para retirar la humedad y el exceso de metanol.
- Una vez purgado este material se procede al lavado con agua al 10% en las condiciones de lavado habituales: 30-60 min, agitación constante, 70-80 °C, con el objetivo de reducir el exceso de S debido a la presencia del catalizador.
- Se purga el agua de lavado y se procede a la caracterización de la materia oleosa.

Tabla 4. Cantidades necesarias de cada reactivo para procesar 1 kg de materia grasa con la estrategia de trabajo C. El dato de cantidad de metanol es dependiente de la acidez de la materia grasa, consideramos para este tipo de estrategia valores de acidez de entre el 20-40%.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

Material	Grasa (gr)	Metanol (ml)	H ₂ SO ₄ 96% (ml)	H ₂ O (ml)
Esterificación Química	1000	229	10.0	100

G.2 Producción.

El proceso llevado a cabo para la realización de las pruebas fue un proceso discontinuo, basado en la transesterificación de los ácidos grasos en medio básico empleando sosa como catalizador.

Mediante este proceso, por un lado, se precalienta el aceite hasta la temperatura de operación y por otro el catalizador y el metanol. Una vez que ambos reactivos están en el mezclador, se mantiene la temperatura y una agitación constante para favorecer la mezcla y la reacción. La elección de la temperatura de operación (60 °C) se debe a que dicha temperatura no puede superar la temperatura de ebullición del metanol (65 °C), con el fin de evitar que el metanol se evapore y con ello que haya menos reactivo y se reduzca la conversión.



La secuencia de operación, para cada una de las pruebas, fue la siguiente:

1. Preparación del catalizador (metóxido sódico): en la Tabla se indican las cantidades de sosa necesarias para la preparación del catalizador para 22,75 kg (25 L) de grasa. Una vez pesada la cantidad de NaOH necesaria, se procedió a su disolución con metanol en exceso durante aproximadamente 1 hora, empleando para ello un reactor autocable refrigerado para evitar la evaporación del metanol

Tabla 5. Cantidades necesarias de cada reactivo en cada experiencia.

Relación Metanol:Grasa	Grasa (kg)	Metanol (kg)	NaOH (1% kg)
6:1	22,75	5,0050	0,2275

2. Adición de 25 L de grasa en el depósito de mezcla. Se trabaja en discontinuo usando dicho depósito como reactor de tanque agitado.
3. Conexión del sistema de calefacción del depósito a 60 °C y del sistema de agitación.
4. Una vez que la grasa alcanza la temperatura de operación, se procede a la adición del metanol y el catalizador en el depósito de mezcla.
5. En ese mismo momento, se conecta la resistencia del reactor estático para que el fluido conserve la temperatura. Se arranca la bomba con un 15% de potencia, lo que equivale a 21 L/h de caudal.
6. Se procede a tomar muestra (10 ml por muestra) durante 2 horas, cada 5 minutos la primera hora y cada 10 minutos la segunda hora. Una vez tomada la muestra, se añaden 2 ml de HCl puro con el fin de parar la reacción.
7. El producto resultante de la reacción se deja decantar aproximadamente 12 horas en el depósito de decantación, de esta manera se logra la correcta separación de la fase glicerina y la fase biodiésel

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

8. Las muestras obtenidas durante las pruebas, se congelan y posteriormente se analizan mediante cromatografía GC/MS.

Las condiciones más importantes de cada experiencia se describen en la Tabla .

Tabla 6. Condiciones de cada una de las experiencias.

Prueba	Reactor	Relación Metanol: Aceite	Catalizador
3	Con placas de 2 y 3 orificios	6:1	1 %

G.3 Purificación



Dentro de este bloque se ha puesto a punto un método de destilación de muestras de biodiesel para purificar el biodiesel obtenido durante la ejecución de este proyecto.

Tabla 7. Condiciones del sistema de destilación de muestras de biodiesel.

Condiciones de destilación	
Temperatura Set point (°C)	230
Temperatura matraz (°C)	190
Temperatura salida de gases (°C)	190
Presión (mbar)	0,25-0,28
Tiempo de destilación (h)	2,25
Tipo de sistema	Sistema corto destilación de ácidos grasos



Imagen 1. Equipo de laboratorio para llevar a cabo la destilación de biodiesel.

	LIFE + VALPORC LIFE 13ENV/ES/001115 VALORIZACIÓN DE CADÁVERES DE PORCINO MEDIANTE SU TRANSFORMACIÓN EN BIOCOMBUSTIBLES Y FERTILIZANTES ORGÁNICOS	
	Valorization of pig carcasses through their transformation into biofuels and organic fertilizers	

1. Una vez conseguido un biodiesel procedente del procesado de la grasa de porcino mediante los procesos de pretratamiento de la muestra y transesterificación en el reactor de cavitación, ese material se caracteriza.
2. Para llevar a cabo el proceso de destilación, previamente se desgasifica para eliminar el metanol y la humedad que pueda tener en las siguientes condiciones: temperatura de 60-70 °C, 1h de proceso y presiones de vacío de 50-100 mbar.
3. Se comprueba que se ha reducido correctamente la humedad y el metanol.
4. Se procede a la destilación del material en las condiciones indicadas en la tabla 7 y con el sistema de destilación de la Imagen 1.

También se ha puesto a punto el proceso de destilación de FAME en la planta industrial en un destilador de biodiesel que tiene un caudal de entrada de entre 200-750 Kg/h, una presión de vacío entre 2-4 mbar, una temperatura de columna comprendida entre los 160-180 °C y una temperatura del reboiler de entre 230-250 °C.

Con estas consignas en los equipos de laboratorio y planta industrial se ha conseguido un biodiesel que se cumple con las especificaciones del biodiesel de acuerdo a las norma UNE-EN-14214.