



***EVALUACIÓN DEL EMPLEO DE
BIOCOMBUSTIBLES EN
MOTORES DE ENCENDIDO
POR COMPRESIÓN***

Iosvani López Díaz

Año 2014



Directores

*María del Pilar Dorado Pérez
Víctor Samuel Ocaña Guevara*

TITULO: *Evaluación del empleo de biocombustibles en motores de encendido por compresión.*

AUTOR: *Iosvani Lopez Díaz*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2014
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: Evaluación del empleo de biocombustibles en motores de encendido por compresión.

DOCTORANDO/A: Iosvani López Díaz

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).



El doctorando ha realizado esta tesis en cotutela, entre las Universidades Marta Abreu de Las Villas (Santa Clara, Cuba) y Córdoba, a pesar de las dificultades que le ha supuesto conseguir tanto la financiación como el tiempo (al ser profesor de universidad en la primera) para desplazarse a la Universidad de Córdoba con cierta asiduidad para realizar parte de la experimentación. Esta dificultad ha sido la causa de la extensión de esta tesis en el tiempo, aunque el beneficio ha sido notable, ya que ha conseguido varios resultados, el principal de ellos, la estrecha colaboración que existe entre ambas instituciones y que se ha plasmado en la participación en distintos proyectos de investigación y en la publicación de los resultados alcanzados. Parte de la experimentación derivada de esta tesis se ha publicado en la revista *Energy conversion & management* (Effect of the use of olive-pomace oil biodiesel/diesel fuel blends in a compression ignition engine: preliminary exergy analysis) y parte a través de distintas vías de difusión, como el libro "Los fundamentos de la sostenibilidad energético-ambiental en España y Cuba: biocombustibles para motores de combustión interna alternativos", editado por los coautores entre ambas instituciones gracias a una ayuda de la AECID o los capítulos "Obtención y ensayo de biodiésel a partir de aceite de oliva", en el libro "Proyectos de investigación 2005-2006", editado por la Universidad de Jaén y "Biofuels for transport: Prospects and challenges", en el libro "Emerging Environmental Technologies", editado por Springer. También ha participado en numerosos congresos, nacionales e internacionales, entre los que destaca su contribución a *Expoliva 2009* (Ensayos preliminares de catálisis heterogénea para producir biodiésel a partir de aceite residual), *V Congreso Nacional* y *II Congreso Ibérico AgroIngeniería 2009* (dos comunicaciones: Uso de energías auxiliares para favorecer la producción de biodiésel; Optimización del proceso de transesterificación de aceite de girasol y de palma para la obtención de biodiésel), *VI Jornadas nacionales de ingeniería termodinámica* (Estudio comparativo de las prestaciones de un motor diésel alimentado con éster etílico de girasol y diferentes mezclas gasoil-éster), *V Jornadas de ingeniería termodinámica* (Estudio de las prestaciones de un motor diésel alimentado con biodiésel de aceite de oliva como solución a la presencia de benzopirenos), *3rd Internacional Symposium on Chemistry SIQ '07* (dos comunicaciones: Evaluación y optimización de la conversión de aceites de girasol en biodiésel; Estudio de un motor diésel funcionando con éster etílico de aceite de girasol y diferentes mezclas diésel-éster), *VI Conferencia Científica Internacional Medio Ambiente Siglo XXI (MAS XXI 2009)* (dos comunicaciones: Análisis exergético de un motor diésel con el empleo de gasoil, metil éster y mezclas de ambos combustibles; A sustainable vegetable oil-based biodiesel), etc.

El doctorando ha adquirido, además, numerosas habilidades y destrezas en el laboratorio químico y mecánico, en relación con esta temática; ha sido muy responsable y metódico en las tareas que se le han encomendado; ha mostrado iniciativa tanto en la resolución de problemas como al abordar nuevas etapas a las que le ha conducido este estudio; trabaja bien en equipo, es animoso, ordenado y conoce las herramientas necesarias para dirigir su propia investigación. Esta tesis, además, dispone de suficientes indicios de calidad que avalan la consecución de los objetivos planteados con el anteproyecto y que garantizan que el doctorando ha alcanzado la formación que se le requiere en estos años de estudios doctorales.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, _19 de _junio__ de _2014__

Firma del/de los director/es



Fdo.: Víctor Samuel Ocaña Guevara Fdo.: María del Pilar Dorado Pérez

ÍNDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE CONTENIDOS	i
INDICE DE FIGURAS	V
INDICE DE TABLAS	XI
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES	3
1.1 Introducción.....	5
1.2 Biocombustibles.....	11
1.3 Seguridad alimentaria y biocombustibles.....	15
1.4 Adecuación de los aceites vegetales para su empleo en motores diésel. Reacción de transesterificación.....	19
1.5 Conclusiones	21
1.6 Bibliografía	22
CAPÍTULO 2. OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL	27
2.1 Introducción.....	29
2.2 Materiales y métodos.....	34
2.2.1 Caracterización de los aceites empleados.....	34
2.2.2 Condiciones experimentales utilizadas durante la investigación	36
2.2.3 Determinación de las cantidades óptimas de catalizador y alcohol en la transesterificación.....	38
2.2.4 Análisis de las propiedades de las muestras de biodiésel	40
2.3 Análisis de los resultados.....	42
2.3.1 Experimento 1. Reacción de transesterificación de aceite de orujo con KOH y CH ₃ OH.....	42
2.3.2 Experimento 2. Reacción de transesterificación de aceite de orujo con metóxido de potasio y CH ₃ OH.....	45
2.3.3 Optimización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol en presencia de hidróxido de potasio y etanol 99,5% (temperatura de reacción 60°C).....	48

2.3.4 Optimización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol en presencia de hidróxido de potasio y etanol 99,5% (temperatura de reacción 25 °C)	50
2.4 Conclusiones	52
2.5 Bibliografía	54

CAPÍTULO 3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PRESTACIONES DE UN MOTOR DIÉSEL DURANTE SU FUNCIONAMIENTO A PLENA CARGA CON BIODIÉSEL DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL, GASOIL Y MEZCLAS DE AMBOS

COMBUSTIBLES.....	59
3.1 Introducción.....	59
3.2 Materiales y métodos.....	60
3.2.1 Obtención de los combustibles.....	60
3.2.2 Caracterización de los combustibles.....	61
3.2.2.1 Contenido de ésteres de los correspondientes alcoholes	62
3.2.2.2 Densidad.....	62
3.2.2.3 Viscosidad	62
3.2.2.4 Punto de inflamación	63
3.2.2.5 Corrosión en lámina de cobre	64
3.2.2.6 Estabilidad a la oxidación.....	64
3.2.2.7 Poder calorífico.....	66
3.2.3 Equipamiento para el ensayo en motores	67
3.2.3.1 Motor de combustión interna alternativo de encendido por compresión.....	67
3.2.3.2 Dinamómetro (freno).....	69
3.2.3.3 Medidor de consumo de combustible (flujómetro).....	70
3.2.4 Metodología empleada para la determinación de las prestaciones del motor con los diferentes combustibles.....	71
3.3 Análisis de los resultados.....	73
3.3.1 Determinación de las propiedades de los combustibles	73
3.3.2 Evaluación de los combustibles en banco de ensayos.....	73
3.4 Conclusiones	78

3.5	Bibliografía	79
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE UN MOTOR DURANTE SU		
FUNCIONAMIENTO CON BIODIÉSEL DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL,		
GASOIL Y MEZCLAS DE AMBOS COMBUSTIBLES		
83		
4.1	Introducción. Análisis exergético aplicado a los motores de combustión interna	84
4.2	Materiales y métodos	85
	4.2.1 Caracterización de los combustibles y condiciones de ensayo.....	85
	4.2.2 Análisis exergético	86
4.3	Análisis de los resultados	89
	4.3.1 Análisis exergético	89
4.4	Conclusiones	95
4.5	Bibliografía	96
CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES Y CONSUMO		
ESPECÍFICO DE COMBUSTIBLE DE UN MOTOR DIÉSEL ESTACIONARIO		
ALIMENTADO CON GASOIL, BIODIÉSEL DE ACEITES DE ORUJO Y DE GIRASOL		
Y MEZCLAS DE AMBOS CON GASOIL		
101		
5.1	Introducción.....	101
5.2	Materiales y métodos.....	104
5.2.1	Caracterización de los combustibles empleados	104
5.2.2	Equipamiento	104
5.2.2.1	Banco de ensayos para motores.....	104
5.2.2.2	Medidor de emisiones contaminantes.....	104
5.2.3	Metodología empleada en la realización de los ensayos experimentales	105
5.2.3.1	Determinación de los parámetros de funcionamiento del motor (curva característica de carga)	105
5.2.4	Determinación de las principales emisiones contaminantes	106
5.2.5	Optimización de respuestas múltiples	106
5.3	Análisis de los resultados	107
5.3.1	Estudio del desempeño del motor.....	107
5.3.2	Determinación de las principales emisiones contaminantes	109
5.3.2.1	Estudio del comportamiento de las emisiones de CO	109

5.3.2.2	Estudio del comportamiento de las emisiones de NOx.....	112
5.3.2.3	Estudio del comportamiento de las emisiones de SO2.....	115
5.3.3	Optimización de respuestas múltiples	117
5.4	Conclusiones	123
5.5	Bibliografía	125
	CONCLUSIONES GENERALES	131
	LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	135
	BIBLIOGRAFÍA	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Utilización de las fuentes de energía a nivel mundial (a) y principales productores de energía primaria (b) [2]	6
Figura 1.2 Reservas globales de petróleo (%) correspondientes al año 2012 [3]	7
Figura 1.3 Demanda energética actual y predicciones futuras [2]	9
Figura 1.4 Producción global de biocombustibles en el periodo comprendido entre los años 2002 y 2012 [3]	13
Figura 1.5 Producción de biocombustibles de los estados miembro de la UE correspondiente al año 2012 [3]	13
Figura 1.6 Consumo del sector del transporte en la UE hasta la actualidad y previsiones de su comportamiento hasta el año 2020 [3]	14
Figura 1.7 Reacción de transesterificación	19
Figura 1.8 Secuencia de conversión de los triglicéridos en diglicéridos, monoglicéridos y glicerina durante la transesterificación.	20
Figura 2.1 Relación entre la superficie agrícola destinada a la alimentación humana y la encargada de suplir sus necesidades energéticas. [12, 13]	32
Figura 2.2 Aceite de girasol durante el proceso de decantación de las impurezas.	34
Figura 2.3 Reacción de transesterificación a 60 °C correspondiente a los experimentos 1, 2 y 3	37
Figura 2.4 Reacción de transesterificación a temperatura ambiente (25 °C) correspondiente al experimento 4	37
Figura 2.5 Equipamiento empleado para detener la reacción tras sus correspondientes tiempos de reacción	38
Figura 2.6 Separación en embudos de decantación de las fases glicerina (inferior) y biodiésel (superior), luego de la transesterificación de los aceites de orujo y de girasol	39
Figura 2.7 Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C en términos de conversión en ésteres metílicos. Experimento 1, reactivos: CH ₃ OH (20%) y KOH (1,1%)	43

Figura 2.8 Evolución del contenido en mono-, di-, triglicéridos y glicerina (libre y total) a lo largo de la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C. Experimento 1, reactivos: CH ₃ OH (20%) y KOH (1,1%).....	44
Figura 2.9 Detalle de la evolución del contenido de los monoglicéridos, diglicéridos y glicerina libre a lo largo de la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C. Experimento 1, reactivos: CH ₃ OH (20%) y KOH (1,1%)	45
Figura 2.10 Cinética de la reacción de transesterificación con aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C en términos de conversión en ésteres metílicos. Experimento 2, reactivos: metanol (20%) y metóxido de potasio.....	46
Figura 2.11 Evolución del contenido en mono-, di-, triglicéridos y glicerina (libre y total) a lo largo de la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C. Experimento 2, reactivos: metóxido potásico y metanol (20%)...	47
Figura 2.12 Detalle de la evolución del contenido de monoglicéridos, diglicéridos y glicerina libre durante la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C. Experimento 2, reactivos: metóxido potásico y metanol (20%)	47
Figura 2.13 Optimización de la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 60 °C, etanol (20%).....	49
Figura 2.14 Optimización de la cantidad de etanol en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 60 °C, KOH (1,5%)	49
Figura 2.15 Optimización de la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 25°C, etanol (20%).....	51
Figura 2.16 Optimización de la cantidad de etanol en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 25 °C, KOH (1,6%)	51
Figura 2.17 Cinética de la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos a 25 °C, etanol (20%), KOH (1,6%) y 60 °C, etanol (20%), KOH (1,5%)	52

Figura 3.1 Vista exterior (a) e interior (b) del reactor	61
Figura 3.2 Equipamiento utilizado en la determinación del punto de inflamación del biodiésel de orujo y girasol	64
Figura 3.3 Equipo empleado para la medición de la estabilidad a la oxidación del biodiésel de orujo y girasol.....	65
Figura 3.4 Bomba calorimétrica IKA, modelo C200, empleada para determinar el poder calorífico superior del biodiésel de aceite de girasol y orujo.....	66
Figura 3.5 Motor Perkins modelo AD 3-152	68
Figura 3.6 Banco de ensayo empleado	69
Figura 3.7 Medidor de consumo de combustible.....	70
Figura 3.8 Dispositivo de mando manual del dinamómetro Froment modelo XT200	72
Figura 3.9 Comportamiento de la potencia del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	74
Figura 3.10 Comportamiento de la potencia del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	74
Figura 3.11 Comportamiento del consumo horario de combustible del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)	76
Figura 3.12 Comportamiento del consumo horario de combustible del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)	76
Figura 3.13 Comportamiento del BSFC del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	77
Figura 3.14 Comportamiento del BSFC del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)..	78
Figura 4.1 Flujos asociados al funcionamiento del motor	86
Figura 4.2 Comportamiento del flujo exergético del combustible durante el funcionamiento del motor con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)	89

Figura 4.3 Comportamiento del flujo exergético del combustible durante el funcionamiento del motor con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)	90
Figura 4.4 Comportamiento de la eficiencia exergética del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	91
Figura 4.5 Comportamiento de la eficiencia exergética del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	91
Figura 4.6 Comportamiento del coste exergético unitario del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	92
Figura 4.7 Comportamiento del coste exergético unitario del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	92
Figura 4.8 Comportamiento de los parámetros estudiados durante su funcionamiento del motor a máxima potencia con gasoil, biodiésel de aceite de orujo, gasoil y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	93
Figura 4.9 Comportamiento de los parámetros estudiados durante su funcionamiento del motor a máxima potencia con gasoil, biodiésel de aceite de girasol, gasoil y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80).....	94
Figura 5.1 Modificación realizada al conducto de salida de los gases residuales de la combustión en el motor Perkins AD 3-15	105
Figura 5.2 Comportamiento del consumo específico de combustible en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y diferentes mezclas de biodiésel/gasoil.....	108
Figura 5.3 Comportamiento del consumo específico de combustible en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	108
Figura 5.4 Comportamiento de las emisiones de CO en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite orujo y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	110

Figura 5.5 Comportamiento de las emisiones de CO en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	111
Figura 5.6 Comportamiento de las emisiones de CO durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo específico de combustible, a 1800 min ⁻¹ , con los combustibles ensayados	111
Figura 5.7 Comportamiento de las emisiones de CO durante el funcionamiento del motor a potencia máxima y 1800 min ⁻¹ con los combustibles ensayados	112
Figura 5.8 Comportamiento de las emisiones de NO _x en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	112
Figura 5.9 Comportamiento de las emisiones de NO _x en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	113
Figura 5.10 Comportamiento de las emisiones de NO _x durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo específico de combustible, a 1800 min ⁻¹ con los combustibles ensayados	114
Figura 5.11 Comportamiento de las emisiones de NO _x durante el funcionamiento del motor a potencia máxima y 1800 min ⁻¹ con los combustibles ensayados	114
Figura 5.12 Comportamiento de las emisiones de SO ₂ en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con biodiésel de aceite de orujo y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	115
Figura 5.13 Comportamiento de las emisiones de SO ₂ en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min ⁻¹ con biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil	116
Figura 5.14 Comportamiento de las emisiones de SO ₂ durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo específico de combustible, a 1800 min ⁻¹ , con los combustibles ensayados	116
Figura 5.15 Comportamiento de las emisiones de SO ₂ durante el funcionamiento del motor a potencia máxima y 1800 min ⁻¹ con los combustibles ensayados	117

Figura 5.16 Superficie respuesta de las variables de salida en función de la cantidad de biodiésel contenida en la mezcla con gasoil y de la carga del motor 118

Figura 5.17 Comportamiento de las variables respuesta (BSFC y emisiones de CO, NOx y SO2) en función de la carga del motor y del contenido de biodiésel en la mezcla 119

Figura 5.18 Función global de conveniencia en función de la carga y el contenido de biodiésel para una reducción de emisiones contaminantes del 10% (escenario a) 121

Figura 5.19 Función global de conveniencia en función de la carga y el contenido de biodiésel para una reducción de emisiones contaminantes del 20% (escenario b) 122

Figura 5.20 Función global de conveniencia en función de la carga y el contenido de biodiésel para una reducción de emisiones contaminantes del 40% (escenario c) 122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Principales propiedades fisicoquímicas de los aceites de orujo y girasol ensayados.....	35
Tabla 2.2 Programación del CG para el análisis del contenido de glicéridos.....	41
Tabla 2.3. Programación del CG para el análisis del contenido en ésteres metílicos	42
Tabla 3.1 Principales características técnicas del motor Perkins modelo AD 3-152 ..	68
Tabla 3.2. Principales propiedades de los combustibles obtenidos	73
Tabla 5.1 Parámetros de la optimización de respuestas múltiples (escenario a)	120
Tabla 5.2 Parámetros de la optimización de respuestas múltiples (escenario b)	120
Tabla 5.3 Parámetros de la optimización de respuestas múltiples (escenario c).....	121

Resumen

La presente tesis doctoral es el resultado del trabajo conjunto realizado en el Área de Máquinas y Motores Térmicos, perteneciente al departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba (España) y en el Centro de Estudios Energéticos y Tecnologías Ambientales de la Universidad Central “Marta Abreu ” de Las Villas (Cuba), orientado a la obtención de biodiésel (procedente de materias prima de interés para las instituciones implicadas) y su posterior evaluación en el motor de biodiésel. Esta tesis constituye un modesto aporte a la solución de la problemática ambiental que hoy presenta la humanidad como resultado de la limitación de reservas petrolíferas y su creciente concentración en un reducido número de regiones del planeta. En estas circunstancias el biodiésel se presenta como una alternativa energética al gasoil y constituye una solución inminente para la sustitución de este combustible fósil en el transporte automotor.

La tesis está estructurada en cinco capítulos, de modo que en el primero de ellos se estudia el estado del arte relacionado con la problemática actual referida a la explotación de los combustibles fósiles y las principales generalidades de los biocombustibles como contribución a la solución de la misma. Además, se profundiza en el biodiésel como alternativa a emplear en los motores de encendido por compresión y se establecen las condiciones en que éste puede obtenerse.

Posteriormente, en el segundo capítulo se fundamenta la selección del aceite de orujo y de girasol como materias prima a emplear en las condiciones de España y Cuba, respectivamente. A continuación, se realiza una optimización de la reacción de transesterificación de ambos aceites vegetales, la cual es seguida de un estudio de cinética, identificando para ambas materias prima las cantidades óptimas de alcohol y catalizador y el tiempo necesario de reacción para obtener el rendimiento en la conversión exigido por la normativa europea de biodiésel, EN 14214.

En el capítulo 3, se realiza una caracterización del biodiésel obtenido a partir de la determinación de sus principales propiedades físico-químicas y se establecen las condiciones experimentales del banco de ensayo para motores que se emplearán en la

investigación. Se evalúan los biocombustibles obtenidos de manera comparativa con gasoil y mezclados con éste en una proporción biodiésel/gasoil: 80/20 (B80), 50/50 (B50) y 20/80 (B20), durante el funcionamiento del motor a plena carga y velocidad variable.

Estos resultados son tenidos en cuenta en el cuarto capítulo, en el cual a partir de los valores de potencia y consumo de combustible antes obtenidos, se realiza un análisis exergético durante el funcionamiento del motor a plena carga y velocidad variable con los combustibles antes mencionados, el cual permite identificar la influencia del tipo de combustible en la eficiencia exergética del motor y el costo exergético unitario. En este capítulo se presentan los diferentes parámetros en todo el rango de velocidad de giro del cigüeñal estudiado en el capítulo 3 y además aparecen resultados comparativos de los principales parámetros exergéticos correspondientes al régimen de funcionamiento del motor a potencia máxima.

Un quinto capítulo es dedicado a la evaluación de los combustibles antes mencionados en el motor, pero en este caso durante su funcionamiento a velocidad constante y carga variable. En estas condiciones, además de las prestaciones del motor, también se miden algunas emisiones contaminantes (CO, SO₂, NO_x). Posteriormente, se aplica una optimización multi-respuesta, basada en la función de conveniencia global (Derringer), con el objetivo de evaluar el efecto del contenido de biodiésel y el régimen de carga del motor (factores de entrada) en el consumo específico y en las emisiones contaminantes (variables de salida). Para ello se seleccionan regiones de contorno correspondientes a los valores óptimos de carga y composición de la mezcla biodiésel/gasoil que garanticen el mejor compromiso al minimizar las emisiones estudiadas y el consumo específico bajo diferentes escenarios.

CAPÍTULO 1

"SITUACIÓN ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES"

CAPÍTULO 1. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES

1.1 Introducción

Pensemos por un momento si existiera en nuestro planeta cierta cantidad de alimentos y que no hubiese posibilidad de continuar con su producción. De cualquier modo que estos se racionaran, siempre serían un recurso limitado e indispensable para sobrevivir. Tendríamos suficientes para alimentarnos hoy, mañana y probablemente los próximos tiempos. ¿Pero qué sucedería al transcurrir varios años? ¿Quién decidiría su distribución? Quizás las naciones del mundo se unirían para elegir al encargado de repartirlos a todos. Pero probablemente no sucediese así y entonces la humanidad reaccionase como lo ha hecho hoy con las reservas de combustibles fósiles [1].

Precisamente, la actual dependencia que presenta el desarrollo de la humanidad de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) es lo que ha conllevado la utilización irracional de los mismos, si se tiene en cuenta que el ritmo de consumo actual de estos recursos no se corresponde con los prolongados periodos de tiempo que se necesitan para su producción de forma natural. Según diversas estimaciones, ya han vencido varios plazos de tiempo que auguraban su terminación; sin embargo estas reservas continúan siendo explotadas y aun se conciben nuevas tecnologías dependientes del petróleo y sus derivados hasta el año 2035, de lo cual deja constancia los estudios realizados por British Petroleum, que valoran su ritmo actual de consumo y además avizoran su progresiva utilización (Figura 1.1a) [2]. Las principales producciones de energía primaria se concentran en los países que se representan en la Figura 1.1b.

El consumo acelerado de estos recursos ha provocado una significativa reducción en su disponibilidad a nivel internacional. Las reservas probadas de petróleo correspondientes a 2012 son del orden de 1668,9 miles de millones de barriles, concentrándose las

principales reservas en las regiones del planeta que se muestran en la Figura 1.2, lo cual se corresponde con los principales productores antes reportados [3].

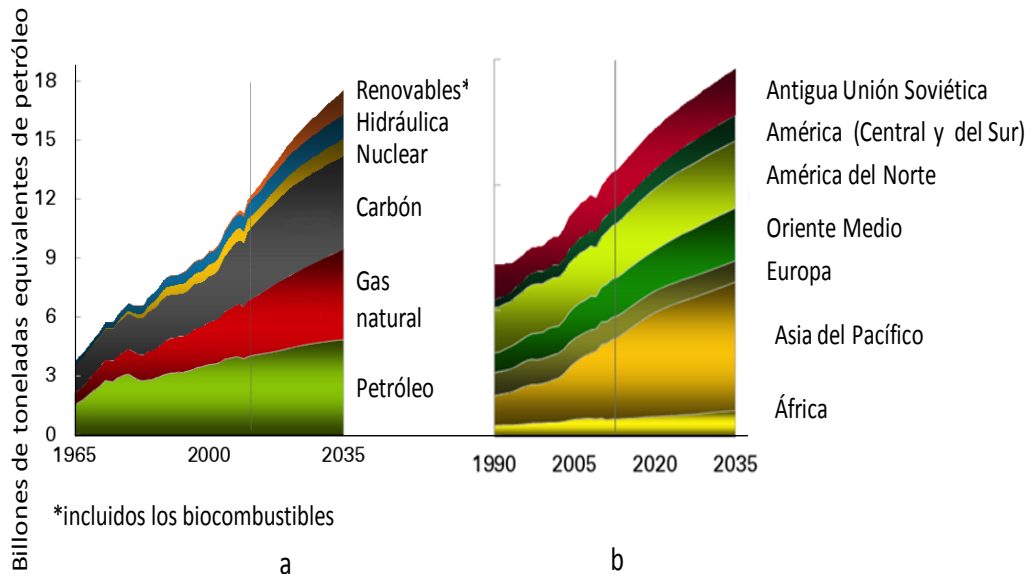


Figura 1.1 Utilización de las fuentes de energía a nivel mundial (a) y principales productores de energía primaria (b) [2]

Esta situación, sin duda, genera inestabilidad en el suministro por parte de los países exportadores así como fluctuaciones en los precios, haciendo cada vez más dependientes y vulnerables energéticamente a aquellos países que no cuentan con estos recursos naturales y repercutiendo en su situación económica, política y social.

El consumo de combustibles fósiles no sólo va en detrimento de sus reservas naturales, sino que, además, tiene fuertes implicaciones ambientales. Cada día son más evidentes las secuelas del incremento de la contaminación atmosférica, como el efecto invernadero o la lluvia ácida, y muchos de estos contaminantes (CO_2 , NO_x , SO_2 , etc.) provienen de las transformaciones energéticas que sufren estos recursos energéticos a través del proceso de combustión.

Sin embargo, el desarrollo humano es inconcebible sin el consumo de energía en sus diferentes formas y a través de las distintas tecnologías que se encargan de su transformación, convirtiéndose, de este modo, en el más preocupante de los consumos

de la sociedad actual. Cualquier modificación del modelo energético vigente requiere de un tiempo con el cual prácticamente no contamos y a lo que se contrapone la actitud depredadora del hombre, que minuto a minuto, es suscitada por los actuales estilos de vida que hoy practica la humanidad y de los cuales tanto cuesta desprenderse.

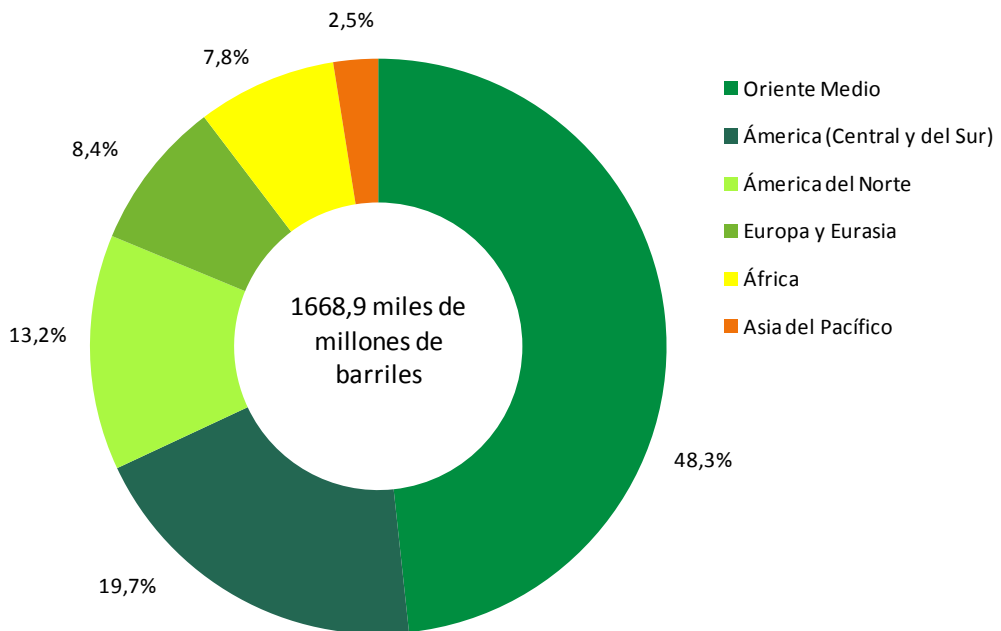


Figura 1.2 Reservas globales de petróleo (%) correspondientes al año 2012 [3]

Referido a esto, Kofi Annan, anterior Secretario General de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), planteó: “Nuestro mayor desafío en este nuevo siglo es tomar una idea que parece abstracta, *el desarrollo sostenible*, y convertirla en una realidad diaria por todas las personas del mundo”[4].

La Agencia Internacional de Energía (IEA) confirma que durante la generación, transporte y consumo de las formas convencionales de energía, el medio ambiente se ve afectado de diferentes maneras, principalmente por la emisión de los contaminantes antes mencionados y sus efectos correspondientes. Y define como posibles vías para la solución de esta problemática, el tratamiento de los gases contaminantes provenientes de la combustión, la utilización de tecnologías energéticas eficientes y el incremento del uso de formas renovables de energías [5], criterio que comparten especialistas de la

Comisión sobre Desarrollo Sostenible de la ONU, en el marco de la XIX Conferencia sobre Cambio Climático, Varsovia [6].

Es evidente que el desarrollo futuro de la humanidad debe estar encaminado a la búsqueda de otras fuentes de energía de carácter renovable que contribuyan al desarrollo sostenible y a su vez no contaminen el medio ambiente. A pesar de que actualmente el sector del transporte consume sólo alrededor de un 13% de la energía primaria respecto al resto, que lo conforman las categorías empleadas por British Petroleum de Industria y Otros (correspondientes al sector residencial, de servicios y agricultura), se prevé un paulatino incremento del consumo energético de combustible en este sector ya sea en el transporte por carretera o en los demás medios [2]. Lo antes mencionado se puede apreciar en la Figura 1.3, y además se percibe en la misma que el consumo de combustible en este sector se incrementa respecto a los demás rubros representados para el caso del transporte por carreteras. En este sentido la sustitución de los combustibles fósiles que hoy son utilizados para los motores de combustión interna alternativos, por otros de origen vegetal denominados biocombustibles, cobra gran importancia en la actualidad.

Estos biocombustibles no surgen precisamente a partir de la crisis energética y ambiental que hoy afrontamos; existen antecedentes del empleo de los mismos que se remontan al siglo XIX. Así, en 1895, Rudolf Diésel desarrolló el primer motor de combustión interna de encendido por compresión (motor diésel en honor a su nombre), el cual mostró en la Exhibición Mundial de París de 1900, funcionando con aceite de maní. En 1911 planteó que “el motor diésel puede ser alimentado con aceites vegetales y esto puede contribuir considerablemente al desarrollo de la agricultura de los países que lo utilicen”, ratificándolo un año más tarde: “el uso de aceites vegetales para combustible de motores puede parecer insignificante hoy, pero muchos aceites pueden llegar a ser tan importantes como el petróleo y los productos del carbón” [1].

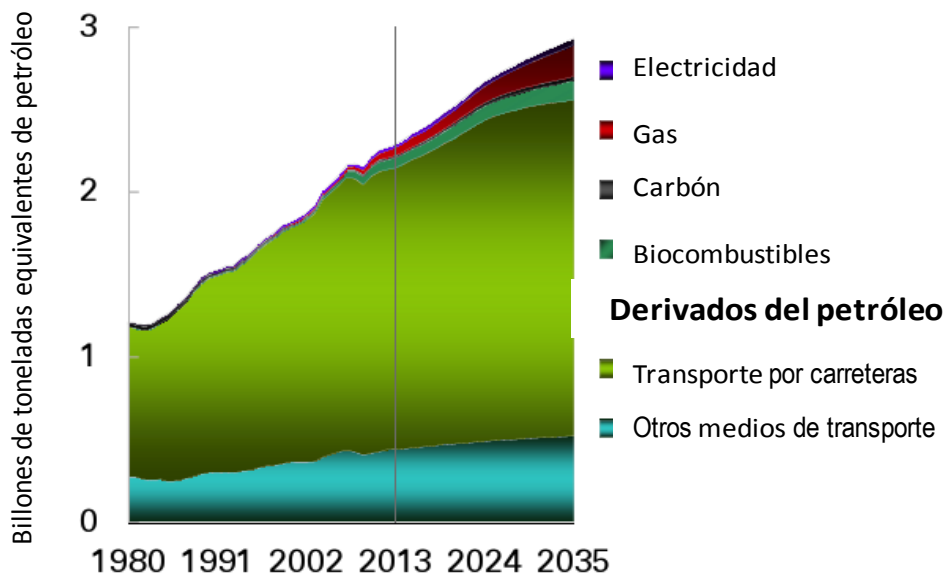


Figura 1.3 Demanda energética actual y predicciones futuras [2]

La utilización de aceite vegetal por Rudolf Diésel en su motor de encendido por compresión, dejó constancia de la posibilidad de hacerlo, marcando un camino a seguir en posteriores estudios que se intensificaron durante la Segunda Guerra Mundial, debido fundamentalmente a las limitaciones de acceso al petróleo y sus derivados durante este periodo. Pero una vez finalizada la guerra, con el retorno progresivo del petróleo y la disminución de sus precios, carecía de sentido continuar buscando alternativas, quedando desplazados los aceites vegetales.

Hoy en día su empleo no se ha generalizado ya que con su uso se presentan problemas de funcionamiento del motor de combustión interna alternativo (MCIA), los cuales son causados por las diferencias de propiedades fisico-químicas de estos con respecto al gasoil (principalmente su elevada viscosidad), las cuales no resultan compatibles con las características de diseño del sistema de alimentación del motor.

Esto ha hecho que se desarrollen investigaciones para modificar las propiedades de los combustibles derivados de aceites vegetales o grasas, acercándolas a las del combustible tradicional. Un buen resultado se ha conseguido con la reacción de

transesterificación, obteniéndose a partir de ésta un combustible denominado biodiésel, lo cual ha sido centro de atención de numerosas investigaciones [7, 8].

Otra amplia línea de investigación en torno al uso de biocombustibles, una vez que ya han sido obtenidos, la constituye el proceso de evaluación del combustible en el motor, ya sea puro o mezclado con gasoil, teniendo en cuenta como criterios evaluativos las principales emisiones contaminantes y parámetros de funcionamiento [9-12], mientras que otros han centrado su atención en estudiar la influencia del empleo de estos nuevos combustibles desde el punto de vista tribológico [13, 14]. También las Leyes de la Termodinámica han sido empleadas como herramienta durante el estudio de diferentes alternativas, teniendo en cuenta criterios energéticos [15] y exergéticos [16-18].

Aún así, el marco referencial relacionado con esta temática queda ávido de nuevas investigaciones. Estas páginas intentan contribuir, en este sentido, a estudiar la reacción de transesterificación de aceites de girasol y orujo. El primero de estos cultivos, por sus exigencias agrotécnicas y edafoclimáticas, que bajo ciertas consideraciones asociadas a su empleo como recurso energético, constituye un candidato como proveedor de materia prima para la obtención de biodiésel en Cuba. El segundo, por las características de su proceso de obtención (menor calidad que el aceite de oliva, pudiendo contener sustancias tóxicas para el consumo humano si no se somete a tratamientos costosos) puede que bajo ciertas condiciones económicas y sociales se convierta en una materia prima a utilizar en España con tales fines en un futuro. Una vez obtenido el biodiésel de los correspondientes aceites vegetales, se procede a su evaluación de manera comparativa con gasoil en MCIA bajo los diferentes criterios antes mencionados.

El presente estudio toma como punto de partida el empleo del aceite vegetal procedente de los cultivos antes mencionados como recurso primario, que puede contribuir con la sustitución total o parcial del gasoil en los motores de encendido por compresión, dando una modesta respuesta a la necesidad impetuosa de solucionar la problemática actual existente, asociada a la utilización de los combustibles fósiles.

1.2 Biocombustibles

El concepto de biocombustible es definido por diferentes autores de manera coincidente. La Organización para la Agricultura y la Alimentación de la ONU (FAO) los define como combustibles orgánicos primarios y secundarios derivados de la biomasa, que pueden presentarse en estado sólido, líquido o gaseoso [19].

Otras clasificaciones, además de reconocer que aquellos que se presentan en estado líquido también son llamados biocarburantes, los dividen en dos grupos fundamentales; por una parte, se encuentran los bioalcoholes, que provienen de la fermentación alcohólica de cultivos ricos en azúcares y, por otra, los bioaceites, derivados de diversos tipos de especies oleaginosas [20]. Su principal ventaja frente a los combustibles fósiles radica precisamente en provenir de la biomasa, lo cual le atribuye la capacidad de no participar en la acumulación neta de CO₂ durante su empleo como combustibles, además de constituir recursos energéticos renovables.

Del mismo modo, Stratta los describe químicamente como alcoholes, ésteres y otros compuestos químicos, producidos a partir de biomasa, como las plantas herbáceas y leñosas, residuos de la agricultura y actividad forestal y una gran cantidad de desechos de la industria alimenticia, refiriéndose a biomasa como toda la materia que puede obtenerse a partir de la fotosíntesis [21].

Otros autores afirman que, las principales diferencias entre los biocombustibles radican en la tecnología de conversión y las materias primas necesarias para su producción. En muchos casos, éstas también pueden ser utilizadas para consumo animal o humano, lo cual da lugar a ciertas críticas que le atribuyen la responsabilidad de incidir en el alza en los precios de los alimentos. Mientras que existen otras que no constituyen alimentos ni demandan de suelos fértiles para su cultivo. Las nuevas tendencias en la obtención de biocombustibles están orientadas a la transformación de biomasa a líquido, y muchos de estos tipos de biocombustibles como son el bio-hidrógeno, bio-DME, Fischer-Tropsch diésel, etc, se encuentran aún en desarrollo. Además se emplean en la actualidad los cultivos de microalgas para estos fines [22].

Otras de las formas actuales que se emplean para este propósito son las fermentaciones a partir del uso de microorganismos capaces de transformar elementos complejos (desechos agroindustriales, alimentarios, agrícolas etc.) en otros de interés para la producción de biocombustibles [23-26].

Teniendo en cuenta lo antes mencionado se pueden emplear las diferentes técnicas de conversión de biomasa en función de su naturaleza. Así, los materiales secos pueden convertirse directamente en calor mediante el proceso de combustión, y en carbón, aceites o gases combustibles a partir del proceso de pirólisis. Los que presentan alto contenido de humedad pueden ser sometidos a procesos de fermentación o digestión anaeróbica, obteniendo productos gaseosos, alcohol, etc. Y los productos biomásicos oleaginosos pueden proporcionar el aceite directamente con fines energéticos o como materia prima para la obtención de biodiésel.

Debido a la conocida dependencia que hoy presenta el transporte de los combustibles fósiles, la sustitución de estos por combustibles alternativos constituye la principal vía empleada en la actualidad para contribuir a solucionar la problemática antes mencionada. Según estudios realizados por British Petroleum, correspondientes al año 2013, la tendencia seguida en la producción mundial de biocombustibles entre los años 2002 y 2012 está regida por un paulatino incremento, manteniéndose prácticamente constante en los últimos años incluidos en este análisis [3], lo cual se representa gráficamente en la Figura 1.4.

La producción de biocombustibles de los estados miembro de la Unión Europea (UE) en el año 2012 fue de 8820 miles de toneladas equivalentes de petróleo [3]. Y cada uno de los países que forman parte de esta agrupación tributó a este nivel de producción según se muestra en la Figura 1.5.

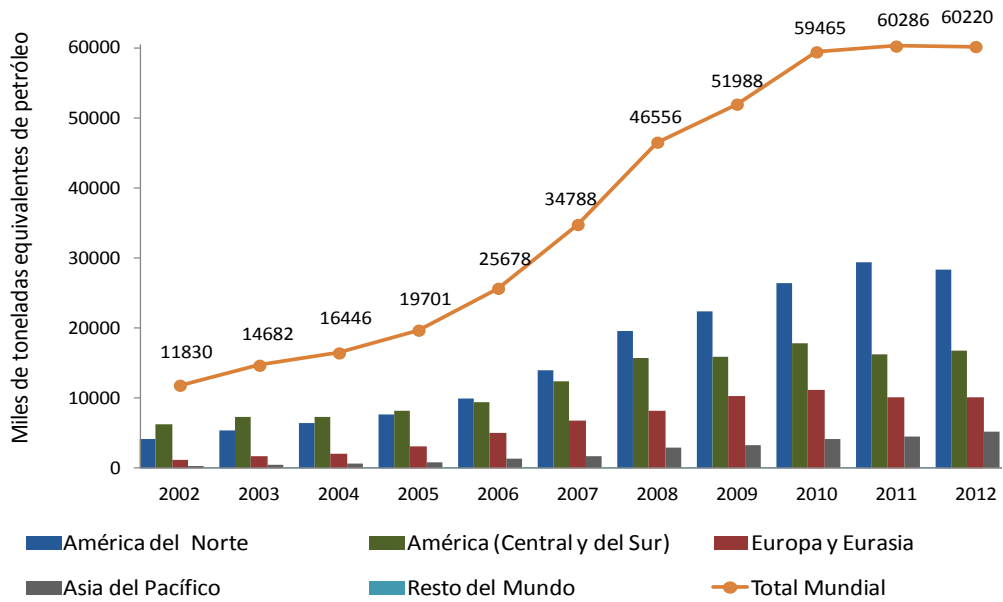


Figura 1.4 Producción global de biocombustibles en el periodo comprendido entre los años 2002 y 2012 [3]

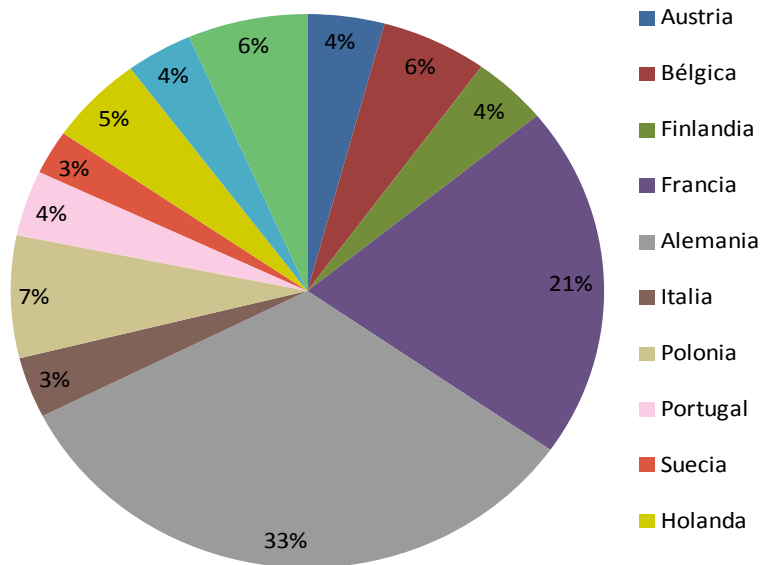


Figura 1.5 Producción de biocombustibles de los estados miembro de la UE correspondiente al año 2012 [3]

De las energías renovables que actualmente se emplean, la biomasa es la que participa en mayor proporción en el balance energético a nivel mundial, destacando los biocombustibles usados en las diferentes aplicaciones de los motores de combustión interna alternativos. El biodiésel, según estudios realizados por European Biodiésel Board (EBB), ocupa el lugar más representativo en los estados miembro de la UE dentro de las energías renovables que se emplean en el transporte y se prevé un incremento en el empleo del mismo hasta el año 2020, seguido del bioetanol, según se puede apreciar en la Figura 1.6 [27]. El consumo de este último también está generalizado en muchos países, dirigido principalmente a los motores de encendido provocado y, en menor medida, con algunas aplicaciones en motores diésel (mezclas gasóleo-etanol).

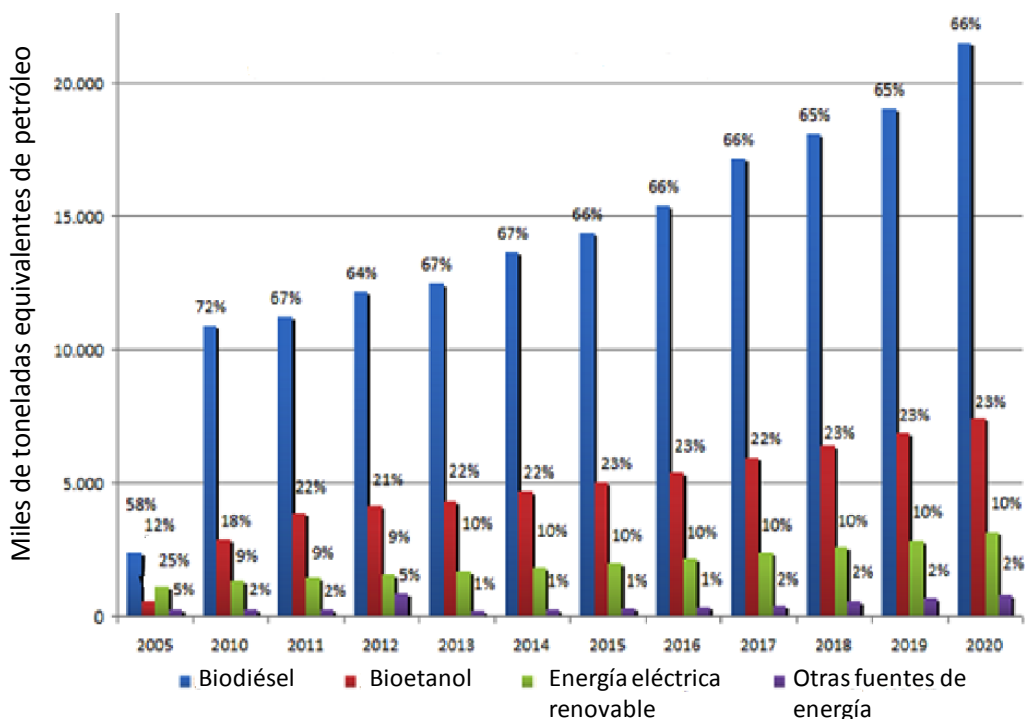


Figura 1.6 Consumo del sector del transporte en la UE hasta la actualidad y previsiones de su comportamiento hasta el año 2020 [3]

Actualmente se reconoce que los biocombustibles basados en aceites vegetales no pueden sustituir totalmente a los combustibles fósiles, ya que se requerirían grandes

extensiones de terrenos cultivables. Sin embargo, estos constituyen prácticamente la solución más inmediata y transitoria de que se dispone para disminuir las emisiones contaminantes del sector transporte y demás aplicaciones del motor MCIA.

Consciente de su importancia, la UE ha elaborado una serie de medidas políticas que apoyen su introducción, facilitadas notablemente al poder usar la misma red logística de distribución de los combustibles fósiles. Así, la UE se propuso emplear como mínimo un 10% de la energía consumida en las diferentes formas de transporte a partir de recursos renovables, para el año 2020 (Directiva 2009/28/CE), para lo cual España se ha planificado según su Plan de Energías Renovables 2011-2020, un consumo anual de 2,073 ktep, 2,786 ktep y 3,5 ktep, distribuido en los años 2012, 2016 y 2020 respectivamente [28].

Estos recursos energéticos constituyen en la actualidad una fuente de investigación a nivel mundial y su nivel de aplicación en numerosos países aún es muy limitado. Lo cual se debe, fundamentalmente, a la sólida infraestructura que ya hay creada en torno a los combustibles fósiles, acompañando a casi todos los procesos energointensivos, productivos, del transporte y los servicios, etc. Por otro lado, los costes de estos biocombustibles aún no resultan competitivos respecto a los combustibles tradicionales y, por último, se ha desatado toda una propensión de responsabilizar a los biocombustibles del incremento actual en el precio de los alimentos, pero hay que recordar que antes de desarrollarse estos, ya existía el hambre y la distribución desigual de los recursos en el planeta, situación que aún no está resuelta.

1.3 Seguridad alimentaria y biocombustibles

En la actualidad, numerosas organizaciones protestan acerca del empleo de los biocombustibles, atribuyendo a los mismos la responsabilidad única del incremento de los precios de mercado de los alimentos, debido a la utilización de recursos alimenticios o de tierras fértiles con fines energéticos.

World Watch Institute (WWI) se muestra pesimista sobre el futuro suministro alimenticio mundial. Afirma que la disminución de la tierra de cultivo *per capita*, de las reservas de los acuíferos y el estancamiento de la productividad agrícola hace que pueda resultar cuestionable pensar en destinar suelo para obtener energía. Sin embargo, no se debe olvidar que los cultivos energéticos ayudan a la recuperación de terrenos dañados y que una granja se podría autoabastecer de todas sus necesidades de combustible líquido destinando menos del 10% de su superficie a producirlo [22]. Y además, como es bien sabido, el suelo se viene usando desde siempre para fines económicos distintos del alimentario, como ocurre con la industria de flor cortada, el tabaco, los cultivos alcohólicos, etc.

Esto ha conllevado a que se asuman diferentes posiciones de la comunidad científica internacional sobre la base de utilizar los biocombustibles para la producción directa de alimentos, supliendo las necesidades energéticas asociadas al transporte y mecanización del sector agrícola [29].

En este sentido, investigaciones previas del autor demuestran, a partir del balance energético para la obtención de biodiésel de girasol (desde el establecimiento del cultivo hasta la reacción de transesterificación, pasando por la extracción mecánica del aceite), en condiciones rústicas de cultivo (sin riego ni fertilización), que es posible autoabastecer energéticamente con este biocombustible una superficie agrícola destinada a la producción de alimentos, utilizando aproximadamente el 20 % de la misma con fines energéticos [30, 31].

Por otro lado, diferentes materias primas, que no constituyen alimentos, ni requieren tierras fértiles para su cultivo, como *Jatropha curcas* [32, 33] y *ricinus communis* [34], están siendo estudiadas para la producción de biocombustibles. El empleo de estos biocombustibles, puede contribuir a la solución de esta problemática, ya que con un manejo adecuado, tendrían menos influencia sobre el consumo de recursos naturales, y constituyen potenciales proveedores de aceites vegetales con fines energéticos.

Jacques Diouf, Director General de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), en la Conferencia Mundial de Alto Nivel sobre la

Seguridad Alimentaria y el Cambio Climático, resaltó la complejidad de lograr al mismo tiempo una producción suficiente que satisficiera las demandas de alimentos y bioenergía, ya que esto está influenciado por múltiples factores, como la disponibilidad de recursos naturales de cada país, el mercado mundial, la demanda, los precios de la energía, etc. Insistió en que el problema debe ser abordado con profundidad y no quedarse al margen de un debate ideológico, donde todos podrían tener la razón; de este modo, unos serían detractores de la producción de energía a partir de granos mientras no existan alimentos suficientes y otros defenderían esta oportunidad para mejorar los ingresos de los países pobres [35].

En la citada conferencia, que tuvo lugar en Roma (2008), la cual contó con la participación de 44 jefes de estado y de gobierno, el presidente de Brasil, Luis Ignacio Lula da Silva, comentó: “La inflación del precio de los alimentos no tiene una única explicación. Resulta de una combinación de factores: el alza del precio del petróleo, que afecta los precios de los fertilizantes y de los fletes, la especulación de los mercados financieros, las reducciones en los almacenajes mundiales, el aumento del consumo de alimentos en países en vía de desarrollo, como China, India, Brasil y otros tantos y sobre todo, el mantenimiento de absurdas políticas proteccionistas en la agricultura de los países ricos”. Y luego prosiguió con su intervención: “Los biocombustibles no son el villano; al contrario, desarrollados con criterio, de acuerdo con la realidad de cada país, pueden ser un instrumento importante para generar ingresos y retirar a los países de la inseguridad alimentaria y energética. Brasil es un ejemplo de ello. La producción brasileña de etanol, a base de caña de azúcar, ocupa una parte muy pequeña de sus tierra agrícolas y no reduce el área de producción de alimentos” [36].

Estudios realizados por la FAO, correspondientes a 2007, contabilizaron 41,88 millones de km² de tierras disponibles para la agricultura, de las cuales sólo se empleaban 15,06 millones de km², mientras que en esta fecha se utilizaba para la producción de biocombustibles sólo 0,11 millones de km², lo cual representa menos del 1% de la superficie agrícola. Cálculos estimados de la misma organización revelan que, de seguir la tendencia, para el año 2030 se emplearán cerca de 0,325 millones de km² de tierras con fines energéticos, lo no superaría el 2 % [37].

En el marco de la XXX Conferencia Regional de la FAO, representantes de Brasil reconocieron la importancia de lograr un adecuado equilibrio entre seguridad alimentaria, seguridad energética y cambio climático. Su representante ante esta institución en Roma destacó que el problema fundamental radica en la pobreza y no en los biocombustibles y refiriéndose a la distribución desigual de los recursos alimenticios citó: “la cuestión más sensible para los más pobres es el acceso a los alimentos, que no les llegan, pese a que América Latina produce cantidades suficientes para sus habitantes” [38].

No obstante, según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), los biocombustibles han influido en un tercio del incremento de los precios. La distribución desigual de los recursos, que sí influye de manera directa en la oportunidad de adquirir alimentos de los países más pobres, ha sido un tema a tratar en múltiples espacios de debate y aún está por resolver. El desarrollo de los biocombustibles podría contribuir a la producción alimentaria de los mismos, al presentarse la oportunidad de generar los portadores energéticos necesarios en el seno del propio sector agrícola.

El uso de estos recursos energéticos renovables, que surgen con la necesidad de resolver la problemática ambiental provocada por la sobreexplotación de los combustibles fósiles, puede estar perfectamente controlado por las legislaciones y voluntades políticas de los gobiernos en los diferentes países. Expertos de la FAO estiman que un adecuado manejo de las políticas, subvenciones e incentivos fiscales en torno a los biocombustibles, puede conseguir que se cumplan los objetivos de la seguridad alimentaria mundial, promoviendo el desarrollo rural y asegurando la sostenibilidad medioambiental.

Sin duda, la utilización de los biocombustibles con sensatez y bajo criterios ajustados a las condiciones propias de cada país o región, puede generar importantes ingresos, fortaleciendo el sector agrícola e independizándolo de los combustibles fósiles, lo cual permite desvincular a los países de los fluctuantes precios del petróleo y de la limitación de este recurso energético que crece diariamente.

1.4 Adecuación de los aceites vegetales para su empleo en motores diésel. Reacción de transesterificación

Debido a las limitaciones que presentan los aceites vegetales en su estado natural para ser empleados en los motores de encendido por compresión, explicadas anteriormente, en 1973 los investigadores Manfred Wörgetter y Josef Pernkopf de la Biomass Logistics Technology BLT en Wieselburg (Austria), y sus homólogos de la Universidad de Graz (Austria), Martin Mittelbach y Hans Junek, centraron sus investigaciones en modificar la propiedades de los aceites vegetales, acercándolas al gasoil, obteniendo ésteres a partir de sus ácidos grasos (posteriormente conocido como biodiésel) y glicerina, como resultado de la reacción de transesterificación. Estos investigadores patentaron el método para la obtención de este biocombustible y construyeron la primera planta piloto de biodiésel que alcanzó una producción de alrededor de 500 t/año de biodiésel de aceite de colza. Además, propusieron la primera normativa de biodiésel (ONC 1190), normalizando las propiedades que éste debe cumplir para ser empleado en motores [39].

En la reacción de transesterificación (también conocida como alcoholísis) un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerina y tres moles del respectivo éster (éster metílico o etílico, si se emplea metanol o etanol, respectivamente) [40]. La glicerina y los ésteres no son miscibles; estos forman dos fases que pueden ser separadas por decantación. La reacción general de transesterificación se presenta en la Figura 1.7.

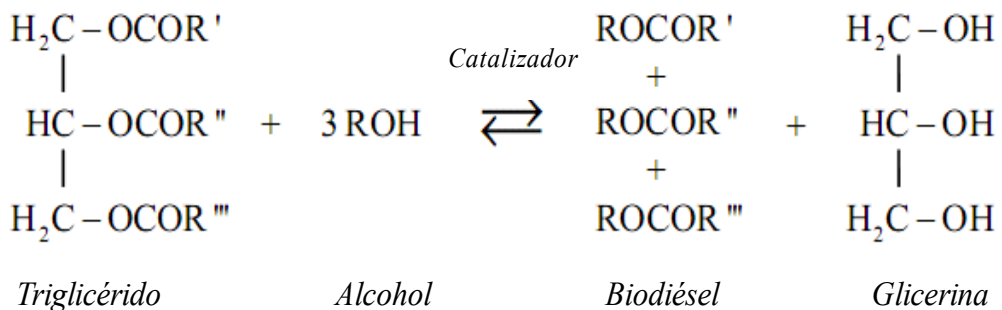


Figura 1.7 Reacción de transesterificación

Durante la transesterificación, en una secuencia de tres reacciones reversibles, los triglicéridos se convierten en diglicéridos, monoglicéridos y, finalmente, en glicerina. Ésta se muestra de forma detallada en la Figura 1.8.

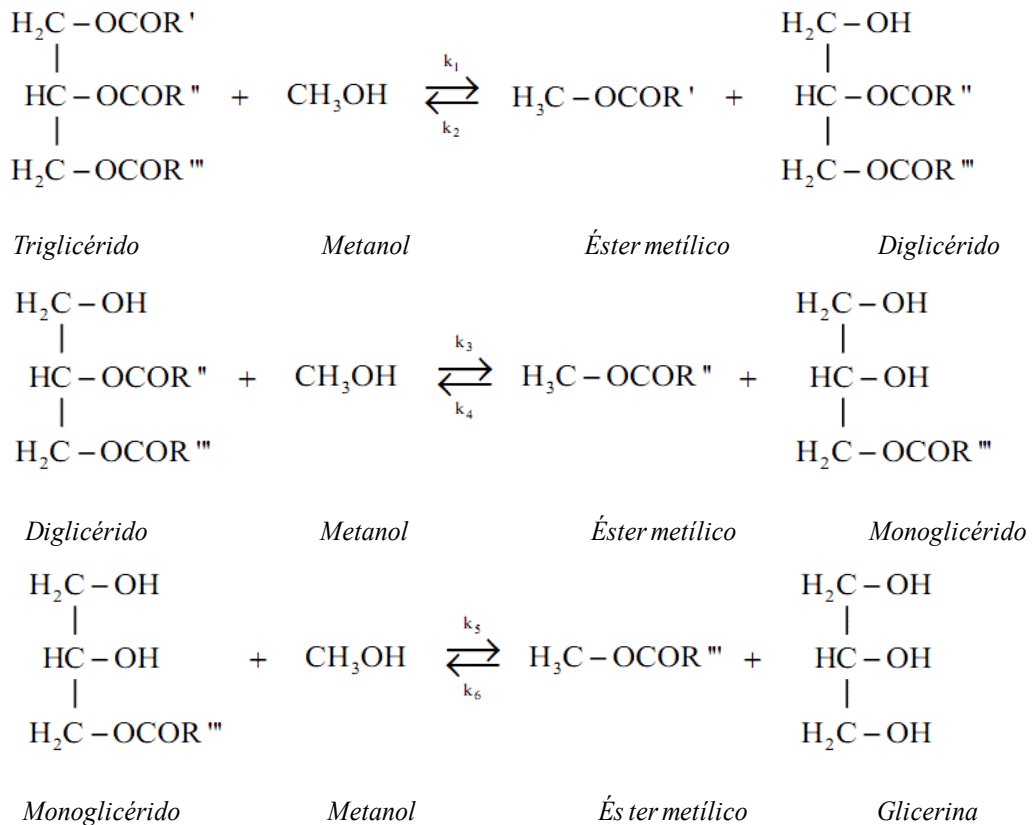


Figura 1.8 Secuencia de conversión de los triglicéridos en diglicéridos, monoglicéridos y glicerina durante la transesterificación.

Los alcoholes utilizados en la fabricación del biodiésel son siempre de cadena corta (C1-C4), siendo el metanol el más común por la estabilidad que proporciona durante la reacción, aunque es muy agresivo para la salud, disuelve las gomas y su aspiración puede ser fatal, por lo que requiere una precaución extrema en su manipulación. La utilización de etanol también es factible, siempre que éste sea absoluto, ya que cualquier cantidad de agua (a partir de un 2-3%) revierte la reacción, llevándola al equilibrio y deteniendo la ruptura de los triglicéridos. La relación molar alcohol:aceite más empleada, cuando se utiliza catálisis básica durante la reacción con etanol o

metanol, es 6:1, correspondiente al doble de la cantidad estequiométrica. También han sido empleados en menor medida propanol y butanol para esta reacción.

Los catalizadores que se emplean con mayor frecuencia son los básicos, principalmente hidróxido de sodio (NaOH) y de potasio (KOH). Frente a los catalizadores ácidos, estos presentan la ventaja de lograr una elevada conversión en cortos tiempos de reacción, resultan menos corrosivos con el equipamiento empleado y requieren menores volúmenes de alcohol, con lo cual las dimensiones del reactor pueden ser menores. Además, actualmente se usa una amplia gama de catalizadores en esta reacción, entre los que destacan diferentes hidróxidos metálicos, óxidos, carbonatos, etc.

El biodiésel en la actualidad constituye el biocombustible más representativo de los empleados en motores de encendido por compresión, se encuentra normalizado en diversos países y se emplea puro o en diferentes proporciones de mezcla con gasoil. Precisamente, la variabilidad que existe entre las propiedades del aceite vegetal a utilizar en la transesterificación y su influencia en las cantidades óptimas de alcohol y catalizador, así como temperatura de reacción, tiempo y velocidad de agitación, son la razón fundamental por la cual en la actualidad numerosas materias prima oleaginosas son el centro de atención de diversos estudios relacionados con la obtención de biodiésel, los cuales generalmente se complementan con la correspondiente evaluación en el motor bajo determinadas condiciones de funcionamiento.

1.5 Conclusiones

Teniendo en cuenta la problemática ambiental que hoy presenta la humanidad y la creciente concentración de las reservas de combustibles fósiles debido a su paulatino agotamiento, se hace necesario encontrar alternativas al petróleo y sus derivados para el transporte y demás aplicaciones del MCI. En este sentido el biodiésel resulta una alternativa tener en cuenta, aunque de modo transitorio, pues no es factible hoy en día producirlo en suficientes cantidades para satisfacer la demanda de gasoil generada por el funcionamiento de los motores de encendido por compresión.

1.6 Bibliografía

1. Tikell, Joshua, *From the fryer to the fuel tank*. 3 ed, ed. Kaia Roman. 2000, New Orleans, Louisiana.
2. BP, *British Petroleum, Energy Outlook 2035*. 2014.
3. BP, *Statistical Review of World Energy*. 2013.
4. Annan, Koffi, in *Conferencia sobre Medio Ambiente y Desarrollo*. 2002: Johannesburgo, Sur África.
5. IEA, *Greenhouse Emissions from Power Stations*, in *Greenhouse R&D Programme*. 1994: Reino Unido.
6. ONU. *Conferencia de las Naciones Unidas sobre cambio climático*. in *COP 19*. 2013. Varsovia, Polonia.
7. Pinzi, S. *et al.*, *The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications*. *Energy & Fuels*, 2009. **23**: p. 2325-2341.
8. Shahid, Ejaz. M. y Younis Jamal, *Production of biodiesel: A technical review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. **15**(9): p. 4732-4745.
9. Dorado, M. P. *et al.*, *Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil*. *Fuel*, 2003. **82**(11): p. 1311-1315.
10. Dorado, M. P. *et al.*, *Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine*. *Energy & Fuels*, 2003. **17**(6): p. 1560-1565.
11. Pullen, James y Khizer Saeed, *Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions – Part I: Review*. *Energy*, in press(0).
12. Ashraful, A. M. *et al.*, *Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review*. *Energy Conversion and Management*, 2014. **80**(0): p. 202-228.

13. Mofijur, M. *et al.*, *Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **28**(0): p. 441-455.
14. Fazal, M. A., A. S. Haseeb, y H. H. Masjuki, *A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel*. Energy Conversion and Management, 2014. **79**(0): p. 180-186.
15. Cruz-Peragón, F. *et al.*, *Fast on-line identification of instantaneous mechanical losses in internal combustion engines*. Mechanical Systems and Signal Processing, 2010. **24**(1): p. 267-280.
16. Azoumah, Y., J. Blin, y T. Daho, *Exergy efficiency applied for the performance optimization of a direct injection compression ignition (CI) engine using biofuels*. Renewable Energy, 2009. **34**(6): p. 1494-1500.
17. Espirito Santo, D. B., *Energy and exergy efficiency of a building internal combustion engine trigeneration system under two different operational strategies*. Energy and Buildings, 2012. **53**(0): p. 28-38.
18. López, I. *et al.*, *Effect of the use of olive-pomace oil biodiesel/diesel fuel blends in a compression ignition engine: Preliminary exergy analysis*. Energy Conversion and Management, 2014. **85**(0): p. 227-233.
19. FAO, *UWET - Unified Wood Energy Terminology Uwet*. 2001, Departamento de Montes. p. 24.
20. Tierra, Fundación, *Perspectivas Ambiental 24*. 2002: Barcelona. España. p. 34.
21. Stratta, José, *Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel*. 2000, Departamento de Capacitación y Desarrollo de Mercado: Argentina.
22. Dorado, M. P. *et al.*, eds. *Los fundamentos de la sostenibilidad energético-ambiental en España y Cuba: Biocombustibles para motores de combustión interna Alternativos*. ed. Tipografía Católica: 79. 2010: Córdoba, España.
23. Leiva-Candia, D. E. *et al.*, *The potential for agro-industrial waste utilization using oleaginous yeast for the production of biodiesel*. Fuel, 2014. **123**(0): p. 33-42.

24. Kachrimanidou, Vasiliki. *et al.*, *Chapter 24 - Bioenergy technology and food industry waste valorization for integrated production of polyhydroxyalkanoates*, in *Bioenergy Research: Advances and Applications*, Vijai K. Gupta *et al.*, Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 419-433.
25. Koutinas, Apostolis A., Ruo-Hang Wang, y Colin Webb, *The biochemurgist – Bioconversion of agricultural raw materials for chemical production*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2007. **1**(1): p. 24-38.
26. Pinzi, S *et al.*, *Latest trends in feedstocks for biodiesel production*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014. **8**(1): p. 126-143.
27. Garrofalo, Raffaello, *State of play of European Biodiesel*. 2013, European Biodiesel Board: Bruselas.
28. IDAE, *Parlamento europeo y la comisión de promoción del uso de energías renovables*, in *Directiva 2009/28/EC*. 2011: Bruselas.
29. Piloto, R. R., *Tesis de Doctorado: Determinación de la influencia en el funcionamiento de motores diesel del uso de biodiésel*. , in *CETER 2009*, Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría": Habana, Cuba.
30. López, I, *Biodiesel, una alternativa energética para el sector agrícola en Cuba*, in *Forum de Ciencia y Técnica*. 2004: Cuba.
31. López, Iosvani y I Herrera, *Biodiesel, una alternativa energética para el sector agrícola en Cuba*, in *Conferencia Internacional Ingeniería Mecánica*. 2006.
32. Huerga, Ignacio R. *et al.*, *Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization*. *Energy Conversion and Management*, 2014. **80**(0): p. 1-9.
33. Silitonga, A. S. *et al.*, *A global comparative review of biodiesel production from *Jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. **24**(0): p. 514-533.
34. Sujatha, M., T. P. Reddy, y M. J. Mahasi, *Role of biotechnological interventions in the improvement of castor (*Ricinus communis* L.) and *Jatropha curcas* L*. *Biotechnology Advances*, 2008. **26**(5): p. 424-435.

35. Crettaz, José, *Para el director de la FAO hay que desideologizar la discusión*, in *La Nación*. 2007: Argentina.
36. FAO. *Conferencia sobre seguridad alimentaria*. 2008; Available from: www.iade.org.ar.
37. Schmidhuber, Josef, *New Energy-Lourens Gengler (NL)*. 2007, FAO.
38. EFE, Agencia, *Biocombustibles-alimentos causan divergencia en FAO*. 2008: Brasil.
39. Pahl, G, *Biodiesel. Growing a new energy economy*, in *Chelsea Green Publishing*. 2005: Canada.
40. Mittelbach, M. y C. Remschmidt, *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. 2004, Graz, Austria: Martin Mittelbach. 170.

CAPÍTULO 2

**“OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE
ORUJO Y DE GIRASOL”**

CAPÍTULO 2. OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL

2.1 Introducción

Como ya se ha comentado, se están buscando nuevas fuentes de energía, alternativas y renovables, entre las que se encuentra el biodiésel. Si bien en un principio la mayoría de los estudios versaron sobre su obtención a partir de los cultivos oleaginosos más extendidos en centro Europa y EE.UU. (soja y colza, principalmente), recientemente los estudios han seguido la tendencia de emplear materias prima que no compitan directamente con la alimentación humana [1, 2]. Entre estas nuevas fuentes oleaginosas destacan el aceite de fritura [3, 4] y el procedente de cultivos oriundos de países en vías de desarrollo, que podrían dar un impulso a la economía emergente de los mismos [5, 6].

Sin embargo, en las regiones de clima mediterráneo se dispone de otro posible candidato para la obtención de biodiésel: el aceite de orujo con alta concentración de benzopirenos. Durante el proceso de extracción del aceite de oliva mediante dos fases se genera un residuo (alperujo), que se somete a temperaturas cercanas a 1000 °C durante el secado. Estas temperaturas producen unos hidrocarburos aromáticos en el aceite de orujo, entre los cuales se encuentran los denominados benzopirenos, clasificados por la Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC) como sustancias cancerígenas. Para evitar su formación se ha de someter a un vacío estricto y utilizar absorbentes adecuados que encarecen notablemente el proceso. Actualmente, el elevado precio de venta del aceite compensa este incremento de costes. En cualquier caso, la PAC muestra una tendencia clara a la reducción de las ayudas a los cultivos agroalimentarios, lo cual podría hacer inviable el incremento de costes para evitar la formación de benzopirenos, convirtiendo este aceite en un firme candidato para la elaboración de biodiésel. Y de un modo u otro, si no se consigue reducir la presencia

de benzopirenos, ese aceite resultaría inviable para consumo humano, con lo cual éste puede convertirse en un coproducto de la industria aceitera con altas posibilidades de cumplir con los criterios de sostenibilidad exigidos hoy en día a los biocarburantes por la UE, dirigidos a reducir cada vez más el empleo de recursos alimenticios con fines energéticos. Además este aceite no presenta las mismas propiedades organolépticas del aceite de oliva virgen, con lo que no resulta igual de atractivo su consumo, aunque sí incluye un alto contenido de ácido oleico, lo cual contribuye a la calidad de la ignición y estabilidad si se empleara como combustible[7].

Por otro lado, en países como Cuba, la obtención y empleo de biodiésel resulta algo relativamente novedoso y con resultados que aún no han sido totalmente diseminados a la práctica. Algunas de las investigaciones relacionadas con el tema están encaminadas a la adecuación en condiciones cubanas de cultivos como *Jatropha curcas* y *Ricinus communis*, ya que los mismos se encuentran establecidos de manera silvestre, pero no se cuenta con una adecuada cultura agrícola de estos cultivos [8, 9], mientras otras se ocupan de la caracterización de posibles materias primas para la obtención de biodiésel[9]. Pero aun así la producción y empleo de este biocombustible en Cuba es muy incipiente.

Para la obtención de biodiésel en Cuba es necesario definir cultivos que se adapten a sus condiciones edafoclimáticas y cubran las necesidades de aceite vegetal con tales fines, ya que no se cuenta con un adecuado desarrollo del sector aceitero, el cual se limita fundamentalmente a la purificación de aceites crudos importados y producciones muy puntuales a pequeña escala. En este sentido como ya se ha mencionado, comienzan a darse los primeros pasos.

Sin embargo, el cultivo del girasol está totalmente establecido en el país; incluso se cuenta con variedades propias como la CIAP B8-92 y CIAP JE-92, procedentes del Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP) de la Universidad central “Marta Abreu” de Las Villas y la Caburé 15, que ha sido desarrollada por el Centro de Investigaciones Agropecuarias de la Universidad de la Habana (ISCAH), todas inscritas en el Registro Nacional de Variedades Comerciales. Estas variedades fueron reconocidas durante una evaluación en campo y posteriormente se realizó una

extracción mecánica de su aceite por especialistas de la Universidad Nacional de Río Cuarto de Argentina y el fundador y ex-presidente de la Asociación Mundial de Girasol, Dr. W. Sackton, profesor emérito de la Universidad de Mc Will de Canadá [10].

Además, este cultivo presenta otras bondades que lo hacen especial como proveedor de aceite vegetal, ya sea con fines energéticos o alimenticios, en las condiciones edafoclimáticas de Cuba. Es una planta anual, de clima continental, muy rústica y poco exigente en abono, de crecimiento rápido y de extraordinaria resistencia a la sequía, producto de su profundo sistema radicular [11]. Tiene gran adaptabilidad a diferentes condiciones de suelo y clima y es resistente al frío y la salinidad; puede desarrollarse con pluviosidad de solo 250 mm (en Cuba la media anual es de 1200 mm).

Esta planta es capaz de producir en una hectárea cultivada, sin riego ni fertilización, 1,4 t de grano, 420 l de aceite, 1,5 t de forraje y 0,6 t de torta residual para la alimentación animal, según investigaciones realizadas por el Ministerio de la Agricultura (MINAGRI) y el Grupo de Granos perteneciente al CIAP. Por ello, este cultivo se presenta como un proveedor potencial de materia prima para la obtención de biodiésel en Cuba. Sin embargo, esta oleaginosa a su vez constituye una de las más empleadas para la producción de aceite vegetal comestible.

Estudios previos del autor han estado encaminados a emplear este cultivo como proveedor de la materia prima para la obtención de biodiésel con el menor impacto en la producción de alimentos, proponiendo un procedimiento que persigue lograr un nivel total o parcial de autosuficiencia energética del sector agrícola. Para ello se ha determinado una extensión de tierra cultivada calculada a partir del balance energético del cultivo y de las necesidades agroenergéticas de aquellos que se pretendan cultivar para la producción de alimentos [12, 13].

Este procedimiento fue aplicado al caso específico de la producción de aceite de girasol para consumo humano a partir de 10 hectáreas de cultivo, donde se previó una producción aproximada de 4200 litros de aceite, según los resultados aportados por el CIAP, antes mencionados. Se obtuvo como resultado que con 2,2 ha sembradas del

cultivo para la producción de biodiésel, es posible cubrir la demanda energética del cultivo correspondiente a la superficie agrícola antes mencionada, lo cual se puede apreciar en la Figura 2.1. De igual modo, podría aplicarse este procedimiento a otras producciones de interés (legumbres, hortalizas, otras oleaginosas, viandas, etc.)

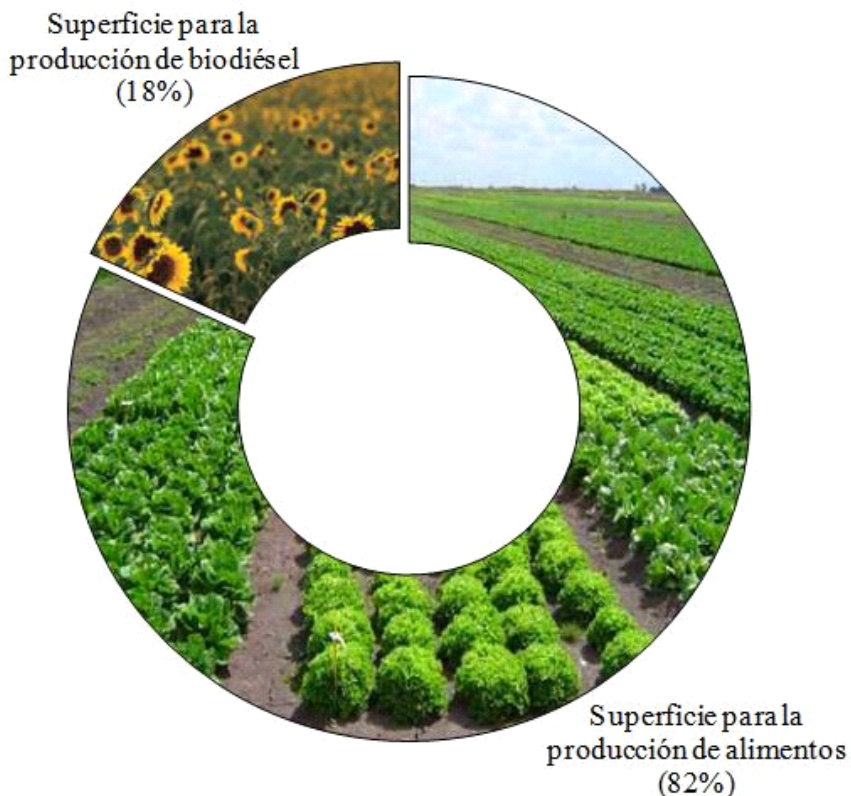


Figura 2.1 Relación entre la superficie agrícola destinada a la alimentación humana y la encargada de suplir sus necesidades energéticas. Fuente: [12, 13]

Por todo lo anteriormente expuesto, bajo este enfoque el girasol se convierte en una excelente materia prima para la obtención de biodiésel en las condiciones cubanas y en la solución más inminente con que cuenta el país para estos fines. Pero sin duda, debe ser tratado de manera adecuada, teniendo en cuenta en lo posible la utilización de suelos que no se dediquen a la producción de alimentos o insertándolo directamente en los esquemas de cultivos destinados a la alimentación humana como proveedor de la energía necesaria para cubrir las exigencias agroenergéticas los mismos.

Tan importante como la selección de la materia prima adecuada es la optimización del proceso de producción de biodiésel. El estudio de la cinética de la misma indicará los reactivos, sus concentraciones, el tiempo y temperatura de reacción más apropiados, los cuales constituyen las variables más influyentes en el proceso de optimización de la transesterificación[14-16]. Para acometer su estudio, los métodos más usados se basan en cromatografía de gases, CG [17-19], cromatografía de líquidos de alta resolución, HPLC [20-22], espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones, HNMR [23, 24] y espectroscopia de reflectancia en el infrarrojo cercano, NIRS [25, 26].

Estudios previos realizados con aceite de colza, soja, palma o girasol han mostrado que la reacción presenta el máximo rendimiento usando en torno a 1,5% m/m de KOH, alcohol en exceso, normalmente una relación molar 1:6 (aceite:metanol), a 25 °C agitando durante más de 30 min [27-31]. Otros autores han usado menor cantidad de metanol (1:3,48 y 1:4,6) y de KOH (1,26% y 1,4%), durante menos de 30 min de reacción a temperatura ambiente, obteniendo los mejores resultados para aceite de oliva frito y de colza etíope [14, 32]. Al optimizar usando etanol, el rendimiento y los parámetros cambian, ya que es preciso tener en cuenta la presencia de agua, que inhibe la reacción. Como se puede apreciar, las cantidades de reactivos empleados difieren en función de la materia prima empleada, tipo de alcohol, catalizador y para un mismo aceite vegetal incluso en función de su acidez, condiciones experimentales de agitación (temperatura, velocidad y tiempo de agitación, tipo de reactor, etc.). Ésta es la razón fundamental que provoca la necesidad de realizar estudios de la reacción de transesterificación para cada tipo de aceite vegetal y definir ante todo las cantidades de cada uno de los reactivos.

En el presente capítulo se estudia la cinética y optimización del proceso de obtención de biodiésel a partir de aceite de orujo y de girasol (este último obtenido en las condiciones agroclimáticas de Cuba); el primero de ellos, como posible salida comercial en el caso de que la presencia de benzopirenos en el mismo supere los límites marcados por la ley (2 partes por mil millones) y el segundo como solución inminente para la producción de biodiésel en Cuba. En ambos aceites se analizan los principales parámetros indicativos de la eficiencia de la conversión.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Caracterización de los aceites empleados

El aceite de orujo fue adquirido de una almazara de la provincia de Córdoba, España, mientras que el aceite de girasol fue obtenido en Cuba mediante el método de prensado continuo, a partir de la variedad CIAP JE 94, lográndose un 28% de rendimiento durante este proceso. Este aceite recién extraído presenta alto grado de contaminación con partículas de polvo, torta y cáscaras, lo que le confiere una apariencia totalmente opaca y de color oscuro. Por tal motivo, se procedió a la limpieza del aceite. Un primer paso consistió en la decantación de las partículas de mayor tamaño que se encontraban suspendidas en el aceite y se logró mediante el reposo del aceite durante 48 horas. Posteriormente, se procedió a su filtrado con vistas a ser utilizado durante la transesterificación. El aceite durante la fase de decantación se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Aceite de girasol durante el proceso de decantación de las impurezas

La composición de ácidos grasos (analizada mediante CG) y algunas de las principales propiedades de ambas materias prima se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Principales propiedades fisicoquímicas de los aceites de orujo y girasol ensayados

Composición de ácidos grasos	(%)	
	Orujo	Girasol
Palmítico C:16:0	11	6,9
Palmitoleico C:16:1	0,8	-
Esteárico C:18:0	3	6
Oleico C:18:1	75,2	26,5
Linoleico C:18:2	9,5	66,5
Linolénico C:18:3	0,5	-
Otras propiedades		
Acidez mg KOH/g	0,878	0,987
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	31,65	36,71
Índice de yodo (g/100 g)	99,8	134,7
Contenido en agua (ppm)	<500	<500

El valor de la acidez es el normal en un aceite destinado a alimentación humana y, en lo que concierne a la transesterificación, está dentro de los límites recomendados para usar catalizadores básicos sin necesidad de pretratamiento. Si la acidez hubiese sido superior al 2% para cualquiera de los dos aceites empleados se habría requerido un tratamiento previo de esterificación con ácido sulfúrico y metanol.

Las muestras cuyo contenido de agua fue superior a 500 ppm se secaron en un rotavapor, en el cual se sumergieron en un baño a 70 °C y se hizo el vacío para lograr la evaporación del agua. Tras el proceso, se verificó que el contenido de agua fuese inferior a 500 ppm. Los análisis del contenido de agua se hicieron en un valorador Karl Fisher de Methrom. Para ello, se inyectó una cantidad conocida de muestra, de modo que dentro del electrodo del valorador se produjese una reacción en la cual influye el contenido de agua. El equipo mide la conductividad generada por esa reacción, la cual es proporcional a la masa de agua presente.

2.2.2 Condiciones experimentales utilizadas durante la investigación

Durante la presente investigación se realizaron los siguientes experimentos:

1. Estudio de la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de orujo en presencia de hidróxido de potasio y metanol (temperatura de reacción 60°C).
2. Estudio de la cinética de la reacción de transesterificación de aceite de orujo en presencia de metóxido de potasio y metanol (temperatura de reacción 60°C).
3. Optimización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol en presencia de hidróxido de potasio y etanol 99,5% (temperatura de reacción 60°C)
4. Optimización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol en presencia de hidróxido de potasio y etanol 99,5% (temperatura de reacción 25 °C)

En los diferentes experimentos se utilizaron muestras de 100 g de aceite las cuales fueron calentadas a 60 °C en el caso de los experimentos 1, 2 y 3, temperatura inferior a la de evaporación del etanol y el metanol, pero elevada, ya que influye favorablemente en la conversión. Además se desarrolló una reacción a temperatura ambiente para el caso del aceite de girasol (experimento 4), con vistas a definir posibles condiciones a emplear en el sector agrícola cubano a pequeña y mediana escala, con materias prima propias.

Se estudió la cinética en los siguientes intervalos de tiempo: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 minutos. Se efectuaron tres repeticiones de cada muestra y para cada uno de los valores de tiempo considerados. A los 90 minutos se caracterizó el producto final obtenido, según se indicará en un apartado posterior. Para garantizar el calentamiento simultáneo de las muestras y condiciones semejantes de reacción se empleó un baño con calentamiento y agitación magnética, según muestra la Figura 2.3. La reacción correspondiente a la obtención de biodiésel a partir de aceite de girasol a temperatura ambiente (25°C) se desarrolló con varios agitadores múltiples de manera simultánea, hasta completar el número de muestras antes mencionado, según aparecen en la Figura 2.4.



Figura 2.3 Reacción de transesterificación a 60 °C correspondiente a los experimentos 1, 2 y 3



Figura 2.4 Reacción de transesterificación a temperatura ambiente (25 °C) correspondiente al experimento 4

En todos los casos, para estudiar la cinética, las muestras se fueron extrayendo según los intervalos de tiempo previamente fijados y se detuvieron las reacciones mediante un

enfriamiento brusco con la ayuda de un equipo de refrigeración (Figura 2.5), además de detener la agitación de las mismas.



Figura 2.5 Equipamiento empleado para detener la reacción tras sus correspondientes tiempos de reacción

Finalizado el enfriamiento de las muestras, se procedió a la separación de las fases (glicerina y biodiésel) con la ayuda de embudos de decantación, según puede apreciarse en la Figura 2.6. Posteriormente, una vez conseguida la separación de fases, se conservó el biodiésel final en un frigorífico, hasta el momento de ser analizado con el cromatógrafo de gases, según se indicará en un apartado posterior.

2.2.3 Determinación de las cantidades óptimas de catalizador y alcohol en la transesterificación

Atendiendo a la bibliografía previamente mencionada, se optó por utilizar, en las diferentes reacciones correspondientes al aceite de orujo, alcohol en exceso, duplicando la cantidad estequiométrica necesaria. Es decir, se utilizó una relación molar 6:1 (alcohol: aceite), correspondiente al 20% del peso del aceite empleado.

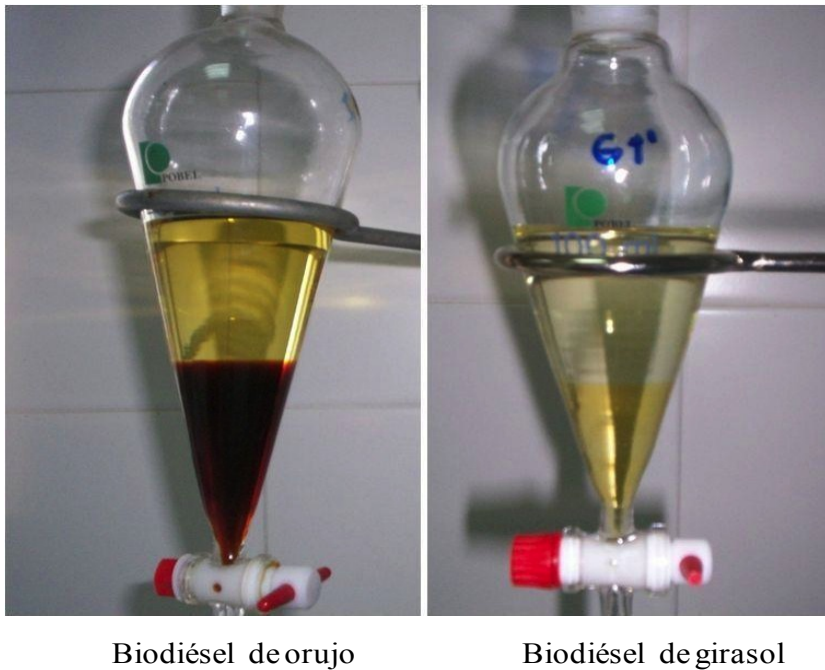


Figura 2.6 Separación en embudos de decantación de las fases glicerina (inferior) y biodiésel (superior), luego de la transesterificación de los aceites de orujo y de girasol

Según los estudios citados en la introducción referidos a aceites sin usar, la cantidad de KOH necesaria para catalizar la reacción corresponde al 1% del peso del aceite empleado. En este caso concreto, atendiendo al valor del índice de acidez del aceite de orujo ensayado (Tabla 2.1) y considerando que 0,8 mg de KOH se consumirán en neutralizar cada gramo de aceite (lo cual equivale aproximadamente a un 0,1% KOH), la cantidad de catalizador necesaria se incrementa. Para calcular la cantidad óptima de catalizador se realizaron dos reacciones preliminares de transesterificación, ambas desarrolladas con exceso de metanol para que no constituyese un factor limitante (relación molar 6:1), a temperatura ambiente y 30 minutos de agitación. Las cantidades empleadas de catalizador fueron 1,0% y 1,5%. Una vez finalizadas las reacciones, los productos resultantes se depositaron en embudos de decantación, observándose separación de fases (biodiésel y glicerina) transcurridos 15 minutos de reposo. La conversión del aceite en biodiésel fue analizada para ambas pruebas en un CG tipo *Split/Splitless*, resultando del 91% y 92% respectivamente. Debido a que esta variación

en el rendimiento no es significativa, y considerando que 0,8 mg de KOH se emplearán en neutralizar cada gramo de aceite, como se ha mencionado, se optó por usar 1,1% de KOH para asegurar un buen rendimiento de la reacción.

Durante la transesterificación del aceite de girasol, debido a las características de obtención de éste, además de tratarse de un aceite crudo procedente de una variedad cubana no tratada con anterioridad en la bibliografía, se optimizaron las cantidades de alcohol y catalizador, cuyos valores fueron utilizados posteriormente en el estudio de la cinética de reacción tanto a temperatura ambiente como con calentamiento.

2.2.4 Análisis de las propiedades de las muestras de biodiésel

Los análisis de mono-, di- y triglicéridos, glicerina libre y total se efectuaron con un cromatógrafo de gases Agilent 6850B inyector *coolon-column* (inyector acoplado a la columna), detector FID (detector de ionización de llama), columna DB-5 de 15 m de largo y 0,32 mm de diámetro. Se usó 95% dimetil – 5% difenilpolisiloxano como fase estacionaria, con un espesor de 0,1 mm. Se programó atendiendo a la normativa europea EN 14105, con las características que se indican en la Tabla 2.2. Para la preparación de muestras se tomó una cantidad conocida exactamente, entre 100-200 mg, con precisión de 0,1 mg. Como patrón interno 1 se usó 1:80 ml de disolución PI1 (1 mg/ml de 1, 2, 4-butanotriol en piridina), mientras que como patrón interno 2 se usaron 100 ml de disolución PI2 (8 mg/ml de tricaprina en piridina). Como agente silicante se usaron 100 ml de N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA), para 15 min de reacción. El disolvente fue heptano (8 ml). La estabilidad de las muestras fue inferior a 24 h.

Tabla 2.2 Programación del CG para el análisis del contenido de glicéridos

INYECTOR	Temperatura inicial (°C)	53
	Rampa de temperatura (°C/min)	50
	Temperatura final (°C)	250
	Gas de transporte	Helio
	Presión de helio (kPa)	80
DETECTOR	Temperatura constante (°C)	375
	Llama	Hidrógeno + aire
	Caudal de hidrógeno (ml/min)	35
	Caudal de aire (ml/min)	350
	Gas auxiliar	Nitrógeno
	Caudal de nitrógeno (ml/min)	20
HORNO	Temperatura inicial	50 °C durante 1 minuto
	Rampa 1	15 °C/min hasta alcanzar 180 °C
	Rampa 2	7 °C/min hasta alcanzar 230 °C
	Rampa 3	15 °C/min hasta alcanzar 350 °C
	Temperatura final	350 °C durante 20 minutos
	Tiempo total de análisis (min)	44,81
	Opción criogénica	desactivada
	Tiempo de enfriamiento (min)	15
COLUMNA	Presión (kPa)	80
	Flujo nominal (ml/min)	2,6
	Velocidad media (cm/s)	40
	Volumen de muestra inyectado (ml)	1

El contenido en ésteres metílicos de cada muestra fue analizado en el CG Agilent 6850B con inyector *Split/Splitless* y detector FID, siguiendo la norma UNE EN 14103. Se usó una columna HP-INNOWAX de 30 m de largo, 0,32 mm de diámetro, con polietilenglicol en la fase estacionaria, siendo ésta de 0,25 mm de espesor. La programación se realizó según se muestra en la Tabla 2.3. Para la preparación de muestras se tomó una cantidad de biodiésel conocida exactamente, entre 100-200 mg, con precisión de 0,1 mg. Se usó 1 ml de disolución de HM (10 mg/ml de heptadecanoato de metilo en heptano) como patrón interno y 4 ml de heptano como solvente. La estabilidad de las muestras fue adecuada.

Tabla 2.3. Programación del CG para el análisis del contenido en ésteres metílicos

INYECTOR	Temperatura constante (°C)	250
	Gas de transporte	helio
	Presión de helio (kPa)	60
	Relación de split	50:1
	Caudal de split (ml/min)	56,7
	Caudal total (ml/min)	61,5
DETECTOR	Temperatura constante (°C)	250
	Llama	Hidrógeno + aire
	Caudal de hidrógeno (ml/min)	45
	Caudal de aire (ml/min)	350
	Gas auxiliar	Nitrógeno
	Caudal de nitrógeno (ml/min)	20
HORNO	Temperatura inicial	150 °C durante 1 minuto
	Rampa 1	10 °C/min hasta alcanzar 210 °C; temperatura constante durante 10 min
	Rampa 2	30 °C/min hasta alcanzar 250 °C; temperatura constante durante 4 min
	Tiempo total de análisis (min)	22,3
COLUMNA	Presión (kPa)	60
	Flujo nominal (ml/min)	1,1
	Velocidad media (cm/s)	25
	Volumen de muestra inyectado (ml)	3

2.3 Análisis de los resultados

2.3.1 Experimento 1. Reacción de transesterificación de aceite de orujo con KOH y CH₃OH

Los ensayos realizados mostraron que la máxima conversión del aceite en biodiésel se obtenía a los 90 minutos de agitación y calentamiento, obteniéndose un 98,47% de ésteres metílicos (Figura 2.7); para este tiempo, el contenido de ácido linolénico era del 0,59%. Sin embargo, ya a los 5 minutos de reacción se obtenía un 89,5% de ésteres metílicos. Por motivos económicos, se puede fijar el óptimo en el momento en que se cumple con lo exigido por la normativa EN 14214, según la cual el contenido de ésteres

metílicos ha de ser superior a 96,5% (m/m). Ese punto se alcanza poco después de transcurridos los 50 minutos de agitación y calentamiento (según la Figura 2.7 a los 60 min, la conversión es del 97,03%, mientras que a los 50 min es del 96,32%; se aprecia, además, la tendencia a la progresión lineal de ese tramo de la curva). Según la normativa EN 14214, el máximo valor permitido de ácido linolénico es del 12%, lo cual no se incumple en ninguno de los casos ensayados. Puesto que el ácido oleico era el mayoritario en el aceite de oliva, se usó como control durante los análisis.

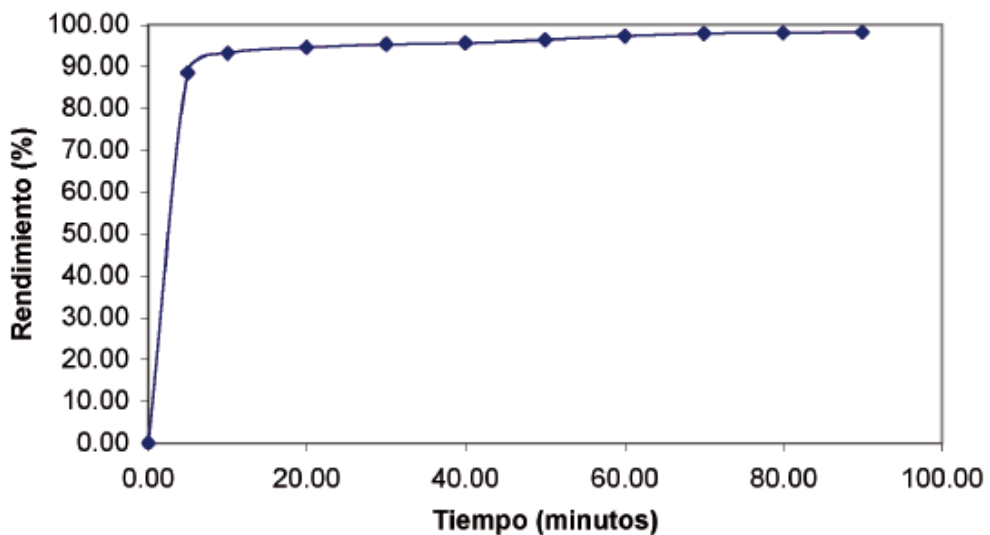


Figura 2.7 Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C en términos de conversión en ésteres metílicos. Experimento 1, reactivos: CH₃OH (20%) y KOH (1,1%)

La evolución del contenido en glicéridos también se estudió al realizar la cinética de la reacción. Los resultados se muestran en la Figura 2.8. Se aprecia que el contenido en todos ellos se hace despreciable aproximadamente a los 5 minutos de haberse iniciado la reacción, momento en que está ocurriendo la conversión en ésteres metílicos.

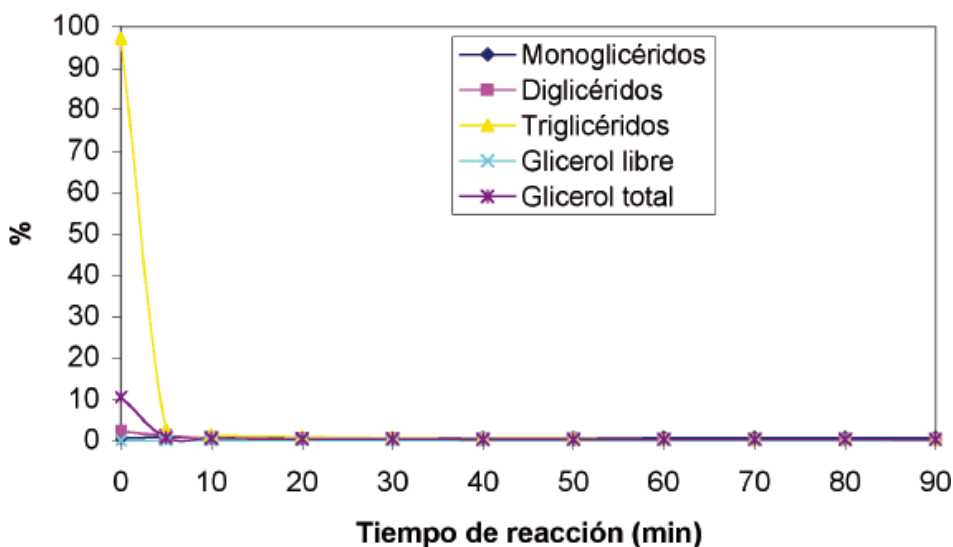


Figura 2.8 Evolución del contenido en mono-, di-, triglicéridos y glicerina (libre y total) a lo largo de la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C.

Experimento 1, reactivos: CH₃OH (20%) y KOH (1,1%)

La Figura 2.9 muestra en detalle la evolución de los monoglicéridos, diglicéridos y glicerina libre. El contenido de monoglicéridos es 0,70%, inferior al límite máximo (0,80%) marcado por la normativa, el de diglicéridos es del 0,17% (siendo inferior a 0,20%, según marca la normativa), el de triglicéridos de 0,32% (algo superior al 0,20% marcado por la normativa), el de glicerina libre de 0,06% (algo superior al 0,020% que marca la normativa) y el de glicerina total de 0,30% (algo superior al 0,25% que permite la normativa). Según se aprecia en estos resultados, la conversión no ha sido completa y quedan algunos triglicéridos sin reaccionar. El contenido en glicerina libre se puede reducir mediante un proceso de purificación consistente en un lavado con agua destilada de los ésteres metílicos [32], con lo cual el único parámetro que supera el límite es el del contenido en triglicéridos.

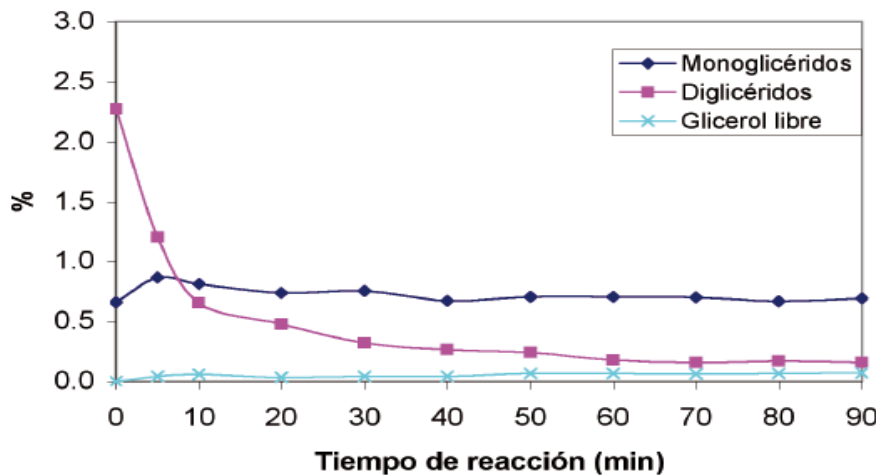


Figura 2.9 Detalle de la evolución del contenido de los monoglicéridos, diglicéridos y glicerina libre a lo largo de la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C. Experimento 1, reactivos: CH₃OH (20%) y KOH (1,1%)

2.3.2 Experimento 2. Reacción de transesterificación de aceite de orujo con metóxido de potasio y CH₃OH

El estudio de la cinética de la reacción mostró que a los 5 minutos de haberse iniciado la reacción, la conversión ya ascendía al 87,4% (Figura 2.10). No obstante, puesto que la normativa europea sobre biodiésel EN 14214 exige una conversión del 96,5%, se fija el punto óptimo de la reacción transcurridos 60 minutos de transesterificación, momento en que la conversión en ésteres metílicos alcanzó un valor de 96,7% (a los 50 min la conversión era del 96,3%). En el punto óptimo, además, el contenido en ésteres de ácido linolénico era de 0,66% (inferior al 12% que marca la normativa como máximo valor permitido).

Se siguió, a su vez, la evolución de los glicéridos a lo largo de la reacción. Según se aprecia en las Figuras 2.11 y 2.12, su presencia se puede considerar despreciable a los 5 minutos de iniciarse la reacción, momento en que se rompen los enlaces químicos y empieza la conversión en ésteres metílicos. El contenido de monoglicéridos para el punto óptimo seleccionado es de 0,88%, muy próximo al valor 0,80% que fija la normativa.

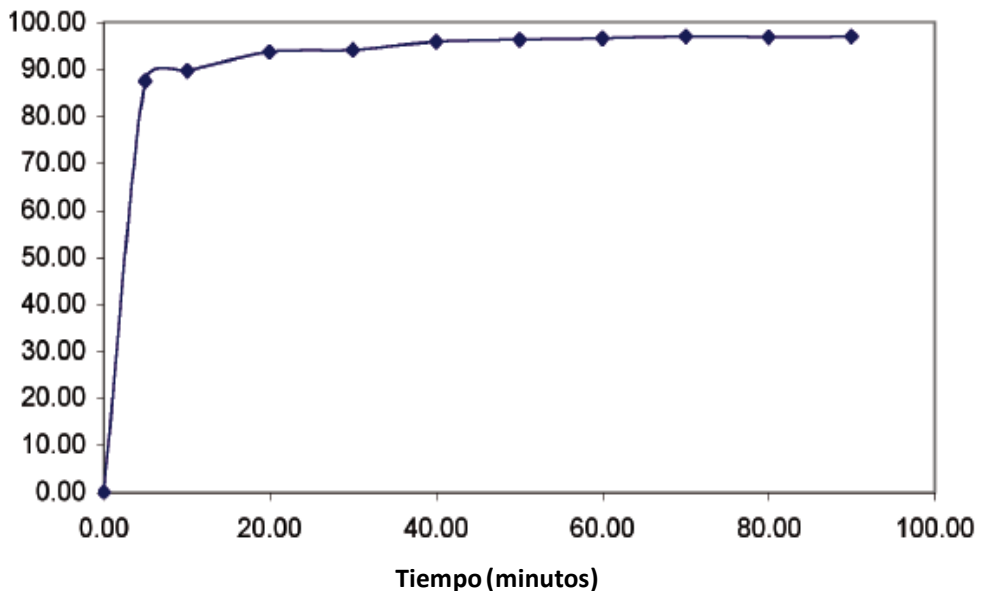


Figura 2.10 Cinética de la reacción de transesterificación con aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C en términos de conversión en ésteres metílicos. Experimento 2, reactivos: metanol (20%) y metóxido de potasio

Sin embargo, el contenido en diglicéridos es de 0,72%, muy superior al máximo permitido por la normativa (0,20%), al igual que ocurre con el de triglicéridos, que asciende a 1,18% (no debiendo superar 0,20%), el de glicerina libre (0,070%), que supera el 0,02% permitido y glicerina total (0,524%) que duplica el 0,25% permitido. Sin embargo, si se fija el punto óptimo tras 90 minutos de reacción, momento en que la conversión en ésteres metílicos asciende al 96,3%, se aprecia que el contenido de monoglicéridos es de 0,68% (por debajo del límite 0,80%), superándose ligeramente el de diglicéridos (0,32%, siendo el límite 0,20%), siendo el contenido de triglicéridos de 0,41% (superior a 0,20%), el de glicerina libre de 0,06 (algo superior a 0,02%) y el de glicerina total de 0,33% (permitiéndose un 0,25%), con menos diferencias que en el caso anterior. Nuevamente se aprecia que han quedado parte de los glicéridos sin reaccionar y aunque parece más recomendable fijar el óptimo a los 90 minutos de la reacción desde el punto de vista del comportamiento del motor, los resultados arrojados tras el uso del metóxido de potasio no han sido lo buenos que se preveían.

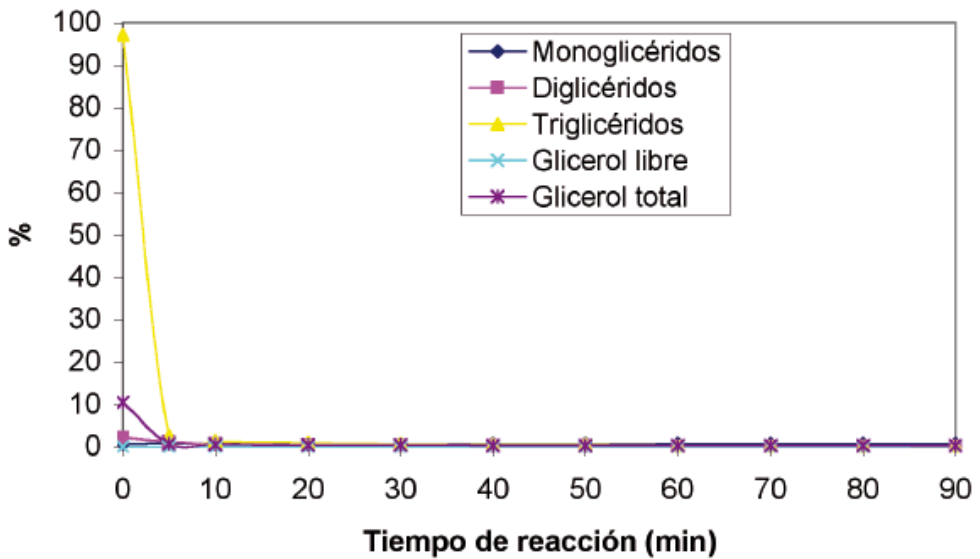


Figura 2.11 Evolución del contenido en mono-, di-, triglicéridos y glicerina (libre y total) a lo largo de la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C.

Experimento 2, reactivos: metóxido potásico y metanol (20%)

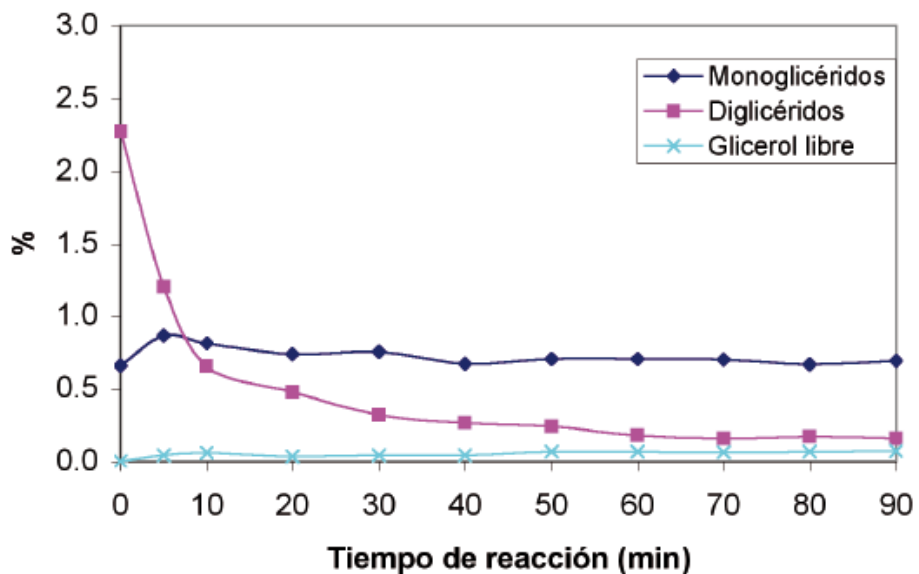


Figura 2.12 Detalle de la evolución del contenido de monoglicéridos, diglicéridos y glicerina libre durante la reacción de transesterificación de aceite de orujo durante 90 minutos a 60°C.

Experimento 2, reactivos: metóxido potásico y metanol (20%)

2.3.3 Optimización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol en presencia de hidróxido de potasio y etanol 99,5% (temperatura de reacción 60°C)

Durante el análisis de las muestras mediante cromatografía de gases se tiene en cuenta el grado de conversión alcanzado en las diferentes etapas de la investigación, que indica el rendimiento de la transesterificación del aceite vegetal y da una idea de la separación de la glicerina que contenía el mismo. De este modo, al retirarse la glicerina, la viscosidad del combustible obtenido disminuye acercándose a la del combustible fósil que sustituye, elemento de especial interés para el uso de este combustible en el motor y que constituye la génesis del biodiésel como combustible. Transcurrida esta transformación química, se ven favorecidos los procesos de inyección del combustible en el motor y con esto la eficiencia de la combustión, a la vez que disminuyen los depósitos carbonosos derivados de la combustión de compuestos pesados que contienen los aceites vegetales.

En el análisis de la cantidad óptima de catalizador para las condiciones de reacción antes descritas se puede constatar que para cantidades de hidróxido de potasio superiores a 1,25% con respecto al peso del aceite que interviene en la reacción, no se incrementa la conversión de glicéridos en ésteres etílicos de aceite de girasol. La conversión máxima alcanzada para estas condiciones es del 97%, como se puede apreciar en la Figura 2.13.

En el caso de la optimización de la cantidad de etanol durante la transesterificación, se observa que corresponde a una relación molar 6:1, que equivale a un 20% del peso del aceite vegetal que interviene en la reacción. Para valores superiores a esta cantidad de alcohol, no se incrementa la conversión de mono-, di- y triglicéridos en ésteres metílicos de aceite de girasol (Figura 2.14). Por lo tanto, pierde sentido añadir mayor cantidad de alcohol. El grado máximo de conversión alcanzado es de un 97,22 %.

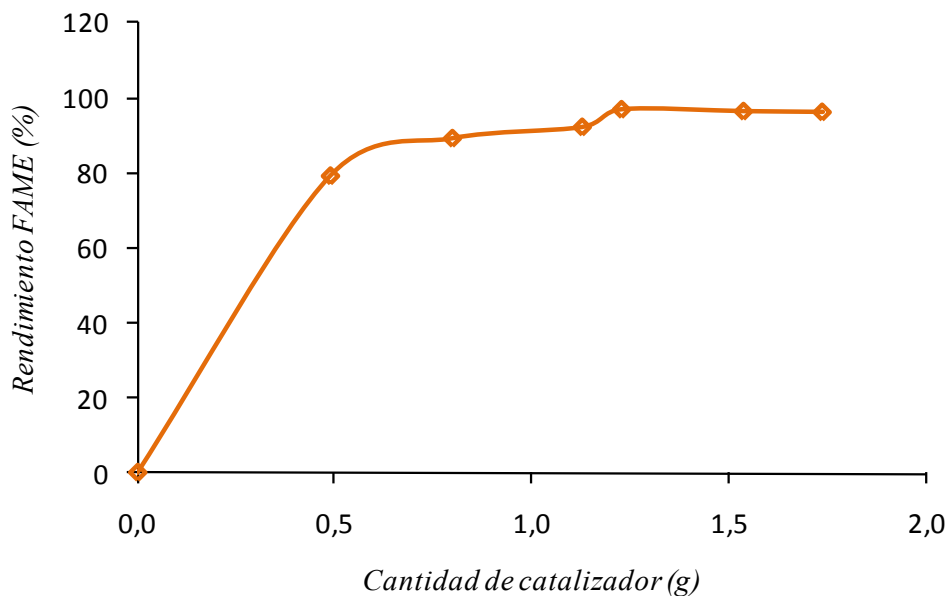


Figura 2.13 Optimización de la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 60 °C, etanol (20%)

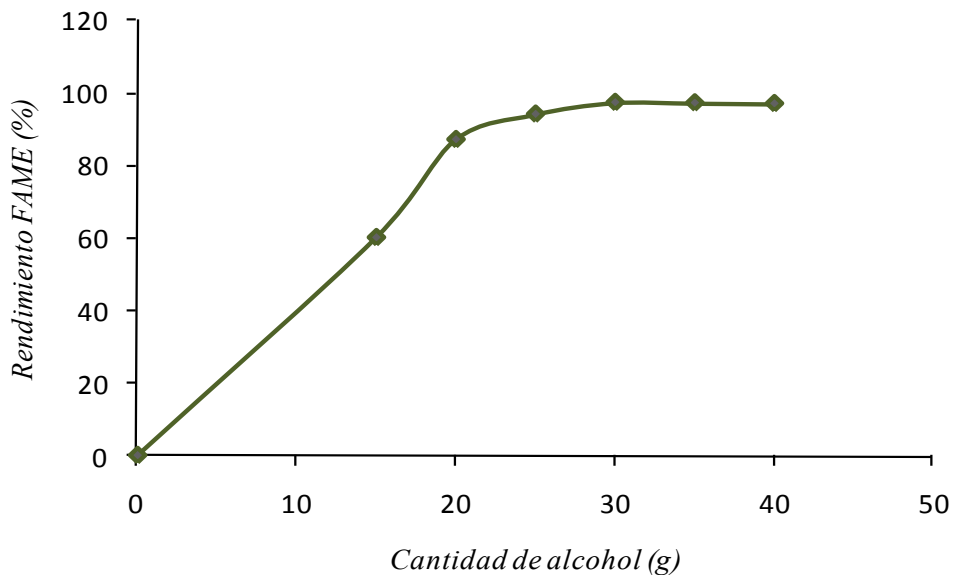


Figura 2.14 Optimización de la cantidad de etanol en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 60 °C, KOH (1,5%)

Una vez optimizadas las cantidades de alcohol y catalizador, se realiza el estudio de cinética de la reacción. En la Figura 2.17, donde se muestra comparativamente la conversión de esta reacción con la del propio aceite pero a 25 °C, se puede apreciar que transcurridos 40 minutos de reacción se alcanza una conversión de aproximadamente el 97,14% y que transcurrido ese tiempo, ésta no se incrementa, por lo cual si se continuase la reacción se incurriría en un consumo innecesario de energía por concepto de agitación y calentamiento sin beneficio alguno, además de la pérdida de tiempo que representa. En este caso, el biodiésel logra cumplir el estándar de calidad exigido por la normativa EN 14214, según la cual el contenido de ésteres metílicos ha de ser superior a 96,5 %.

2.3.4 Optimización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol en presencia de hidróxido de potasio y etanol 99,5% (temperatura de reacción 25 °C)

En el proceso de transesterificación a temperatura ambiente se verificó un incremento de la cantidad óptima de catalizador de 1,6% (respecto al peso del aceite) con respecto a la reacción anterior, correspondiente a 1,5 % de KOH para los 100 g de aceite empleado. Se alcanza una conversión máxima (93,2%), inferior a la lograda a 60 °C, lo cual puede observarse en la Figura 2.15. Mientras la cantidad de etanol necesaria (Figura 2.16) es similar a las condiciones anteriores de reacción para este aceite.

La necesidad de incrementar la cantidad de catalizador, unido a la disminución de la conversión máxima alcanzada a temperatura ambiente (4%) con respecto a la reacción con calentamiento y al incremento del tiempo de reacción hasta llegar a este punto (80 minutos), se puede observar en la Figura 2.17. Este comportamiento de la conversión ratifica la necesidad de aumentar la temperatura de reacción con vistas a lograr rendimientos adecuados y avalados por la normativa europea de biodiésel vigente (EN 14214).

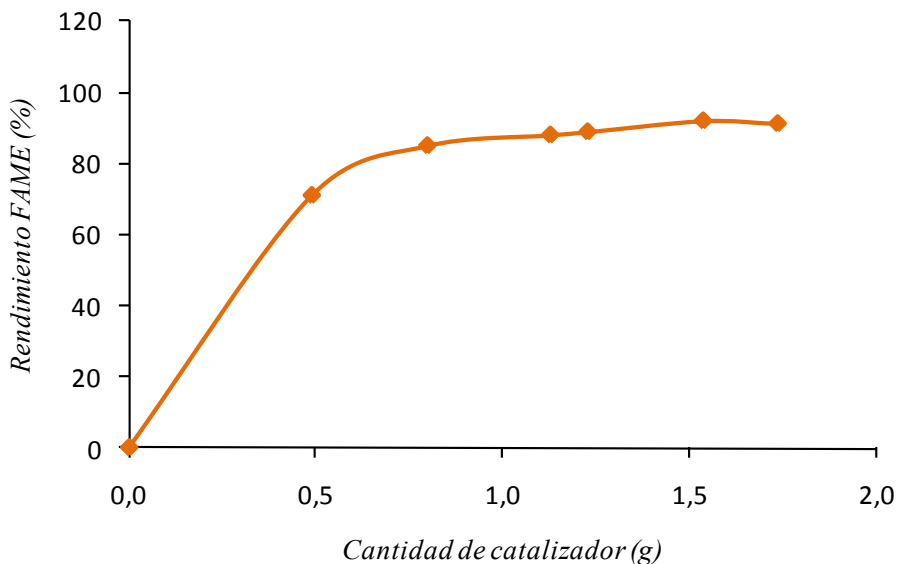


Figura 2.15 Optimización de la cantidad de catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 25°C, etanol (20%)

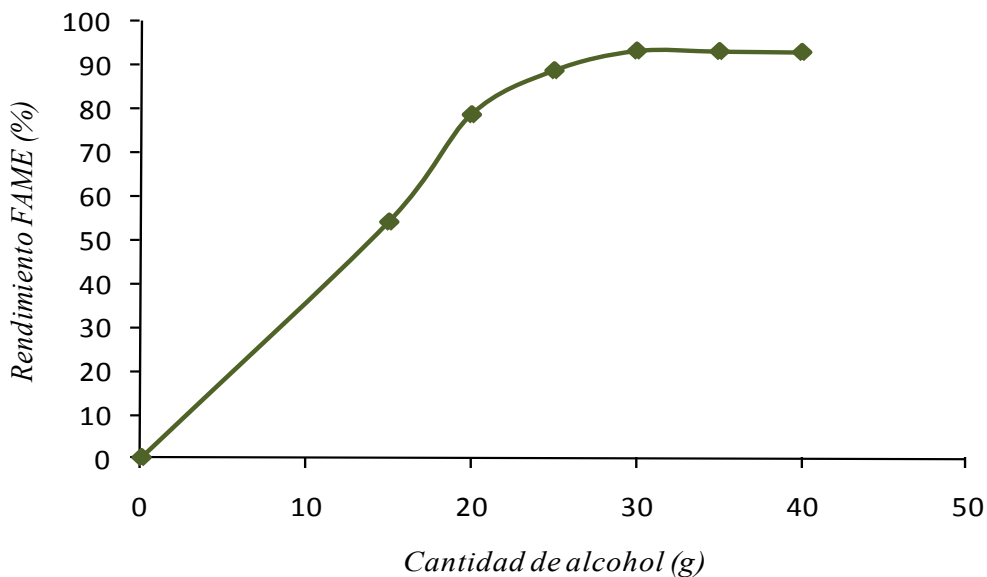


Figura 2.16 Optimización de la cantidad de etanol en la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos, temperatura de reacción 25 °C, KOH (1,6%)

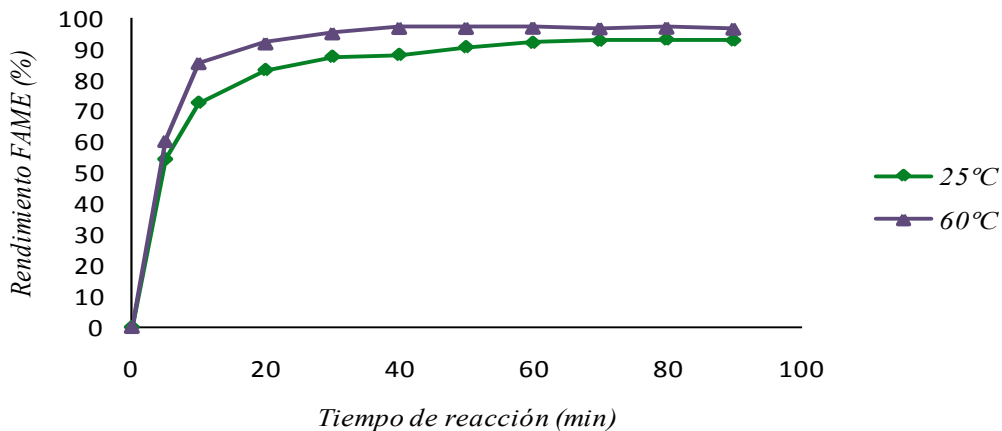


Figura 2.17 Cinética de la reacción de transesterificación de aceite de girasol durante 90 minutos a 25 °C, etanol (20%), KOH (1,6%) y 60 °C, etanol (20%), KOH (1,5%)

Los valores de temperatura a tener en cuenta durante la transesterificación están limitados en condiciones normales de reacción por la temperatura de ebullición del alcohol empleado. Esto se soluciona con la instalación de un sistema de reflujo durante la reacción, de manera que se reincorpore el alcohol evaporado, o con la utilización de reactores presurizados.

2.4 Conclusiones

Durante la reacción de transesterificación con aceite de orujo, el uso de KOH y metanol arroja mejores conversiones que si se emplea metóxido potásico y metanol.

En la reacción de transesterificación del aceite de girasol, con etanol y KOH, que se lleva a cabo a temperatura ambiente, se necesita incrementar la cantidad de catalizador para lograr una conversión máxima inferior a la conseguida con calentamiento a 60 °C y a la exigida por la normativa EN 14214, requiriendo además de un mayor tiempo de reacción. Con esto se ratifica el efecto positivo del calentamiento sobre la conversión de los triglicéridos en ésteres etílicos.

Tras los estudios realizados se podría recomendar el uso para su transformación en biodiésel del aceite de oliva con alto contenido en benzopirenos y el aceite de girasol obtenido a partir de la variedad de Cuba CIAP JE 94. Se propone el empleo de ambos biocombustibles en forma de mezclas con gasoil, ya que en el caso del biodiésel de orujo no se cumplieron del todo los requerimientos de la normativa EN 14214 y el de aceite de girasol no fue sometido a la determinación de algunos de ellos. Se hace necesario además, estudiar el comportamiento de estos biocombustibles en motores de combustión interna alternativos, con vistas a determinar su influencia sobre los principales parámetros de rendimiento de estos, así como las emisiones contaminantes, ambos de manera comparativa con el combustible tradicional.

2.5 Bibliografía

1. Atabani, A. E. *et al.*, *Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **18**(0): p. 211-245.
2. Pinzi, S. *et al.*, *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 2325-2341.
3. Dorado, M.P. *et al.*, *An alkali-catalized transesterification process for high free fatty acid feedstocks*. Transactions of ASAE, 2002. **45**(3): p. 525-529.
4. Al-Hamamre, Zayed y Jehad Yamin, *Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production*. Energy Conversion and Management, 2014. **79**(0): p. 246-254.
5. César, Aldara da Silva y Mário Otávio Batalha, *Brazilian biodiesel: The case of the palm's social projects*. Energy Policy, 2013. **56**(0): p. 165-174.
6. da Silva César, Aldara y Mário Otávio Batalha, *Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality*. Energy Policy, 2010. **38**(8): p. 4031-4039.
7. Pinzi, S. *et al.*, *The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 2325-2341.
8. Sotolongo, J. A., *Posibilidades del biodiésel. Guantánamo, Cuba, CATEDES, Cuba Guantánamo, CATEDES, Editor. 2002.*
9. Martín, Carlos *et al.*, *Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba*. Biomass and Bioenergy, 2010. **34**(4): p. 533-538.
10. Sackton, W. *et al.*, *Potencialidades de las condiciones edefoclimáticas de Cuba para el cultivo del girasol. Comunicación personal. 1995.*
11. Gadea, M., *El girasol, planta industrial y forrajera*, in *Publicaciones del Ministerio de la Agricultura, Manuales Técnicos*. 1986: Madrid. p. 154.

12. López, Díaz. I, *Biodiesel, una alternativa energética para el sector agrícola en Cuba*, in *FORUM DE CIENCIA Y TÉCNICA*. 2004: Cuba.
13. López, Díaz. I y Moya. I Herrera, *Biodiesel, una alternativa energética para el sector agrícola en Cuba*. Conferencia Internacional Ingeniería Mecánica, 2006.
14. Dorado, M.P. *et al.*, *Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil*. *Energy & Fuels*, 2004. **18**(5): p. 1457-1462.
15. Likozar, Blaž y Janez Levec, *Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition*. *Applied Energy*, 2014. **123**(0): p. 108-120.
16. Hassan, Saeikh Z. y Madhu Vinjamur, *Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: A Taguchi approach*. *Chemical Engineering Science*, 2014. **110**(0): p. 94-104.
17. Pasqualino, J., *Cynara cardunculus as an alternative crop for biodiesel production*, in *Department of Chemical Engineering*. 2006, Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain. p. 226.
18. Sáez-Bastante, J. *et al.*, *Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel*. *Fuel*, 2014. **125**(0): p. 183-191.
19. Sáez-Bastante, J. *et al.*, *Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating*. *Fuel*, 2014. **131**(0): p. 6-16.
20. Goulart, Lorena Athie *et al.*, *Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel*. *Fuel*, 2014. **115**(0): p. 126-131.
21. Fedosov, Sergey N., Natalia A. Fernandes, y Mohd Y. Firdaus, *Analysis of oil-biodiesel samples by high performance liquid chromatography using the normal phase column of new generation and the evaporative light scattering detector*. *Journal of Chromatography A*, 2014. **1326**(0): p. 56-62.

22. Shang, Neng-Chou *et al.*, *Characterization of fatty acid methyl esters in biodiesel using high-performance liquid chromatography*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012. **43**(3): p. 354-359.
23. Karmee, S.K. *et al.*, *Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from Pongamia oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2004. **81**: p. 425-430.
24. Casas, Abraham *et al.*, *Rapid quantitative determination by ¹³C NMR of the composition of acetylgllycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis*. Fuel, 2012. **92**(1): p. 180-186.
25. Pinzi, Sara *et al.*, *Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production*. Fuel, 2012. **92**(1): p. 354-359.
26. Zhang, Wei-Bo, *Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(8): p. 6048-6058.
27. Vicente, G. *et al.*, *Kinetics of sunflower oil methanolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**: p. 5447-5454.
28. Komers, L. *et al.*, *Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production*. European Journal of Lipid Science Technology, 2002. **104**: p. 728-737.
29. Darnoko, D. y M. Chervan, *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2000. **77**: p. 1263-1267.
30. Colucci, J.A., E.E. Borrero, y F. Alape, *Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2005. **82**: p. 525-530.
31. Pinzi, Sara., *Response surface modeling to predict biodiesel yield in a multi-feedstock biodiesel production plant*. Bioresource Technology, 2010. **101**(24): p. 9587-93.
32. Dorado, M.P. *et al.*, *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production*. Energy & Fuels, 2004. **18**(1): p. 77-83.

CAPÍTULO 3

**“ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PRESTACIONES
DE UN MOTOR DIÉSEL DURANTE SU
FUNCIONAMIENTO A PLENA CARGA CON
BIODIÉSEL DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL,
GASOIL Y MEZCLAS DE AMBOS COMBUSTIBLES”**

CAPÍTULO 3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PRESTACIONES DE UN MOTOR DIÉSEL DURANTE SU FUNCIONAMIENTO A PLENA CARGA CON BIODIÉSEL DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL, GASOIL Y MEZCLAS DE AMBOS COMBUSTIBLES

3.1 Introducción

Una vez obtenido el biodiésel se hace necesario estudiar el comportamiento de los motores de combustión interna alternativos (encendido por compresión) con su empleo, lo cual constituye su finalidad; por tal motivo resulta importante conocer cómo afecta el empleo de este combustible a los principales parámetros de funcionamiento del motor como es el caso de la potencia y consumo específico de combustible.

Los resultados publicados son diversos y estos cambian en función de la procedencia del biodiésel, las dosificaciones de mezclas empleadas y las condiciones experimentales tenidas en cuenta durante los ensayos en el motor.

De forma general, cuando el motor diésel está alimentado con biodiésel, los resultados son alentadores. De hecho, el uso de sus mezclas con gasoil está muy extendido, reportándose un ligero aumento de la potencia y una reducción del consumo específico de combustible (*BSFC*) cuando las mezclas contienen hasta un 20% de biodiésel[1, 2].

Cuando las mezclas contienen gasoil y más del 20% de biodiésel, el comportamiento de la potencia del motor es inversamente proporcional a la cantidad de biodiésel en la mezcla. Así, el *BSFC* se incrementa con la adición de biodiésel al gasoil, llegando a alcanzar hasta un 10% cuando el motor se alimenta con mezclas que contienen entre un 20% y un 50% de biodiésel[2, 3]. Esta tendencia se ratifica en los resultados reportados por otros autores [4-8].

Como se ha podido observar, los resultados derivados de las investigaciones antes mencionadas y muchas más, dependen de las condiciones de experimentación tenidas en cuenta en cada uno de los ensayos; específicamente, de las características del motor y procedimiento de evaluación, además de las propiedades y naturaleza del biodiésel y de las diferentes dosificaciones de mezclas con gasoil empleadas. Ésta es la razón fundamental por la cual cada nuevo biodiésel obtenido debe ser evaluado en el motor, independientemente de que las condiciones experimentales dadas para este proceso sean o no similares a las descritas por otros autores. Esto ha generado un amplio trabajo científico en torno a esta temática. El presente capítulo intenta contribuir en este sentido, al estudiar de forma comparativa el efecto sobre las prestaciones de un motor de encendido por compresión durante su funcionamiento con gasoil, éster metílico de aceite de orujo y éster etílico de girasol (B100) y mezclas biodiésel/gasoil en las proporciones 20/80 (B20), 50/50 (B50) y 80/20 (B80).

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Obtención de los combustibles

Para la obtención del éster metílico de aceite de orujo y el éster etílico de aceite de girasol se tuvo en cuenta las cantidades de alcohol y catalizador utilizadas en los estudios de cinética desarrollados en el Capítulo 2 para los referidos aceites, así como el tiempo y temperatura de reacción. Específicamente, se emplearon 1,1% y 1,25% de KOH para el aceite de orujo y girasol respectivamente, manteniendo para ambos una temperatura de reacción de 60 °C durante 60 minutos y una relación molar 6:1 (alcohol: aceite).

Se utilizó un reactor cilíndrico de acero inoxidable (Figura 3.1) con cierre hermético, de 125 l de capacidad, dotado de dos resistencias eléctricas en su parte inferior y un termostato que permiten mantener la temperatura de reacción. Además, incluye un mecanismo de agitación mecánica que recibe el movimiento desde un motor eléctrico de 50 W, el cual conjuntamente con los demás dispositivos puede ser accionado desde el panel de mando frontal.

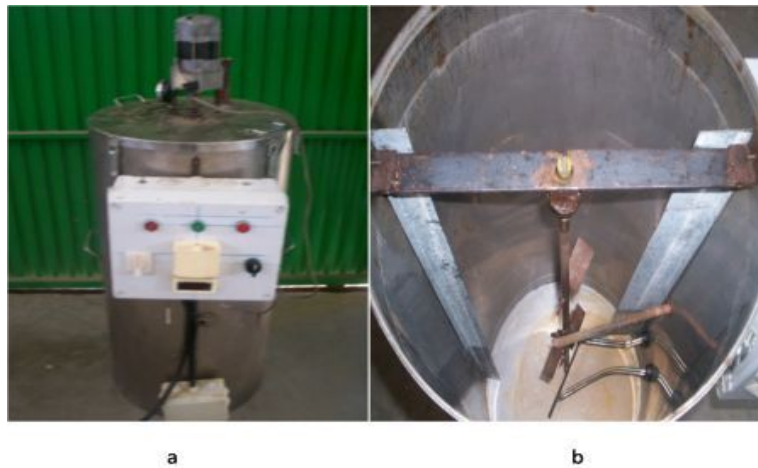


Figura 3.1 Vista exterior (a) e interior (b) del reactor

Inicialmente se filtró el aceite para la eliminar las posibles impurezas contenidas en el mismo y se pesó la cantidad a emplear (50 kg), éste se introdujo en el reactor accionando el mecanismo de agitación y las resistencias eléctricas (regulando el termostato a 60 °C; una vez alcanzada esta temperatura se añadió la disolución alcohol-catalizador, la cual se realizó manualmente y se mantuvieron estas condiciones de reacción hasta transcurrir el tiempo correspondiente calculado para cada uno de los aceites (Capítulo 2). El producto final fue depositado en recipientes de decantación durante 12 horas hasta alcanzar la separación total del biodiésel y la glicerina. Una vez efectuada la separación se extrajo la fase superior, que era el biocombustible, aún con impurezas y se lavó con agua destilada mediante una agitación lenta para evitar la formación de jabones. Posteriormente se dejó en reposo y una vez separadas las fases de biocombustible (superior) y agua más jabones (inferior), se extrajo el biodiésel y se secó con la ayuda de calentamiento durante 2 horas a 100 °C en el propio reactor, pero sin la tapa y con la ayuda de agitación manual. Una vez enfriado hasta temperatura ambiente éste quedó listo para ser usado en el motor.

3.2.2 Caracterización de los combustibles

Los combustibles obtenidos fueron caracterizados a partir de la determinación de sus principales propiedades físico-químicas, dada la importancia que representan éstas en el

comportamiento del motor durante los ensayos correspondientes al presente capítulo y posteriores etapas del presente trabajo. Las mismas se detallan a continuación.

3.2.2.1 *Contenido de ésteres de los correspondientes alcoholes*

El contenido de ésteres metílicos de las muestras de ambos combustibles se determinó por cromatografía de gases, utilizando el equipamiento y metodología descritos en el apartado 2.2.4.

3.2.2.2 *Densidad*

La densidad de los combustibles se determinó con un densímetro calibrado, el cual se introdujo en una probeta con la muestra previamente estabilizada a una temperatura de 15°C, según lo establecido por la norma [9].

Los principales factores que pueden afectar a la densidad del biodiésel pueden ser su composición química (longitud de cadena y dobles enlaces) y la presencia de contaminantes, como restos del alcohol utilizado durante la reacción. El valor de la densidad tiende a incrementarse con el número de dobles enlaces y a disminuir con la longitud de las cadenas y la presencia de alcohol [10].

3.2.2.3 *Viscosidad*

La normativa EN ISO 3104 fue empleada para la determinación de la viscosidad, utilizando un viscosímetro Ostwald calibrado [11]. El procedimiento consistió en emplear un baño a 40 °C, donde se introdujo el viscosímetro y a su vez en éste una muestra de biodiésel. Transcurridos 15 minutos, el combustible ya había alcanzado la temperatura del baño y se succionó a través del capilar hasta la zona indicada en el viscosímetro, dejándolo entonces a presión atmosférica y midiendo el tiempo que transcurrió cuando el biodiésel pasó entre la marca superior e inferior. La viscosidad cinemática es calculada como el producto del valor de tiempo y la constante del viscosímetro. La viscosidad dinámica se determina como el producto de ésta (viscosidad cinemática) y la densidad de la muestra de combustible, también medida a 40 °C.

El incremento de la viscosidad en el biodiésel, originado fundamentalmente por la presencia de compuestos pesados como la glicerina en el combustible, favorece la formación de depósitos en el motor y dificulta la correcta atomización del combustible durante la inyección. Éstas son las razones fundamentales que dan origen a la reacción de transesterificación, como solución a los problemas presentados con el uso directo de aceites vegetales.

Además, el incremento de esta propiedad del combustible trae consigo un aumento de la presión y volumen de combustible inyectado, especialmente cuando el motor funciona a baja temperatura [12].

Por la relación directa entre la presencia de glicerina y la viscosidad del biodiésel, la medición de esta última puede indicar cualitativamente el grado de conversión que se alcanza durante la reacción y constituye un indicador a tener en cuenta durante los estudios preliminares de cinética de la reacción, previos al uso más riguroso de la cromatografía de gases.

3.2.2.4 Punto de inflamación

El punto de inflamación fue medido según la normativa EN ISO 2719 en un equipo Setaflash 33000-0 de copa cerrada (Figura 3.2) [13]. Este parámetro indica la menor temperatura a la cual comienzan a emerger vapores del combustible formando una mezcla inflamable con el aire.

Este equipo presenta una copa metálica donde se insertó la muestra de biodiésel y fue calentada gradualmente en intervalos regulares de temperatura mientras una pequeña llama se dirigía al interior de la misma sin tener contacto directo con la muestra. Una vez comenzó a evaporarse el combustible, éste se inflamó, registrando el equipo esta temperatura como punto de inflamación, también conocido como *flash point*. El punto de inflamación del combustible constituye un elemento importante a tener en cuenta durante su transporte y almacenamiento y constituye una notoria ventaja del biodiésel sobre el gasoil. Durante la determinación de esta propiedad debe tenerse en cuenta si los valores son relativamente bajos, que puede ser debido a la presencia de restos de alcohol proveniente de la transesterificación.



Figura 3.2 Equipamiento utilizado en la determinación del punto de inflamación del biodiésel de orujo y girasol

3.2.2.5 *Corrosión en lámina de cobre*

Esta propiedad permite conocer la medida en que el combustible ensayado puede ocasionar corrosión sobre las partes metálicas del motor que contienen cobre, zinc y bronce. Este parámetro se determinó según la normativa EN ISO 2160, según la cual una lámina de cobre debe ser sumergida en el combustible durante tres horas, a una temperatura de 50 °C; transcurrido este tiempo, la lámina de cobre se lava con agua destilada. Su coloración posterior define el grado de oxidación al ser comparada visualmente con coloraciones estándar emitidas por la normativa, con diferentes niveles de corrosión [14].

3.2.2.6 *Estabilidad a la oxidación*

La estabilidad a la oxidación constituye una importante propiedad que deben cumplir los combustibles, ya que identifica la resistencia del mismo a sufrir transformaciones químicas durante largos periodos de almacenamiento.

El contacto directo con el aire es el factor predominante que ocasiona la oxidación del combustible y ésta a su vez origina un incremento de la acidez y la viscosidad del biodiésel[10]. Knothe y colaboradores refieren que la presencia de dobles enlaces en el

combustible puede ser una causa fundamental que incide en la autoxidación del mismo [15].

La estabilidad a la oxidación de las muestras de biodiésel fue medida tomando en consideración la normativa con la ayuda de un aparato Rancimat (Figura 3.3) el cual permite acelerar las condiciones de oxidación del combustible al circular un flujo de aire a 110 °C a través del compartimento donde está situada la muestra de combustible. Luego, los vapores oxidados son trasladados por el aire hasta un depósito de agua en el cual se mide el tiempo (horas) que transcurre hasta que se incremente la conductividad de este líquido[16].

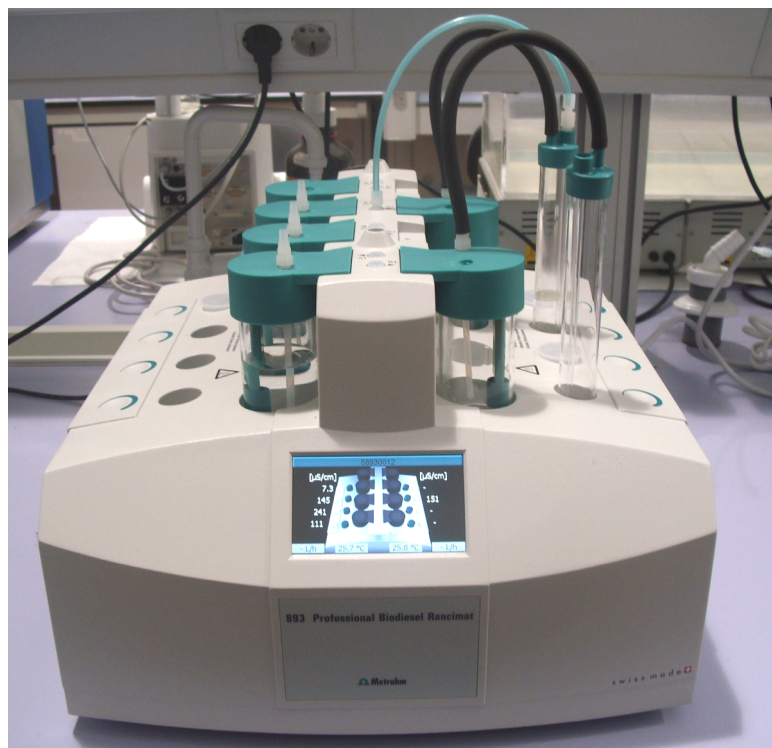


Figura 3.3 Equipo empleado para la medición de la estabilidad a la oxidación del biodiésel de orujo y girasol

3.2.2.7 Poder calorífico

Para la determinación del poder calorífico superior (PCS) se empleó la normativa ASTM D240 [17] con una bomba calorimétrica IKA-C200, la cual se muestra en la Figura 3.4.

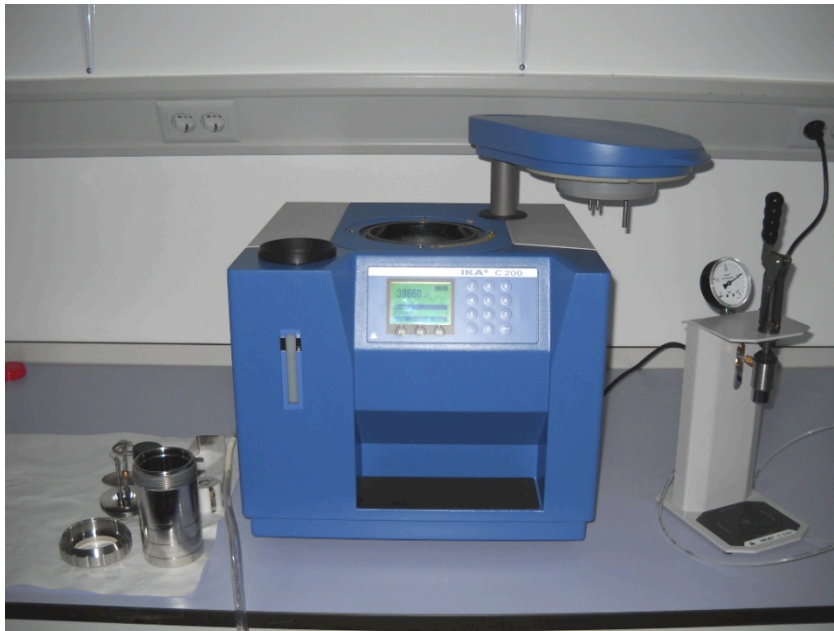


Figura 3.4 Bomba calorimétrica IKA, modelo C200, empleada para determinar el poder calorífico superior del biodiésel de aceite de girasol y orujo

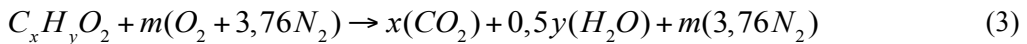
El poder calorífico inferior (PCI) se calculó teniendo en cuenta que la diferencia entre éste y el PCS, consiste en que este último incluye el calor de vaporización del agua ($C_{v_{agua}}$), según se muestra en la expresión 1.

$$PCI = PCS - C_{v_{H_2O}} \quad (1)$$

Y el calor de vaporización del agua (expresión 2) a su vez se calculó tomando en consideración el calor estándar de vaporización del agua en kJ/kg, la masa de biodiésel en kg ($m_{C_xH_yO_2}$) y la masa de agua producida durante la combustión (m_{H_2O}), en (kg).

$$C_{v_{H_2O}} = c_v m_{H_2O} / m_{C_xH_yO_2} \quad (2)$$

La masa de agua producida durante la combustión fue determinada teniendo en cuenta la ecuación química de combustión para cada uno de los tipos de biodiésel, para los cuales su fórmula química fue estimada según la composición de los ésteres obtenida por cromatografía de gases (Capítulo 2). La formulación matemática de la cantidad de agua producida durante la combustión se puede apreciar en la expresión 3.



Donde la pareja de valores (x,y) representan el número de átomos de carbono e hidrógeno que, respectivamente, están presentes en el biodiésel y m resulta ser la cantidad estequiométrica de oxígeno necesaria en la reacción.

El descenso de temperatura que experimenta una mezcla de combustible por efecto de la vaporización es aproximadamente de 20 °C. Un elevado calor de vaporización dificulta el arranque y la marcha en frío, mientras que en caliente mejora el rendimiento volumétrico [18].

En las diferentes aplicaciones de los motores de combustión interna, debido a la elevada temperatura con que se expulsan los gases residuales de la combustión, toma especial interés tener sólo en cuenta el poder calorífico inferior, ya que bajo estas condiciones no se propicia la condensación del vapor de agua que los acompaña.

3.2.3 Equipamiento para el ensayo en motores

3.2.3.1 *Motor de combustión interna alternativo de encendido por compresión*

Los ensayos en banco de pruebas fueron realizados en las instalaciones de laboratorio del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Área de Máquinas y Motores Térmicos, Universidad de Córdoba, España. Para llevar a cabo los ensayos se utilizó un motor diésel agrícola Perkins modelo AD 3-152 (Figura 3.5).



Figura 3.5 Motor Perkins modelo AD 3-152

Sus principales características se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Principales características técnicas del motor Perkins modelo AD 3-152

Potencia máxima	34 kW a 2250 rpm
Número de cilindros	3 en línea dispuestos en vertical
Ciclo	4T
Sistema de refrigeración	Por agua (temperatura: 75-85 °C)
Sistema de inyección	Directa
Lubricación	Por aceite
Diámetro del pistón (mm)	91,44
Carrera (mm)	127
Cilindrada (cm ³)	2500
Relación de compresión	18,5:1
Orden de encendido:	1, 2, 3
Bomba de inyección	DPA – CAV. Sincronización: 24° APMS
Máxima velocidad angular del eje motor sin carga (rpm)	2390
Máximo par motor	16,6 kgm a 1300 rpm
Mínima velocidad angular del eje motor (rpm)	600

3.2.3.2 Dinamómetro (freno)

El banco de pruebas empleado está provisto de un dinamómetro eléctrico Froment modelo XT200 con una potencia máxima de $136 \text{ kW} \pm 1,44 \text{ kW}$ de precisión al 100% de la velocidad del motor[19]. En el mismo se transforma la potencia mecánica en eléctrica mediante un alternador y el calor generado se disipa con la ayuda de un ventilador (sistema de refrigeración). De ese modo, durante el funcionamiento del motor se puede aumentar el estado de carga del mismo a partir de la incorporación de resistencias eléctricas, lo cual se logra desde el dispositivo de mando manual, que a su vez registra de manera instantánea la potencia y la velocidad de rotación del eje del motor. Entre el motor empleado y el dinamómetro fue necesario intercalar un reductor con la ayuda de acoplamientos de junta cardan (relación de transmisión 4:1), con vista a disminuir la velocidad de rotación a la entrada del freno y que ambos funcionasen a igual velocidad, ya que el mismo está concebido para funcionar desde el árbol toma de fuerza de tractores agrícolas, los cuales giran a velocidades inferiores y transmiten grandes pares a aquellas máquinas agrícolas o implementos que lo requieran. El conjunto motor, reductor, transmisiones cardánicas y dinamómetro se puede observar en la Figura 3.6.

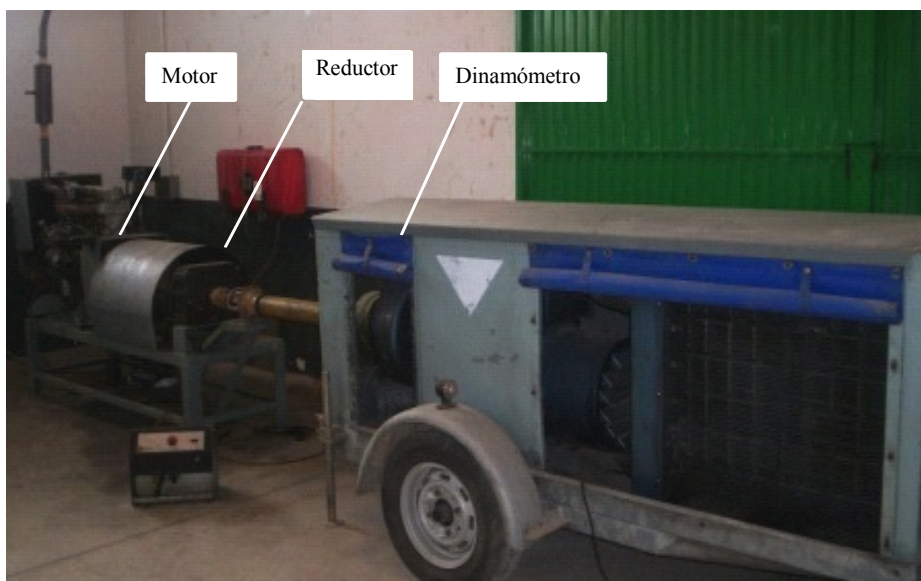


Figura 3.6 Banco de ensayo empleado

3.2.3.3 Medidor de consumo de combustible (flujómetro)

Para medir el consumo de combustible se utilizó un flujómetro Froment FM502, previamente calibrado, que se instaló entre la bomba de alimentación y el depósito de combustible. De esta manera se logró medir directamente el consumo horario de combustible, el cual quedó reflejado para cada una de las mediciones en su salida digital (LCD). Éste se presenta en la Figura 3.7 y sus principales características técnicas son las siguientes:

- Capacidad: de 1 a 50 l/h.
- Precisión: dentro del 1% de la capacidad máxima ± 1 dígito.
- Temperatura de operación: 0 °C – 60 °C.
- Suministro de energía: batería 9V DC PP9 montada internamente.
- Indicación: display de 3 dígitos de cristal líquido, de 0,008 m de altura.
- Interruptor con 5 posibles posiciones (Off, l/h, Gal/h, g/kWh, lb/hph).



Figura 3.7 Medidor de consumo de combustible

Las condiciones experimentales descritas en el presente apartado se corresponden con las empleadas en investigaciones anteriores y serán las empleadas durante los ensayos experimentales correspondientes a los demás capítulos recogidos en el presente trabajo [20-22].

3.2.4 Metodología empleada para la determinación de las prestaciones del motor con los diferentes combustibles.

Con vistas a estudiar el comportamiento del motor durante su funcionamiento con B20 y B100 de los correspondientes aceites de girasol y de orujo así como con gasoil, se obtuvo la curva característica correspondiente a plena carga, también conocida como característica exterior de velocidad. En ésta las condiciones de funcionamiento del motor corresponden con la alimentación máxima de combustible, la cual se logra al abrir totalmente la cremallera de la bomba de inyección. En concreto, se estudió el comportamiento de las curvas de variación de potencia (N) y consumo específico de combustible ($BSFC$), en relación a la velocidad de giro del cigüeñal (n), para cada uno de los combustibles ensayados.

Previamente al ensayo se revisaron los niveles de líquidos del motor (lubricante, refrigerante). A continuación, éste se puso en marcha hasta alcanzar su temperatura de trabajo (aproximadamente 80 °C). Y a partir de este momento se procedió a llevar la cremallera de la bomba de alimentación hasta su posición de máxima dosificación del combustible, alcanzando el motor entonces su velocidad máxima regulada en vacío. Una vez en este estado de funcionamiento se comenzó a aplicar carga al motor incrementando de forma gradual las cargas resistivas al generador, midiendo el consumo horario de combustible (c_h , en l/h) con el flujómetro descrito en el apartado 3.2.3.3 y tomando lecturas de la potencia y velocidad de giro en el mando manual del dinamómetro según se observa en la Figura 3.8.

De este modo, cada valor de carga representó un punto de la curva para el cual quedaron registrados los valores de potencia, velocidad de giro y consumo horario. Antes de realizar estas mediciones se dejó transcurrir un tiempo (aproximadamente 15 minutos) durante el cual el motor se mostró estable ante las variables estudiadas. Se realizaron tantos puntos como fue necesario desde la velocidad máxima regulada en vacío hasta la velocidad mínima de trabajo a plena carga del motor.



Figura 3.8 Dispositivo de mando manual del dinamómetro Froment modelo XT200

El consumo específico de combustible, en g/kWh, se obtuvo a partir del cociente entre el consumo horario, en l/h, y la potencia desarrollada, en kW, indicando los gramos de combustible quemados por el motor para conseguir un 1 kWh de trabajo. Con los valores de potencia y consumo específico de combustible correspondientes a los diferentes valores de velocidad de giro, se construyeron las curvas características comparativas.

Los parámetros estudiados en el motor están condicionados a los parámetros ambientales (temperatura, presión ambiental, humedad relativa) existentes durante su funcionamiento. Es por ello que para comparar diferentes motores, así como diversos ensayos efectuados a motores similares pero bajo distintas condiciones atmosféricas, es necesario corregir los resultados obtenidos en banco de prueba a condiciones estándar. De este modo se garantiza la veracidad de los resultados obtenidos en diferentes países del planeta, o simplemente bajo diversas condiciones de temperatura ambiental, presión atmosférica y humedad relativa.

Por este motivo, durante la realización de los ensayos se tuvo en cuenta la medición de los parámetros ambientales (presión, temperatura y humedad), los cuales fueron suministrados por el Centro Meteorológico del Aeropuerto de Córdoba. Para la corrección de la potencia medida a condiciones estándar, se tuvo en cuenta el factor de corrección (c), según la expresión 4, en la cual T_{amb} (K) y P (mm de Hg), son la temperatura y la presión atmosféricas medidas durante el ensayo [18].

$$c = \frac{760}{P} \sqrt{\frac{T_{amb}}{288,5}} \quad (4)$$

3.3 Análisis de los resultados

3.3.1 Determinación de las propiedades de los combustibles

Las principales propiedades del biodiésel de aceite de orujo y girasol (obtenidas a partir de tres réplicas para cada caso) se muestran junto a los estándares establecidos por la normativa europea EN 14214 (para el biodiésel) y EN 590 (para el gasoil), en la Tabla 5. En la misma se puede apreciar que los valores de las diferentes propiedades de ambos combustibles cumplen con la normativa europea vigente para biodiésel (EN14214), con lo cual estos cumplen con el estándar de calidad requerido para su empleo en motores de compresión, según las propiedades estudiadas.

Tabla 3.2. Principales propiedades de los combustibles obtenidos

Propiedades	U/M	Estándar europeo del gasoil EN 590	Estándar europeo del biodiésel EN14214	Biodiésel de aceite de orujo	Biodiésel de aceite de girasol
Contenido en ésteres	% (w/w)	-	>96,5	97,10	97,08
Densidad (15 °C)	kg/m ³	820-845	860-900	876	875
Viscosidad cinemática (40 °C)	mm ² /s	2,00-4,50	3,50-5,00	4,53	4,61
Punto de inflamación	°C	>55	>120	138	182
Corrosión lámina de cobre	-	1	1	1a	1a
Estabilidad a la oxidación (110 °C)	h	-	>6,00	15,5	16,25
Poder calorífico inferior	J/g	43567 (*)	-	37597	35477

(U/M) Unidad de medida.

3.3.2 Evaluación de los combustibles en banco de ensayos

De acuerdo con las Figuras 3.9 y 3.10, las cuales describen el comportamiento de la potencia del motor cuando éste es alimentado con gasoil, mezclas biodiésel (de orujo y

girasol)/gasoil (B20, B50 yB80) y biodiésel de orujo y girasol, se puede observar que este parámetro disminuye ligeramente al incrementarse la cantidad de biodiésel en la mezcla, tanto para el orujo como el girasol, los menores valores de potencia se experimentan durante el funcionamiento del motor con B100.

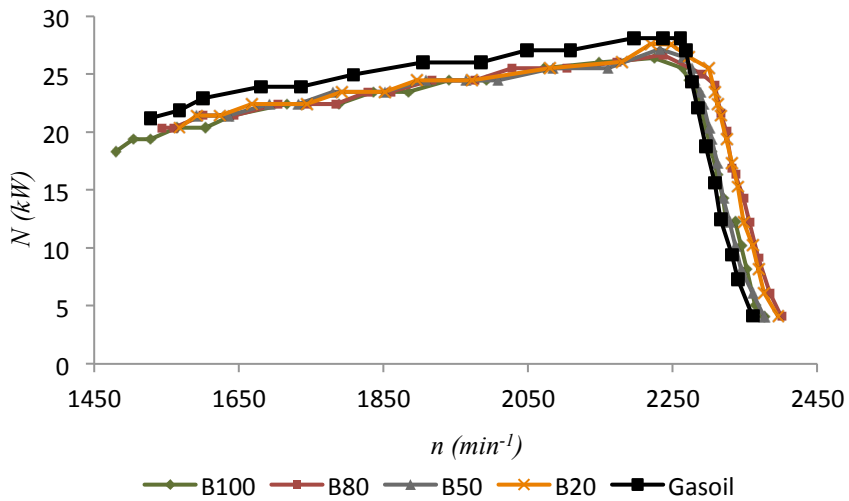


Figura 3.9 Comportamiento de la potencia del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

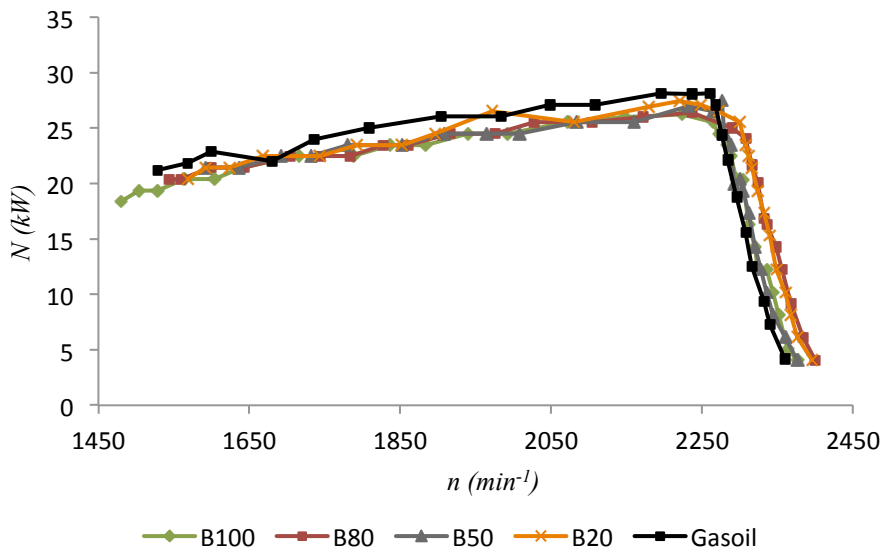


Figura 3.10 Comportamiento de la potencia del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

Esta disminución de potencia experimentada con el empleo del biodiésel y sus mezclas se debe fundamentalmente a su menor poder calorífico respecto al gasoil [19], lo cual se traduce en un menor calor generado durante la combustión y por consiguiente en menor trabajo mecánico desarrollado por el motor. Esto además, puede estar influenciado por la mayor viscosidad del biodiésel ya que esta propiedad física incide directamente en el proceso de formación de la mezcla aire-combustible y la atomización del mismo en el interior de la cámara de combustión, si se tiene en cuenta que los criterios de diseño y construcción de estos sistemas de alimentación, han sido concebidos según las características físico-químicas del gasoil.

Durante el funcionamiento del motor, se verifica una pérdida de potencia máxima de 6%; 4,8%; 3,13% y 1,63% respecto al gasoil cuando se alimenta el motor con B100, B80, B50 y B20 de orujo respectivamente y en el mismo orden un 7%; 6%; 4,5% y 2,4% para el caso del girasol. Como se puede apreciar existe una mayor pérdida de potencia respecto al gasoil cuando el motor funciona con biodiésel de girasol y sus diferentes mezclas ensayadas, lo cual se debe fundamentalmente a su menor poder calorífico respecto al biodiésel de orujo (5,6%), según se aprecia en la Tabla 3.2.

Otro parámetro estudiado fue el consumo de combustible, el cual presenta un comportamiento opuesto al seguido por la potencia, al incrementarse a medida que mayor cantidad de biodiésel ingresa a la cámara de combustión, según se observa en las figuras 3.11 y 3.12. Este comportamiento también guarda relación con la menor energía contenida en el biodiésel, además de su mayor densidad, lo que provoca para un mismo flujo volumétrico de combustible respecto al gasoil, una mayor dosificación másica de biodiésel durante la operación del motor a una misma velocidad de rotación del cigüeñal.

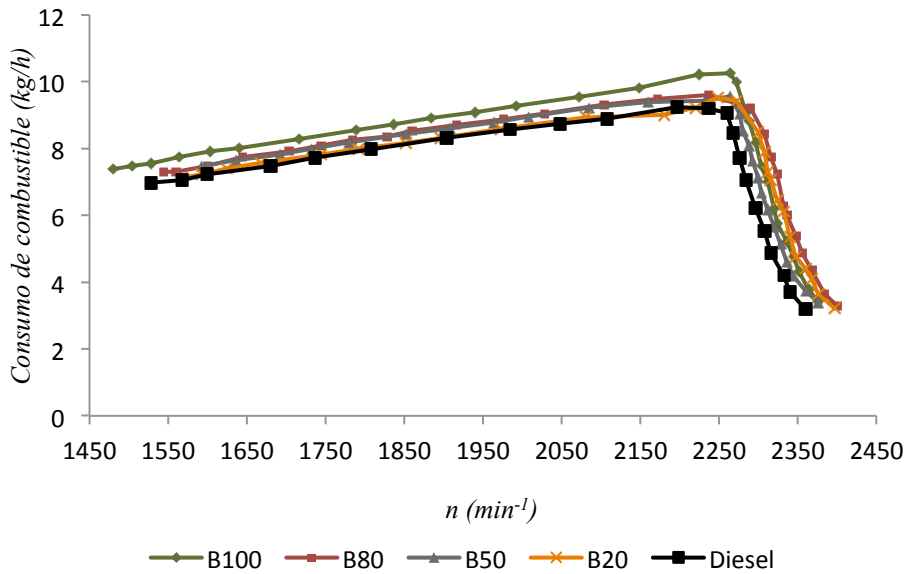


Figura 3.11 Comportamiento del consumo horario de combustible del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

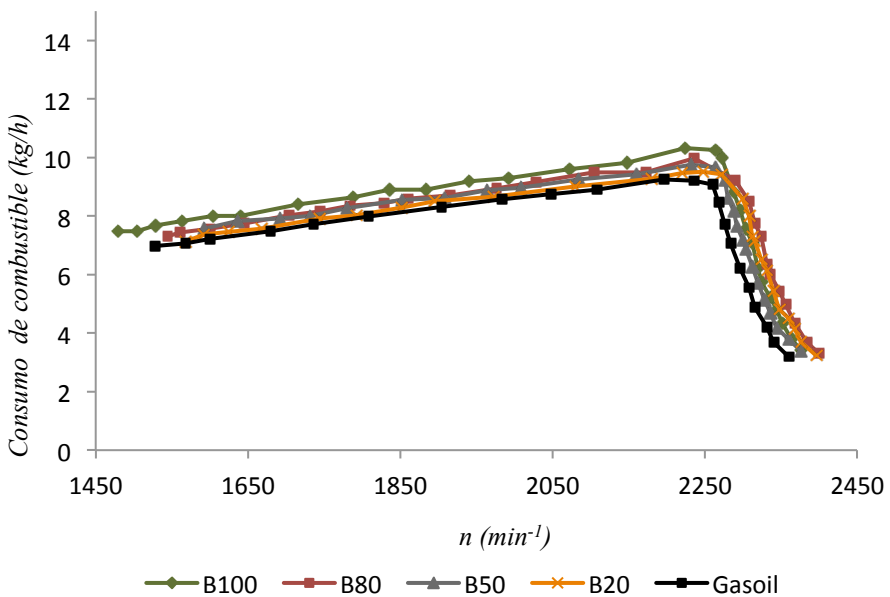
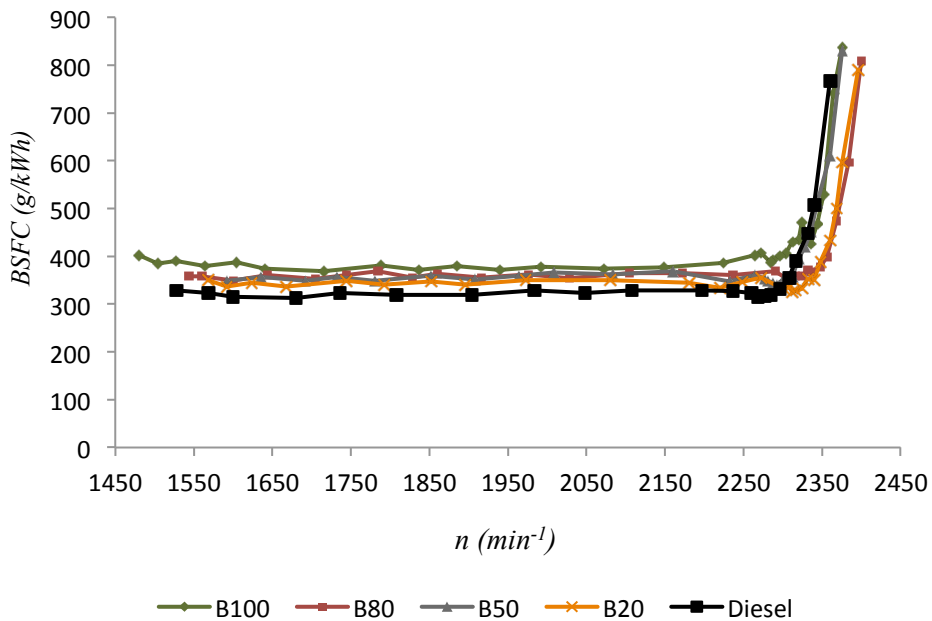


Figura 3.12 Comportamiento del consumo horario de combustible del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

El consumo de combustible correspondiente a la velocidad de giro del cigüeñal a la cual se alcanza la potencia máxima se incrementó respecto al gasoil en un 9,89%, 4,26%; 2,5%, y 1,63% cuando se emplea B100, B80, B50 y B20 de aceite de orujo y en un 10,85%; 7,6%; 5,5% y 2,7% para los correspondientes combustibles derivados de aceite de girasol. El comportamiento del *BSFC* correspondientes a los dos biodiesel evaluados se presenta de manera comparativa con el gasoil en las Figuras 3.13 y 3.14.

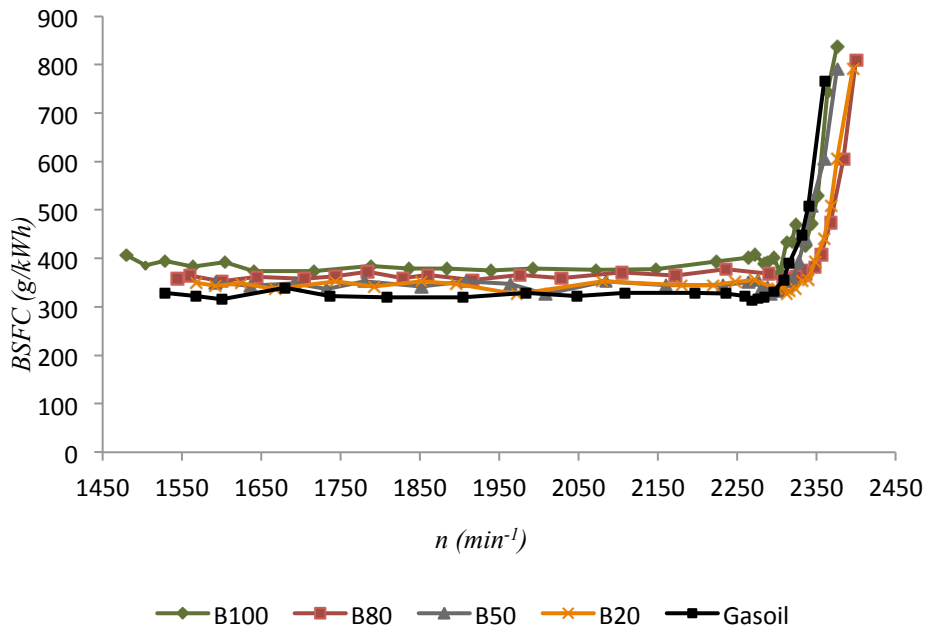


3.13 Comportamiento del *BSFC* del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

En el caso del *BSFC* correspondiente a la velocidad de giro del cigüeñal a la cual se alcanza la potencia máxima se constató un incremento respecto al gasoil en un 15%, 10%; 5,7%, y 2,1% cuando se emplea B100, B80, B50 y B20 de aceite de orujo y en un 16%; 13,3%; 10% y 5,1% para los correspondientes combustibles derivados de aceite de girasol.

Nuevamente se corrobora la influencia que presenta el poder calorífico del combustible, sobre los parámetros de funcionamiento del motor, al aumentar el consumo de

combustible a medida que este disminuye, o sea, al aumentar la dosificación de biodiésel en la mezcla combustible.



3.14 Comportamiento del *BSFC* del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

3.4 Conclusiones

Durante el funcionamiento del motor con los combustibles ensayados, la potencia máxima del motor disminuye ligeramente respecto al gasoil a medida que la cantidad de biodiésel en la mezcla aumenta, verificándose un incremento del consumo específico de combustible bajo estas condiciones, debido fundamentalmente al menor poder calorífico del biodiésel respecto al gasoil, con lo cual los mismos pueden ser utilizados como sustitutos del gasoil en motores de combustión interna alternativos de encendido por compresión. Para la utilización generalizada de los mismos, estos deben ser sometidos a estudios de larga duración en los motores para verificar su influencia sobre el desgaste, dilución en el aceite lubricante, emisiones contaminantes, así como posibles modificaciones en los ciclos de mantenimiento.

3.5 Bibliografía

1. Adaileh, Wail M. y Khaled S. AlQdah, *Performance of Diesel Engine Fuelled by a Biodiesel Extracted From A Waste Coking Oil*. Energy Procedia, 2012. **18**(0): p. 1317-1334.
2. Silitonga, A. S. *et al.*, *Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with Ceiba pentandra biodiesel blends*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**(0): p. 828-836.
3. Barrios, Carmen C. *et al.*, *Effects of animal fat based biodiesel on a TDI diesel engine performance, combustion characteristics and particle number and size distribution emissions*. Fuel, 2014. **117**, Part A(0): p. 618-623.
4. Shehata, Mohamed Saied, *Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel*. Fuel, 2013. **112**(0): p. 513-522.
5. Mofijur, M. *et al.*, *Comparative evaluation of performance and emission characteristics of Moringa oleifera and Palm oil based biodiesel in a diesel engine*. Industrial Crops and Products, 2014. **53**(0): p. 78-84.
6. Rahman, S. M. Ashrafur *et al.*, *Production of palm and Calophyllum inophyllum based biodiesel and investigation of blend performance and exhaust emission in an unmodified diesel engine at high idling conditions*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**(0): p. 362-367.
7. Cheng, C. H. *et al.*, *Comparison of emissions of a direct injection diesel engine operating on biodiesel with emulsified and fumigated methanol*. Fuel, 2008. **87**(10-11): p. 1870-1879.
8. Dhar, Atul y Avinash Kumar Agarwal, *Performance, emissions and combustion characteristics of Karanja biodiesel in a transportation engine*. Fuel, 2014. **119**(0): p. 70-80.
9. EN ISO 3675, *Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method*. 1998.
10. Pasqualino, Jorgelina, *Cynara cardunculus as an alternative crop for biodiesel production*, in *Department of chemical engineering*. 2006, UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI: Tarragona, Spain.

11. EN ISO 3104, *Petroleum Products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity.* 1994.
12. Grabosky, M y M. McCormick, *Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels Diesel.* Engines Progress in Energy and Combustion Science, 1998. **24**: p. 125-164.
13. EN ISO 2719, *Petroleum products and lubricants. Determination of flash point by the Pensky-Martens closed cup method.* 2002.
14. EN ISO 2160, *Petroleum products. Corrosiveness to copper. Copper strip test.* . 1998.
15. Knothe, Gerhard, Jurgen Krahl, y Jon Van Gerpen, eds. *The biodiesel handbook.* ed. AOCS. 2005: USA.
16. EN 14112, *Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).* . 2003.
17. ASTM D240, *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.* 2009.
18. Dorado, M. P. , *Desarrollo y ensayo de nuevos biocombustibles para motores diesel precedentes de diversas semillas oleaginosas y de grasas vegetales usadas,* in *Tesis doctoral.* 2001.
19. Dorado, M. P. *et al.*, *Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine.* Energy & Fuels, 2003. **17**(6): p. 1560-1565.
20. Dorado, M. P., *Comportamiento de los motores diesel con mezclas de gasoil y aceite de girasol en ensayos de larga duración.* Vol. 1. 1995, Córdoba: Universidad de Córdoba. 272.
21. Dorado, M.P. *et al.*, *The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance.* Transactions of ASAE, 2002. **45**(3): p. 519-523.
22. Dorado, M.P. *et al.*, *Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine.* Energy & Fuels, 2003. **17**(6): p. 1560-1565.

CAPÍTULO 4

**"ANÁLISIS EXERGÉTICO DE UN MOTOR DURANTE SU
FUNCIONAMIENTO CON BIODIÉSEL DE ACEITE DE
ORUJO Y DE GIRASOL, GASOIL Y MEZCLAS DE
AMBOS COMBUSTIBLES CON GASOIL"**

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE UN MOTOR DURANTE SU FUNCIONAMIENTO CON BIODIÉSEL DE ACEITE DE ORUJO Y DE GIRASOL, GASOIL Y MEZCLAS DE AMBOS COMBUSTIBLES

4.1 Introducción. Análisis exergético aplicado a los motores de combustión interna

Diversas investigaciones se han centrado en la evaluación de los diferentes biocombustibles en los MCIAs, muchos de ellos limitados a la determinación de los sus parámetros de funcionamiento para establecer una comparación entre en gasoil y biodiésel [1-3] o aceites vegetales [4], mientras que otros autores han evaluado la influencia de las propiedades de los combustibles en el comportamiento del motor [5]. Basados en estudios experimentales, algunos investigadores han realizado análisis de primera ley de la termodinámica, con el objetivo de estudiar el comportamiento del motor alimentado con diferentes combustibles [6-9]. Pero cuando la segunda ley de la termodinámica es tomada en consideración, el análisis de la energía convencional, se enriquece con el cálculo del valor real de la energía utilizable desde el punto de vista termodinámico, considerando entonces las ineficiencias y pérdidas termodinámicas del proceso [10].

El concepto de exergía es extremadamente útil para este propósito, teniendo como principal ventaja la consideración del valor de las irreversibilidades asociadas a los procesos. En este sentido, el análisis exergético revela la destrucción de exergía en los distintos sistemas y su eficiencia [11, 12]. Un análisis exergético identifica los componentes de un sistema que generan destrucción de exergía además de los procesos que la causan. Aunque esta línea de investigación se ha aplicado a los procesos que tienen lugar en el interior de los cilindros del motor [13-15], en la actualidad, los

estudios se centran en el funcionamiento del motor en diferentes aplicaciones, durante la evaluación de modificaciones técnicas o cuando se utilizan diferentes combustibles (incluidos los de carácter renovable). En este sentido, Caton [16] estudió la influencia del uso de varios alcoholes en un motor de encendido por chispa en la formación de monóxido de carbono e hidrógeno, desde el punto de vista de la termodinámico. Aunque la eficiencia térmica era igual para todos los combustibles, considerando las mismas condiciones de operación, la segunda ley mostró diferente destrucción de exergía durante el proceso de combustión entre los distintos combustibles [8, 16].

Temir y Sentina [18] aplicaron un análisis exergético y termoeconómico a una instalación de trigeneración basado en un motor de combustión interna alimentado con gas para la producción de energía eléctrica, calor y frío. Utilizando este método, las exergías del sistema y destrucción de exergía, además de la inversión y costes operativos permitieron la determinación de los correspondientes costes termoeconómicos. Un estudio similar fue desarrollado por Abusoglu y Kanoglu [19].

Otras investigaciones se han dirigido a la evaluación de un MCIA alimentado con diferentes biocombustibles de forma comparativa con combustibles de origen fósil y bajo diferentes condiciones experimentales. Canakci y Hosoz [20] realizaron un estudio energético y exergético en un motor turbo diésel de 4 cilindros utilizando dos tipos de biodiésel, gasoil y mezclas de ambos combustibles. Los resultados en virtud de ambas leyes de la termodinámica, mostraron un comportamiento similar entre el biodiésel y el gasóleo. Azoumah *et al* [21] evaluaron el funcionamiento de un MCIA alimentado con aceite de algodón, palma y mezclas de ambos aceites con gasoil. En este caso el análisis exergético ayudó a la determinación de la carga óptima del motor teniendo en cuenta cada combustible utilizado.

Asimismo, tanto los parámetros fundamentales de la combustión como los procesos de transferencia de calor ocurridos en un motor se pueden determinar a partir de la Segunda Ley de la Termodinámica (incluidas las pérdidas y la destrucción de exergía). Este método tiene en cuenta la exergía del combustible, sobre la base de su composición elemental. En este sentido, dos combustibles que representan igual poder calorífico inferior (PCI), pero que muestran diferencias en su composición elemental,

pueden tener variaciones en la exergía química. Por otra parte, las propiedades del biodiésel como el número de cetano y poder calorífico superior fluctúan con la composición de ácidos grasos de aceite, que influyen tanto en el proceso de combustión como en el rendimiento del motor. Otras propiedades, como la viscosidad y la densidad pueden modificar la formación de la mezcla en el cilindro, lo cual puede traer alteraciones en la eficiencia de la combustión. En resumen, a pesar que el biodiésel debe cumplir con los estándares internacionales de calidad, se hace necesario aplicar estudios exergéticos en el motor, ya que este constituye una herramienta para evaluar la influencia de la composición del combustible en el motor.

Los MCIAs constituyen sistemas térmicos en los cuales los estudios basados en la segunda ley de la termodinámica proporcionan información interesante en lo referente a la evaluación de diferentes combustibles alternativos. La cuantificación de la eficiencia exergética para cada alternativa se considera parámetro clave para la selección del combustible más viable [24]. Es por ello que en el presente trabajo, para adquirir conocimientos sobre las implicaciones del empleo de biodiésel de aceite de orujo, y de girasol, gasoil y mezclas de ambos combustibles en el motor, se efectúa un estudio exergético del mismo con los diferentes combustibles.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Caracterización de los combustibles y condiciones de ensayo

El biodiésel empleado, tanto de orujo como de girasol, fue el descrito en el capítulo 2. En el mismo se establecen las condiciones de reacción en las cuales se desarrolló la transesterificación y la cantidad empleada de cada reactivo, para lo cual se tuvo en cuenta estudios previos de cinética de reacción [25, 26]. Las propiedades de los correspondientes biocombustibles fueron determinadas, de acuerdo a las normativas establecidas para cada una de ellas, en el tercer capítulo. Éstas se muestran de forma comparativa con sus estándares establecidos por la normativa EN 14214 y con los valores correspondientes al gasoil, según la normativa EN 590, en la Tabla 3.2.

Durante esta investigación, las condiciones experimentales, metodología empleada para los ensayos (funcionamiento del motor a plena carga y velocidad variable) y resultados experimentales, se corresponden con los mostrados en el Capítulo 3 (apartados 3.2.3; 3.2.4 y 3.3.2)

4.2.2 Análisis exergético

En la Figura 4.1 se muestran los principales flujos asociados al motor de combustión interna. Los flujos de entrada corresponden al flujo másico de aire, \dot{m}_a (kg/s) y el de combustible, \dot{m}_f (kg/s). Las salidas del sistema son el trabajo mecánico desarrollado en el eje, N (kW), flujo másico de gases de escape, \dot{m}_g (kg/s), calor cedido al refrigerante, \dot{Q}_{ref} (kW) y el calor cedido al medio, \dot{Q}_e (kW).

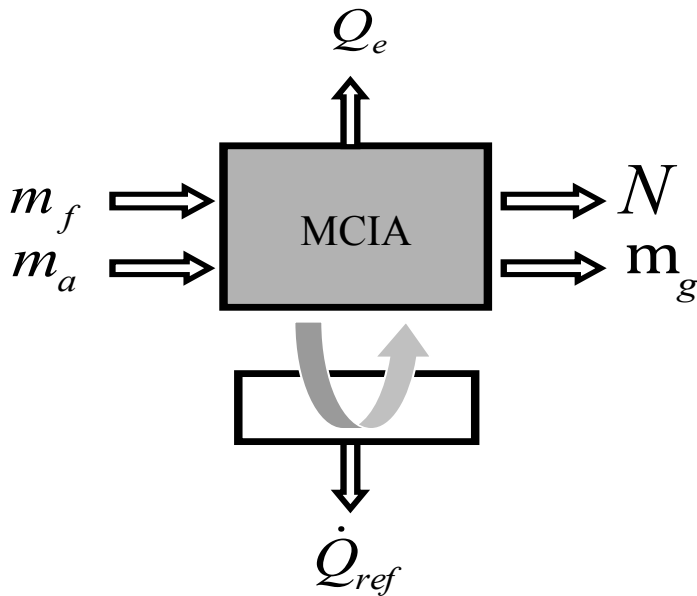


Figura 4.1 Flujos asociados al funcionamiento del motor

Los flujos de calor asociados al líquido refrigerante y los gases de escape son tratados por diferentes autores en los análisis exergéticos, sobre todo en instalaciones con fines de cogeneración. En las condiciones experimentales en que se desarrolla esta

experiencia, el único producto tenido en cuenta es el trabajo mecánico desarrollado por el motor, por lo tanto los flujos anteriores son considerados como pérdidas. De acuerdo con este supuesto, la expresión matemática del balance exergético del motor es la que sigue (4):

$$\dot{E}_f + \dot{E}_a = N + \dot{E}_l + \dot{E}_d \quad (4)$$

Donde, \dot{E}_f es el flujo exergético del combustible (kW), \dot{E}_a el flujo exergético correspondiente al aire de entrada (kW), \dot{E}_d la destrucción de exergía (kW). \dot{E}_l incluye el flujo exergético asociado al calor transferido al agua de enfriamiento (\dot{E}_{ref}), gases de escape (\dot{E}_g) y al medio (\dot{E}_e), como aparece a continuación (5):

$$\dot{E}_l = \dot{E}_g + \dot{E}_e + \dot{E}_{ref} \quad (5)$$

La exergía del combustible (E_f) es el resultado de la suma de su componente física (e_f) y química (e_{ch}) como aparece en la expresión (6):

$$E_f = e_f + e_{ch} \quad (6)$$

La magnitud de cada componente depende de cuán alejado sea su estado termodinámico del estado del ambiente, llamado también estado muerto o de referencia. Por tal motivo y teniendo en cuenta que el combustible entra en el motor a presión y temperatura muy cercanas a la atmosférica, la componente física de su exergía no se tiene en cuenta, por lo que para el cálculo de la exergía del combustible, sólo se tiene en cuenta el valor de su exergía química.

Para este propósito, el poder calorífico superior de los combustibles ensayados fue medido en un calorímetro IKA C 200 y posteriormente se calculó el poder calorífico

inferior, considerando el calor de vaporización del agua como producto de la reacción de combustión, según se expone en el apartado 3.2.2.7.

La exergía química del combustible se determinó a partir de la expresión desarrollada por Szargurt y Styrylska, mencionada en Rodriguez [27] para combustibles líquidos, en la que H, C, O y S se corresponden con la fracción másica de cada elemento, según a parece en la expresión (7) las cuales fueron calculadas considerando la composición en ácidos graso de los biodiésel evaluados y asumiendo una conversión de 100% durante la transesterificación.

$$\dot{E}_f = \dot{m}_f \times LHV \left[1.0374 + 0.0159 \times \frac{H}{C} + 0.0567 \times \frac{O}{C} + 0.5965 \times \frac{S}{C} \times \left(1 - 0.1737 \times \frac{H}{C} \right) \right] \quad (7)$$

Teniendo en cuenta la potencia desarrollada por el motor para los diferentes combustibles, (N), como el único producto del sistema, dadas las condiciones descritas del banco de prueba, la eficiencia exergética (ξ) se calcula como se indica en la expresión (8):

$$\xi = \frac{N}{E_f} \quad (8)$$

Y considerando que el coste exergético unitario (c) es la cantidad de exergía necesaria en el equipo para obtener una unidad de producto [28], puede ser calculado de acuerdo con la siguiente expresión (9):

$$c = \frac{E_f}{N} \quad (9)$$

4.3 Análisis de los resultados

4.3.1 Análisis exergético

Durante el análisis exergético se evaluó el comportamiento del flujo exergético de combustible que entra al motor durante su alimentación con los diferentes combustibles, el cual según la expresión (8) depende directamente del flujo másico de combustible y de su poder calorífico inferior, además de tener en cuenta la composición elemental del combustible. Este parámetro es mayor para el gasoil y disminuye a medida que la cantidad de biodiésel se incrementa en las mezclas con el combustible antes mencionado, alcanzando su menor valor para B100. Los resultados del cálculo de éste, para toda la gama de velocidad de rotación del cigüeñal estudiada, se muestran en las Figuras 4.2 y 4.3, para el biodiésel de aceite de orujo y girasol, respectivamente.

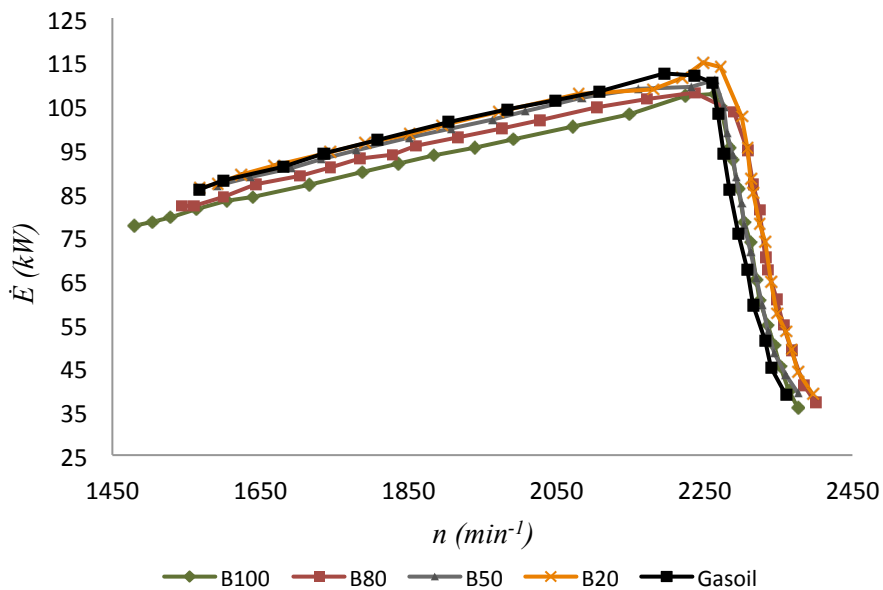


Figura 4.2 Comportamiento del flujo exergético del combustible durante el funcionamiento del motor con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

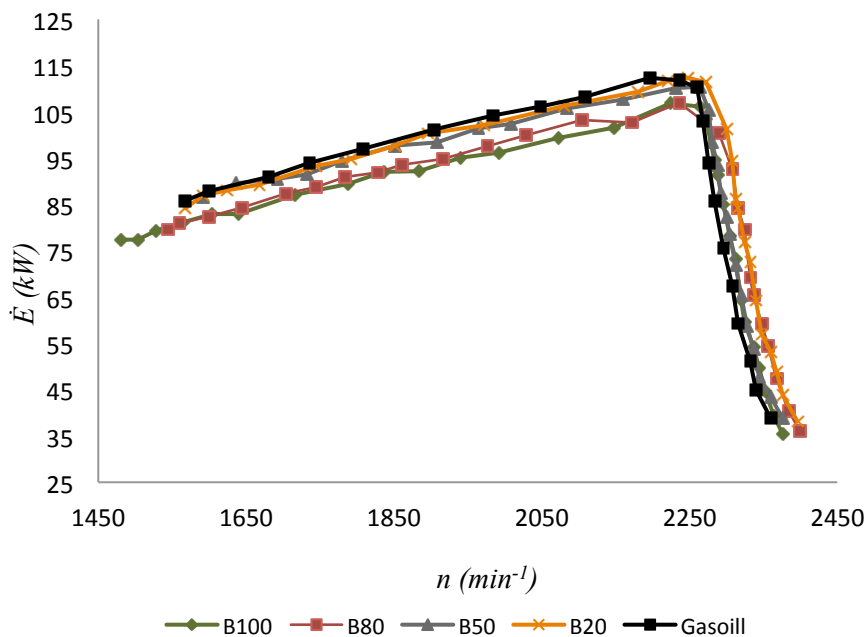


Figura 4.3 Comportamiento del flujo exergético del combustible durante el funcionamiento del motor con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

Como se puede observar el flujo exergético de combustibles para ambos biodiesel y sus mezclas mantiene una tendencia similar al consumo horario de combustible (Figuras 3.11 y 3.12), ya que hay una relación directa entre ambos parámetros que solo esta diferenciada por la composición del combustible cuando se emplea en análisis exergético.

A pesar de las ligeras diferencias constatadas en el Capítulo 3 tanto en la potencia como en el consumo horario de combustible, así como en el flujo exergético de entrada al motor durante su funcionamiento con los diferentes combustibles ensayados, se aprecia un comportamiento muy similar de la eficiencia exergética para cada uno de los casos, según se observa en las Figuras 4.4 y 4.5. De igual manera se presenta en las Figuras 4.6 y 4.7 el comportamiento del coste exergético unitario, el cual presenta una relación inversa con la eficiencia exergética.

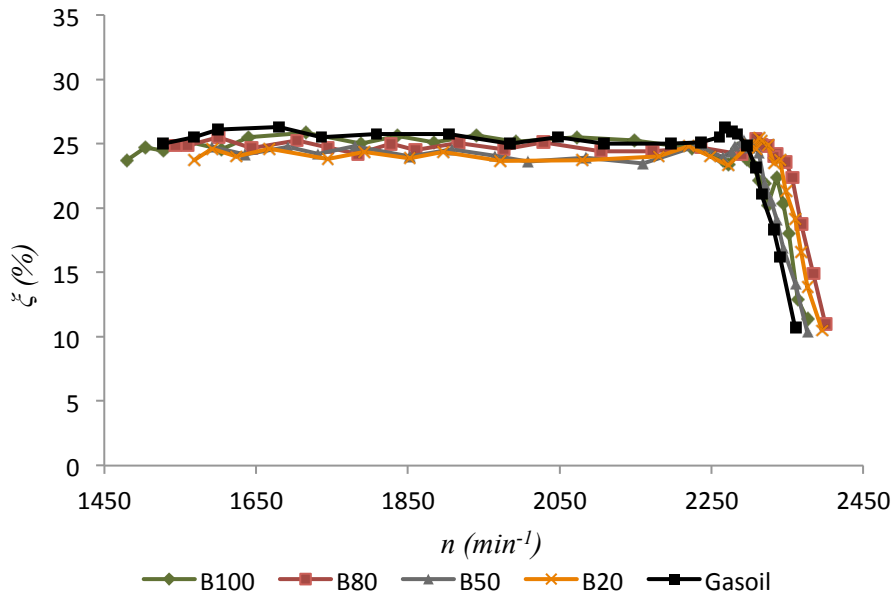


Figura 4.4 Comportamiento de la eficiencia exergetica del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

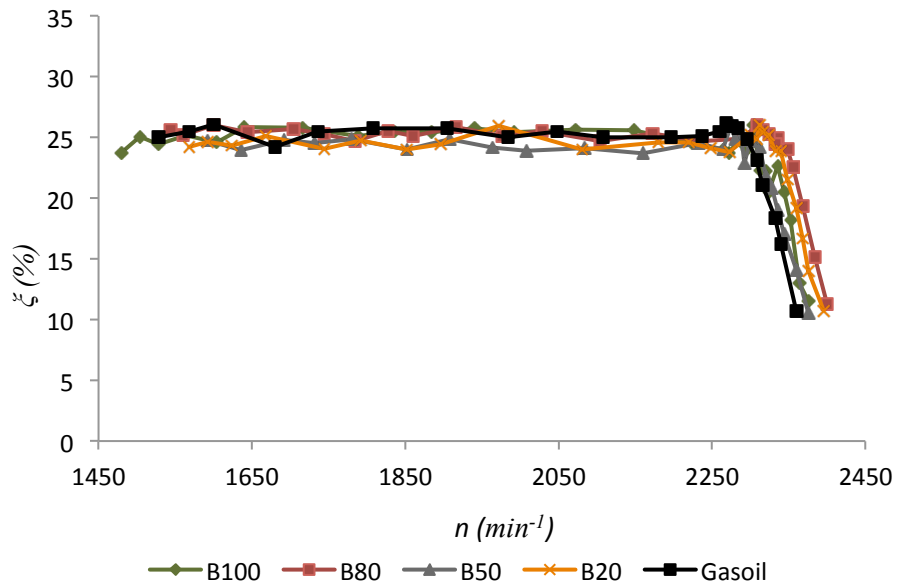


Figura 4.5 Comportamiento de la eficiencia exergetica del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

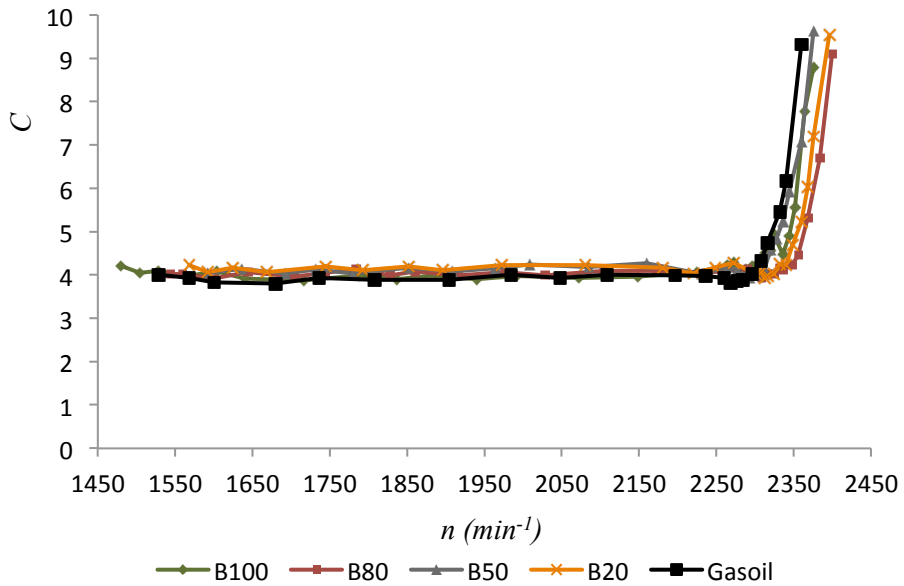


Figura 4.6 Comportamiento del coste exergético unitario del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

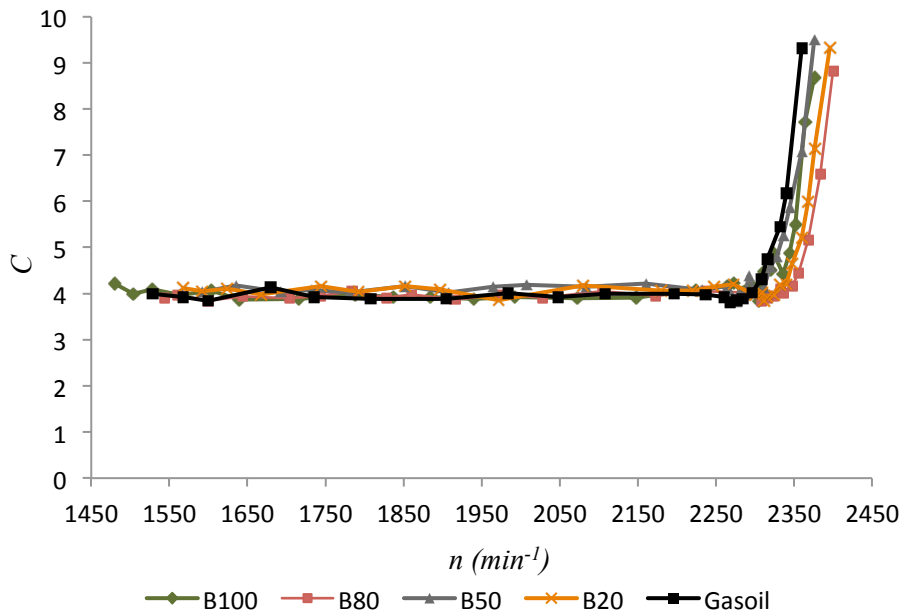


Figura 4.7 Comportamiento del coste exergético unitario del motor durante su funcionamiento con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

Los principales valores de las prestaciones del motor (estudiadas en el Capítulo 3) y los parámetros calculados desde el punto de vista exergético, se muestran de manera comparativa con el gasoil para el biodiésel obtenido de aceite de orujo y de girasol, en las Figuras 4.8 y 4.9 respectivamente.

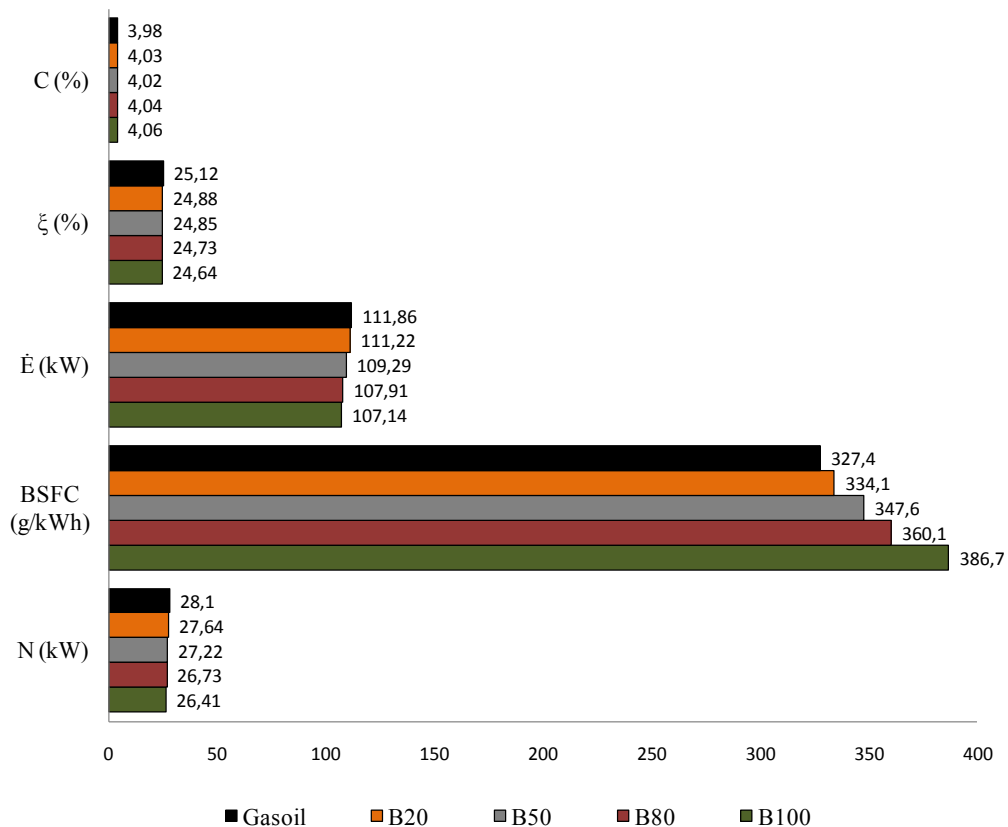


Figura 4.8 Comportamiento de los parámetros estudiados durante su funcionamiento del motor a máxima potencia con gasoil, biodiésel de aceite de orujo, gasoil y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

Las variaciones de la eficiencia exergética para las condiciones de máxima potencia para B100, B80, B50 y B20 respecto al gasoil, resultaron ser de 1,9%,1,5%,1,07% y 0,9% para el caso del biodiésel de aceite de orujo y de 2,3%,1,7%,1,6% y 1,03% cuando se empleó biodiésel de aceite de girasol y sus mezclas con gasoil, respectivamente. Como se puede apreciar, a pesar del menor poder calorífico inferior del biodiésel respecto al combustible convencional y de la ligera disminución de la

potencia que el empleo de éste y sus mezclas provocan en el motor, acompañado de un mayor consumo de combustible, el aprovechamiento de la parte útil de la energía contenida en el combustible (exergía) es muy similar al del gasoil, a pesar de que los motores de combustión interna están diseñados para este tipo de combustible.

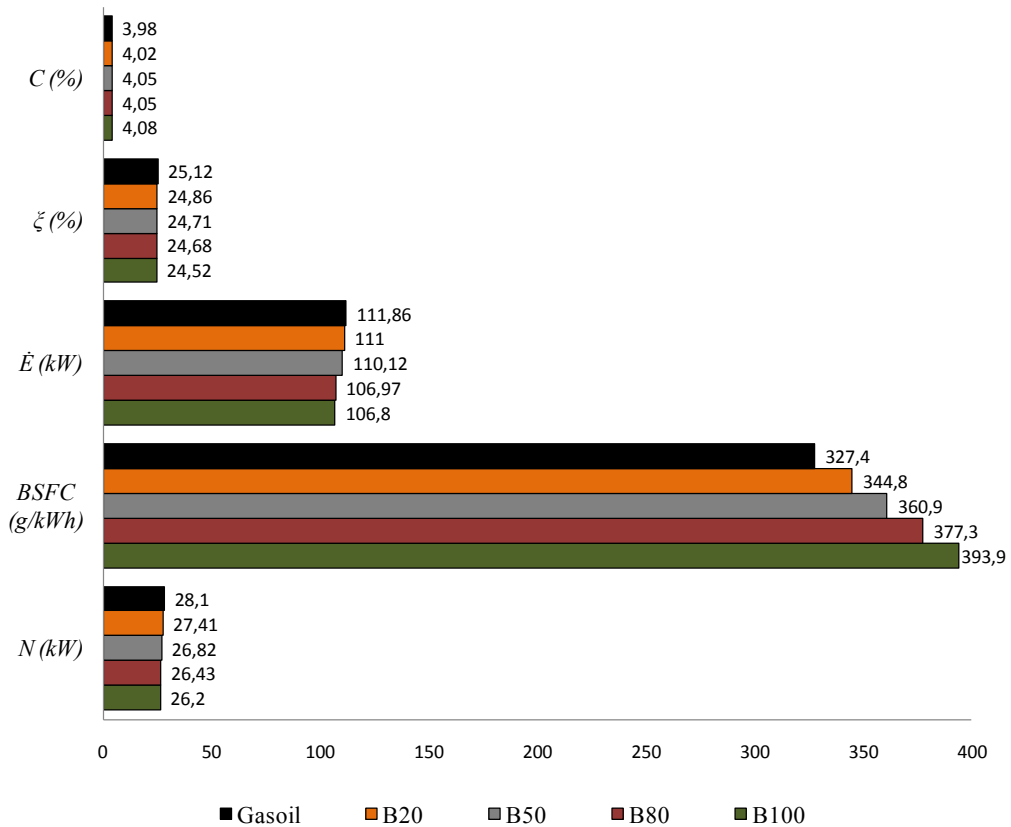


Figura 4.9 Comportamiento de los parámetros estudiados durante su funcionamiento del motor a máxima potencia con gasoil, biodiésel de aceite de girasol, gasoil y mezclas gasoil/biodiésel (B20, B50, B80)

Un factor que puede ejercer una influencia positiva en este sentido y a favor del biodiésel es la presencia de oxígeno en su composición, la cual puede favorecer el proceso de la formación de la mezcla aire-combustible en el interior del cilindro y a su vez mejorar la eficiencia de la combustión [30]. Esto da lugar a menores irreversibilidades cuando el motor utiliza biodiésel y contribuye a alcanzar eficiencia

exergética muy similar a la lograda con el combustible para el cual fue concebido el motor (gasoil).

4.4 Conclusiones

Los flujos exergéticos correspondientes a los diferentes combustibles decrecen ligeramente a medida que se incrementa la cantidad de biodiésel. Sin embargo, el comportamiento de los indicadores de eficiencia exergética y costo exergético unitario permanecen prácticamente constantes para todos los combustibles, lo cual indica que el aprovechamiento del contenido exergético de los mismos ha sido similar durante el funcionamiento del motor. Teniendo en cuenta lo antes expuesto, se concluye que ambos biocombustibles (procedentes de aceite de orujo y girasol) y sus mezclas con gasoil pueden ser empleados en motores de encendido por compresión sin afectaciones desde el punto de vista de la segunda ley de la termodinámica.

4.5 Bibliografía

1. Rahman, S. M. *et al.*, *Production of palm and Calophyllum inophyllum based biodiesel and investigation of blend performance and exhaust emission in an unmodified diesel engine at high idling conditions*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**(0): p. 362-367.
2. Silitonga, A. S. *et al.*, *Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with Ceiba pentandra biodiesel blends*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**(0): p. 828-836.
3. Dorado, M. P. *et al.*, *Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine*. Energy & Fuels, 2003. **17**(6): p. 1560-1565.
4. Kruczyński, S. W., *Performance and emission of CI engine fuelled with camelina sativa oil*. Energy Conversion and Management, 2013. **65**(0): p. 1-6.
5. Ciubota-Rosie, Camelia *et al.*, *Biodiesel from Camelina sativa: A comprehensive characterisation*. Fuel, 2013. **105**(0): p. 572-577.
6. Bhattacharyya, S., *Optimizing an irreversible Diesel cycle - fine tuning of compression ratio and cut-off ratio*. Energy Conversion and Management, 2000. **41**(8): p. 847-854.
7. Rakopoulos, C.D., G.C. Mavropoulos, y D.T. Hountalas, *Measurements and analysis of load and speed effects on the instantaneous wall heat fluxes in a direct injection air-cooled diesel engine*. International Journal of Energy Research, 2000. **24**: p. 587-604.
8. Durgun, O. y Z. Şahin, *Theoretical investigation of heat balance in direct injection (DI) diesel engines for neat diesel fuel and gasoline fumigation*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(1): p. 43-51.
9. Ajav, E. A., B. Singh, y T. K. Bhattacharya, *Thermal balance of a single cylinder diesel engine operating on alternative fuels*. Energy Conversion and Management, 2000. **41**(14): p. 1533-1541.
10. Kotas, T. , *The exergy method of thermal plant analysis*. 1995. p. 44-48.
11. Cziesla, F., G. Tsatsaronis, y Z. L. Gao, *Avoidable thermodynamic inefficiencies and costs in an externally fired combined cycle power plant*. Energy, 2006. **31**(10-11): p. 1472-1489.

12. Meyer, L. *et al.*, *Exergoenvironmental analysis for evaluation of the environmental impact of energy conversion systems*. Energy, 2009. **34**(1): p. 75-89.
13. Foster, D. , *An overview of zero-dimensional thermodynamic models for IC engine data analysis*. SAE paper 852070. Estados Unidos, 1985.
14. Shapiro, H. y J. Van Gerpen, *Two zone combustion models for second law analysis of internal combustion engines*. SAE paper 890823. Estados Unidos, 1989.
15. Anderson, M. , D. Assanis, y Z. Filipi, *First and second law analyses of a naturally-aspirated, Miller cycle, SI engine with late intake valve closure*. SAE paper 980889. USA, 1998.
16. Caton, Jerald A., *Implications of fuel selection for an SI engine: Results from the first and second laws of thermodynamics*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3157-3166.
17. Sezer, İsmet y Atilla Bilgin, *Effects of charge properties on exergy balance in spark ignition engines*. Fuel, 2013. **112**(0): p. 523-530.
18. Temir, G. y D. Bilge, *Thermoeconomic analysis of a trigeneration system*. Applied Thermal Engineering, 2004. **24**(17-18): p. 2689-2699.
19. Abusoglu, A. y M. Kanoglu, *Exergetic and thermoeconomic analyses of diesel engine powered cogeneration: Part 1-Formulations*. Applied Thermal Engineering, 2009. **29**(2-3): p. 234-241.
20. Canakci, M. y M. Hosoz, *Energy and exergy analyses of a diesel engine fuelled with various biodiesels*. Energy Sources Part B-Economics Planning and Policy, 2006. **1**(4): p. 379-394.
21. Azoumah, Y., J. Blin, y T. Daho, *Exergy efficiency applied for the performance optimization of a direct injection compression ignition (CI) engine using biofuels*. Renewable Energy, 2009. **34**(6): p. 1494-1500.
22. Pinzi, S. *et al.*, *The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications*. Energy & Fuels, 2009. **23**: p. 2325-2341.

23. Arzamendi, G. *et al.*, *Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008. **83**(6): p. 862-870.
24. Rakopoulos, C. D. y E. G. Giakoumis, *Second-law analyses applied to internal combustion engines operation*. Progress in Energy and Combustion Science, 2006. **32**(1): p. 2-47.
25. Pinzi, S. *et al.*, *Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization*. Bioresource Technology, 2011. **102** p. 1059-1065.
26. Dorado, M. P. *et al.*, *Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil*. Energy & Fuels, 2004. **18**(5): p. 1457-1462.
27. Rodríguez, Luis, *Calculation of available-energy quantities*, in *Thermodynamics: Second Law Analysis*. 1980, American Chemical Society: Washington, D.C. p. 39-59.
28. Tsatsaronis, G., *Thermoeconomic analysis and optimization of energy-systems*. Progress in Energy and Combustion Science, 1993. **19**(3): p. 227-257.
29. Dorado, M. P. *et al.*, *Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine*. Energy & Fuels, 2003. **17**(6): p. 1560-1565.
30. Tikell, Joshua, ed. *From the Fryer to the Fuel Tank*. COVINGTON, LA. 2000.

CAPÍTULO 5

**"ESTUDIO DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES Y
CONSUMO ESPECÍFICO DE COMBUSTIBLE DE UN
MOTOR DIÉSEL ESTACIONARIO ALIMENTADO CON
GASOIL, BIODIÉSEL DE ACEITES DE ORUJO Y DE
GIRASOL Y MEZCLAS DE AMBOS CON GASOIL"**

**CAPÍTULO 5. ESTUDIO DE LAS EMISIONES
CONTAMINANTES Y CONSUMO ESPECÍFICO DE
COMBUSTIBLE DE UN MOTOR DIÉSEL
ESTACIONARIO ALIMENTADO CON GASOIL,
BIODIÉSEL DE ACEITES DE ORUJO Y DE GIRASOL Y
MEZCLAS DE AMBOS CON GASOIL**

5.1 Introducción

Los motores estacionarios, por su principio de funcionamiento (velocidad constante y carga variable), permiten que las emisiones contaminantes y demás parámetros de funcionamiento (potencia, consumo de combustible) puedan ser reproducidos exactamente y, por tanto, evaluados en banco de pruebas a escala de laboratorio. De hecho, el conjunto motor-generator eléctrico, también conocido como grupo electrógeno, constituye un banco de ensayo propiamente dicho. Durante la evaluación de diferentes combustibles en motores estacionarios, los experimentos en bancos de ensayo para motores se corresponden exactamente con las condiciones de funcionamiento, para las cuales están destinados estos motores, ya sea la generación eléctrica, o como fuente energética de máquinas o instalaciones varias (sistemas de bombas hidráulicas, molinos, trituradoras de forraje, cortadoras de madera, máquinas extractoras de aceites, etc.).

Esto difiere de los motores de automóviles, en los cuales la medición de las emisiones contaminantes mediante banco de ensayo sólo da una idea de las obtenidas bajo las condiciones reales de explotación de un vehículo, por lo que se recomienda emplear bancos de rodillos y ciclos de movimiento como Ciclo Europa, Ciclo CVS (ConstantVolumeSampling) y el Ciclo de 13 escalones [1]. En los motores estacionarios, la curva característica de carga (consumo específico de combustible en

función de la carga) se determina en condiciones de laboratorio con el empleo de un banco de ensayos, de modo que la carga se varía con ayuda de un dinamómetro y se mantiene constante la velocidad de rotación del cigüeñal del motor mediante la cremallera de alimentación del combustible o mariposa del carburador, en el caso del motor de encendido por compresión o motor de encendido provocado, respectivamente. De este modo, el consumo de combustible es medido en función de la carga, mientras el motor funciona a velocidad constante.

En esta curva característica existen puntos fundamentales que la definen, correspondientes a regímenes de funcionamiento típicos del motor. Entre estos, destacan principalmente el valor del consumo específico de combustible a plena carga y la potencia del motor correspondiente al consumo específico mínimo de combustible (máximo rendimiento económico), este último valor resulta de gran interés, ya que define una zona eficiente de funcionamiento del motor en cualquiera de sus aplicaciones y durante su funcionamiento a velocidad constante a diferentes cargas.

Con la finalidad de evaluar el uso de biocombustibles en motores diésel, como ya se ha mencionado, la tendencia seguida por las investigaciones relacionadas con el tema es la medición de las emisiones contaminantes generadas por el motor y sus principales parámetros de funcionamiento, como criterios evaluativos para cada uno de los combustibles, donde se incluyen las mezclas con combustible tradicional [2-4], aunque algunos trabajos se limitan al estudio por separado de estos dos criterios, analizando las emisiones de gases generados por la combustión durante el funcionamiento del motor [5, 6] o bien las prestaciones, sin tener en cuenta la implicación ambiental de los combustibles usados [7].

En capítulos anteriores ya se ha descrito la tendencia seguida por el comportamiento de la potencia y el BSFC cuando se emplea el biodiésel y sus mezclas con gasoil en el motor. Y en el caso de los estudios relacionados con la medición de emisiones contaminantes generalmente se refleja una reducción de CO, CO₂, HC y SO₂ al aumentar la cantidad de biodiésel en la mezcla de combustible, mientras que las de NO_x se incrementan en estas mismas condiciones [8-14].

Las emisiones de NO_x se reducen en el motor cuando la cantidad de biodiésel añadido al gasoil baja (alrededor de 10%) [15, 16]. Y en ocasiones, para mezclas de gasoil con cantidades de biodiésel similares a ésta, se reporta igualdad en los niveles de emisión respecto al gasoil [14].

Aunque estos estudios antes mencionados, y los que se han citado en capítulos anteriores, describen el comportamiento del motor al ser alimentado con los combustibles evaluados. A partir de estos resultados no es posible seleccionar la mezcla de combustible que mejores resultados ofrece, ya que se necesitaría encontrar el mejor compromiso entre los diferentes criterios de evaluación antes descritos, teniendo en cuenta que algunos compiten entre sí. De forma simplificada, la mezcla combustible ideal debería desarrollar en el motor las menores emisiones contaminantes, máxima potencia posible y menor consumo específico de combustible, lo que evidencia la naturaleza multiobjetiva de este proceso y la necesidad de integración de los criterios de evaluación antes tratados de manera independiente. En este sentido, el enfoque de la función de conveniencia o de Derringer aparece como una solución adecuada para optimizar simultáneamente diferentes parámetros y permite encontrar las condiciones de funcionamiento que proporcionan los valores de respuesta más deseables [17, 18].

Por las razones antes expuestas, y teniendo en cuenta que el biodiésel de aceite de orujo y de girasol (procedente de la variedad cubana CIAP JE-94), no han sido suficientemente estudiados, en el presente capítulo se estudia el comportamiento del desempeño y emisiones contaminantes de un motor Perkins AD 3-152 alimentado con estos biocombustibles respecto al gasoil y diferentes concentraciones de mezclas biodiésel-gasoil de forma comparativa. Este capítulo complementa los resultados alcanzados en los capítulos 3 y 4 de la presente investigación, pero en este caso bajo diferentes condiciones de funcionamiento del motor. Además, se aplica una optimización de multi-respuesta, basada en la función antes descrita, con el objetivo de evaluar el efecto del contenido de biodiésel y el régimen de carga del motor (factores de entrada) en el *BSFC* y las emisiones contaminantes (variables de salida). Para ello se seleccionan regiones de contorno correspondientes a los valores óptimos de carga y

composición de la mezcla biodiésel/gasoil que garanticen el mejor compromiso al minimizar las emisiones estudiadas y el *BSFC* bajo diferentes escenarios.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Caracterización de los combustibles empleados

El biodiésel empleado, tanto de orujo como de girasol, fue el obtenido en el capítulo 2. La calidad del mismo fue evaluada a partir de la determinación de sus principales propiedades en el tercer capítulo de acuerdo a las normativas establecidas para cada una de ellas, las cuales además se especifican en el apartado 3.2.2 y los resultados correspondientes, como se ha mencionado anteriormente, aparecen reflejados en la Tabla 3.2.

Durante esta experiencia se utilizaron mezclas biodiésel/gasoil en las proporciones 20/80 (B20), 50/50 (B50) y 80/20 (B80), además de los combustibles puros (biodiésel de ambas naturalezas y gasoil).

5.2.2 Equipamiento

5.2.2.1 Banco de ensayos para motores

El equipamiento empleado en la etapa experimental, correspondiente al banco de pruebas (motor Perkins AD 3-152, dinamómetro Froment modelo XT200 y flujómetro Froment FM502), correspondiente al descrito en el apartado 3.2.3.

5.2.2.2 Medidor de emisiones contaminantes

Para la medición de las emisiones contaminantes, se acondicionó una sección del conducto de escape del motor con el objetivo de insertar la sonda del medidor de gases, según se observa en la Figura 5.1.

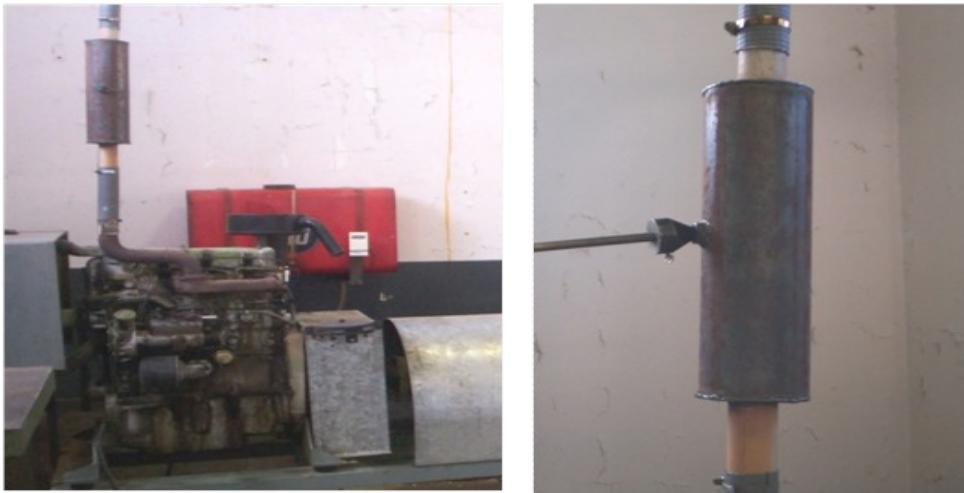


Figura 5.1 Modificación realizada al conducto de salida de los gases residuales de la combustión en el motor Perkins AD 3-15

El equipamiento empleado para estos fines fue el sistema de medición portátil para el análisis profesional de productos de la combustión Testo 350-S, el cual permitió realizar la medición de la concentración de CO , SO_x y NO_x , además de registrar la temperatura de salida de los gases. Las mediciones fueron realizadas a todos los combustibles ensayados y en cada uno de los puntos correspondientes a la curva característica de carga.

5.2.3 Metodología empleada en la realización de los ensayos experimentales

5.2.3.1 *Determinación de los parámetros de funcionamiento del motor (curva característica de carga)*

Para estudiar el comportamiento del motor durante su funcionamiento con los diferentes combustibles se obtuvo la curva característica de carga, que representa la variación del *BSFC* del motor en función de su potencia (N) para una velocidad constante de rotación del cigüeñal. Ésta, como ya se ha mencionado, caracteriza el funcionamiento de los motores estacionarios en sus disímiles aplicaciones.

Tras la preparación del motor descrita previamente en el capítulo 3, se procedió a llevar la cremallera de la bomba de alimentación, mediante el accionamiento del acelerador

manual, hasta la posición en la cual el motor alcanzó la velocidad requerida para el ensayo, la cual se hizo corresponder con la necesaria para la generación eléctrica con un generador de cuatro polos acoplado a un motor de combustión interna y una frecuencia eléctrica de 60 Hz, correspondiente a 1800 min^{-1} . Esta frecuencia es la empleada en el sistema electroenergético nacional en Cuba y demás países del continente Americano, a diferencia de la utilizada en la UE, correspondiente a 50 Hz, la cual se garantiza para condiciones similares a las antes mencionadas, con una velocidad de giro del cigüeñal del motor de 1500 min^{-1} .

Una vez que el motor se encontró funcionando a 1800 min^{-1} , se comenzó a aplicar carga al mismo con la ayuda del dinamómetro. Este incremento de carga repetidas veces dio lugar a nuevas dosificaciones del combustible (consumo horario), de forma tal que permitió construir la curva de comportamiento del consumo específico de combustible en función de la carga para una velocidad constante del motor, teniendo en cuenta que el *BSFC* (g/kWh) es el resultado del cociente entre el consumo horario (kg/h) y la potencia desarrollada (kW).

5.2.4 Determinación de las principales emisiones contaminantes

Para la medición de las principales emisiones de salida de los gases de escape, se tuvo en cuenta cada uno de los puntos de la curva de comportamiento del consumo específico de combustible en función de la carga, para lo cual se decidió mantener el motor funcionando en cada una de las mediciones durante 10 minutos, con vista a estabilizar y mantener la concentración de cada uno de los contaminantes correspondiente a diferentes regímenes de carga durante el funcionamiento del motor. La concentración de cada contaminante (ppm) fue medida durante los últimos tres minutos del período de tiempo antes mencionado. A partir de estos datos fueron contruidos los gráficos de comportamiento de cada una de ellas en función del régimen de carga del motor.

5.2.5 Optimización de respuestas múltiples

Con el objetivo de estudiar el efecto de la carga y la proporción de biodiésel en la mezcla sobre las principales emisiones contaminantes y el *BSFC* durante el

funcionamiento del motor a la velocidad de 1800 min^{-1} , se realizó un diseño de experimentos de tres niveles factoriales en tres bloques, realizando 12 mediciones (nueve condiciones diferentes más tres replicas, correspondientes a los puntos centrales).

Debido a que para valores de potencia del motor inferiores al 50% de su valor máximo, el *BSFC* se incrementa en gran medida, sólo se tuvo en cuenta el rango de potencia comprendido entre el 50% y 100%, lo cual se corresponde con las condiciones reales de explotación más empleadas en este tipo de motores, para los cuales no se justifica la operación fuera de este rango, pues no es eficiente.

Las condiciones experimentales y procedimiento de ensayo empleados durante la optimización multi-respuesta coinciden con las presentadas en el apartado 5.2. El software de análisis estadístico utilizado durante el diseño de experimentos, así como para obtener las superficies de respuesta para cada una de las variables de salida en función de los factores de entrada, y posterior optimización de respuestas múltiples, fue Statgraphics centurión XVI (StatPointTechnologies, Warrenton Virginia, EE.UU).

5.3 Análisis de los resultados

5.3.1 Estudio del desempeño del motor

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante la etapa experimental, los cuales aparecen en las Figuras 5.2 y 5.3, se verificó una ligera disminución de la potencia máxima alcanzada por el motor, a medida que se incrementaba la cantidad de biodiésel en la mezcla combustible y un comportamiento contrario en el caso del consumo específico de combustible, tendencia que se corresponde con los resultados previamente alcanzados en el funcionamiento del motor a plena carga y velocidad variable con estos combustibles (capítulo 3). En el caso actual, los resultados han sido obtenidos bajo un régimen de funcionamiento donde la velocidad del mismo permanece constante (1800 min^{-1}) ante diferentes variaciones de la carga.

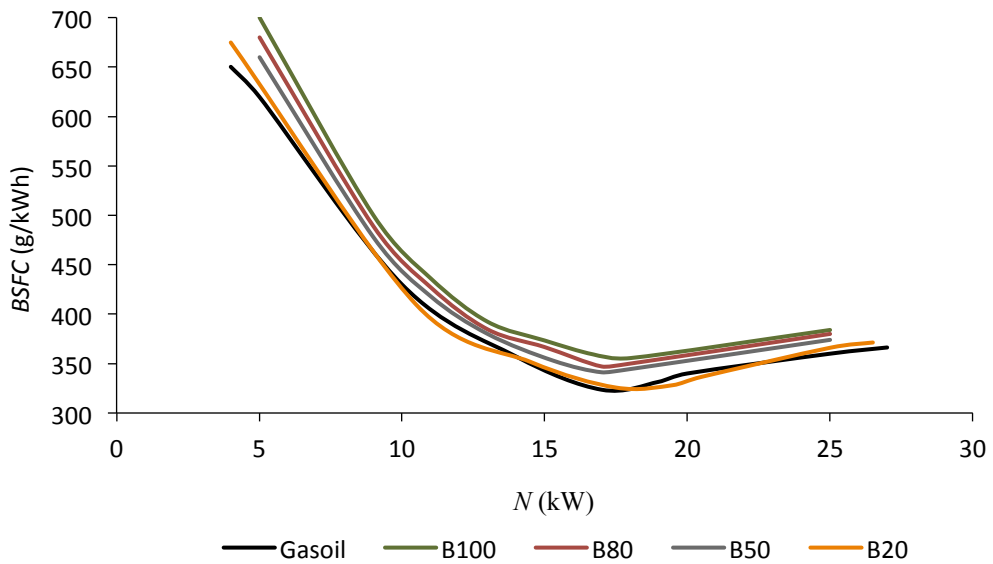


Figura 5.2 Comportamiento del consumo específico de combustible en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y diferentes mezclas de biodiésel/gasoil

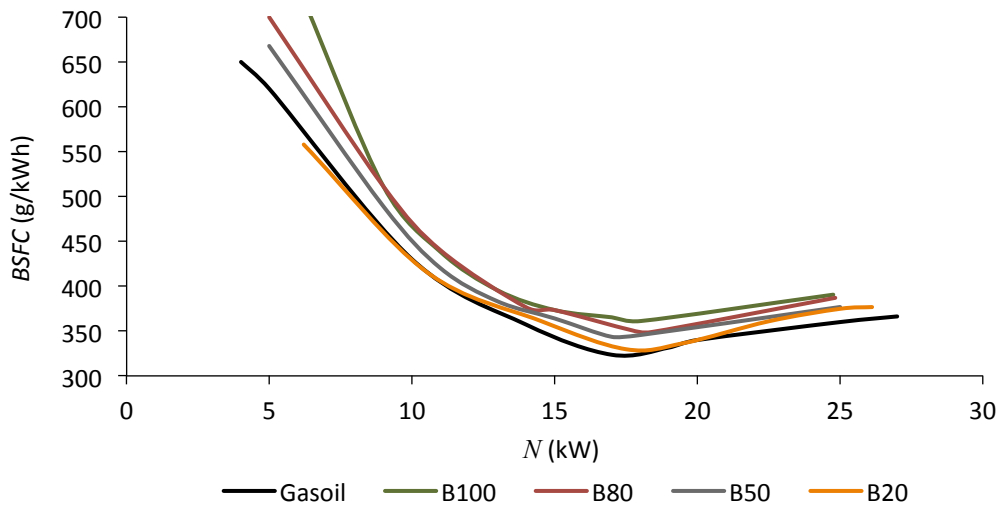


Figura 5.3 Comportamiento del consumo específico de combustible en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

Como se puede observar en la tendencia descrita por el *BSFC* de los biodiésel y sus mezclas existe una zona de mínimo consumo específico que es donde el motor alcanza su máxima eficiencia, y el incremento de este con respecto al gasoil es de 8,4%, 6,7%; 5%, y 1% cuando se emplea B100, B80, B50 y B20 de aceite de orujo y en un 10%; 9,3%; 5,8% y 1,8% para los correspondientes combustibles derivados de aceite de girasol. Estas diferencias, que crecen a medida que se aumenta la concentración de biodiésel en la mezcla con gasoil se deben, como ya se ha mencionado anteriormente, al menor poder calorífico del biodiésel de aceite de orujo y girasol, respecto al combustible fósil.

Se encontró un comportamiento similar para el consumo específico cuando la potencia del motor es máxima, aunque los valores de *BSFC* registrados son superiores. En este caso el incremento fue de de 5,1%, 3,8%; 2,7%, y 1% cuando se emplea B100, B80, B50 y B20 de aceite de orujo y en un 6,1%; 5,4%; 4,6% y 2,6% el caso del biodiésel de girasol.

Los valores máximos de potencia alcanzados para cada uno de los combustibles empleados en el motor fueron similares a los descritos en los capítulos 3 y 4, o sea, se apreció una ligera disminución de la potencia a medida que se incrementaba la cantidad de biodiésel en la mezcla empleada en el motor, alcanzándose los valores mínimos de potencia para el biodiésel puro.

5.3.2 Determinación de las principales emisiones contaminantes

5.3.2.1 Estudio del comportamiento de las emisiones de CO

El comportamiento de las emisiones de CO, como se puede apreciar en las Figuras 5.4 y 5.5, tanto para el biodiésel de aceite de orujo como de girasol, son inferiores a las emitidas por el motor durante su funcionamiento con gasoil. Éstas aumentan a medida que la concentración de biodiésel en la mezcla disminuye, alcanzándose un comportamiento muy similar entre el combustible convencional y la mezcla de menor proporción de biodiésel estudiada (B20), debido a la similitud entre ambos combustibles. De forma general para todos los combustibles evaluados las emisiones de CO se incrementan con el grado de carga del motor.

El CO emitido por el motor revela la cantidad de átomos de carbono del combustible que no fueron quemados totalmente durante la combustión, ya que de haber encontrado suficiente oxígeno durante este proceso, el resultado sería CO₂. Por ello, durante la alimentación del motor con un combustible que presente mayor número de átomos de carbono en su composición elemental, como es el caso del gasoil, se incrementa la cantidad de CO en los gases residuales de la combustión.

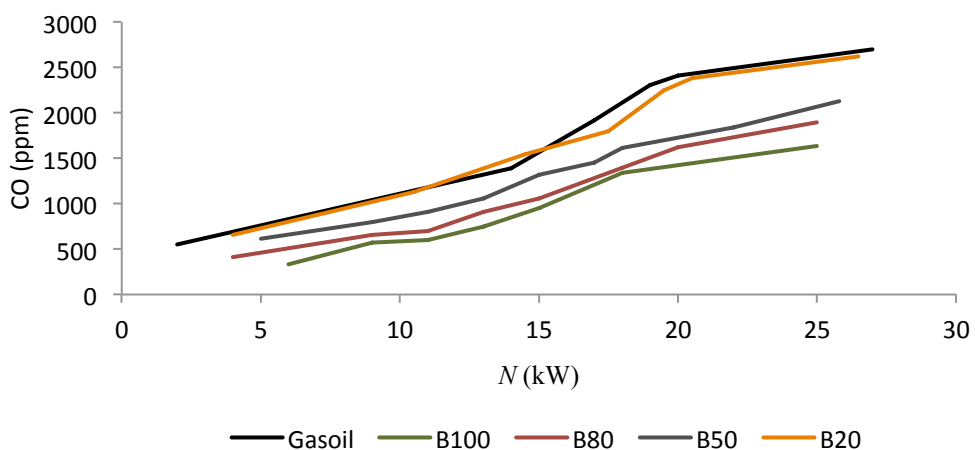


Figura 5.4 Comportamiento de las emisiones de CO en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min⁻¹ con gasoil, biodiésel de aceite orujo y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

Por otro lado, el biodiésel, además de presentar menor cantidad de átomos de carbono, contiene oxígeno proveniente del alcohol empleado en la transesterificación, lo cual favorece la correcta oxidación del combustible y con esto se reducen las emisiones de CO durante su funcionamiento con este biocombustible, puro o mezclado.

Las concentraciones de CO medidas para los regímenes de funcionamiento del motor correspondientes al mínimo consumo específico de combustible y máxima potencia son las que aparecen en las Figuras 5.6 y 5.7, respectivamente. En las mismas se cumple para ambos biodiésel la tendencia antes descrita.

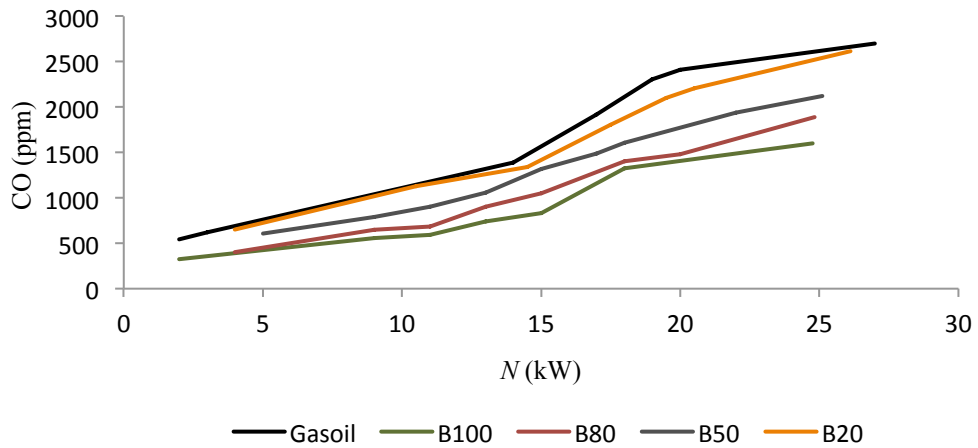


Figura 5.5 Comportamiento de las emisiones de CO en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min^{-1} con biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

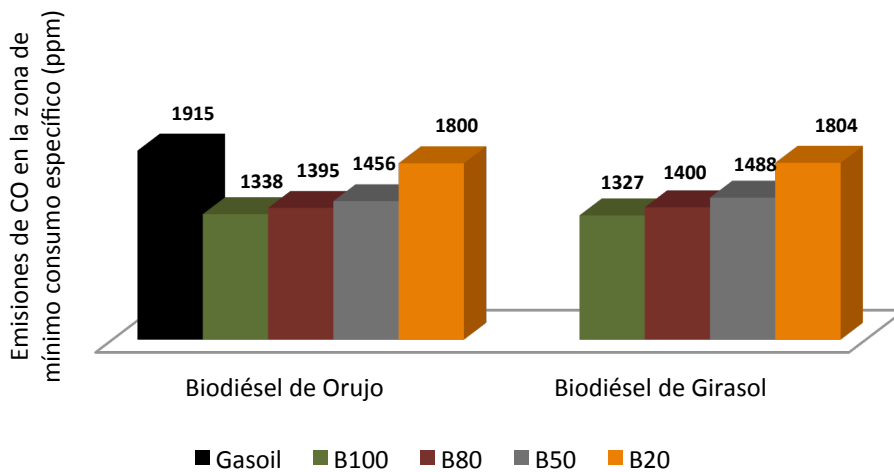


Figura 5.6 Comportamiento de las emisiones de CO durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo específico de combustible, a 1800 min^{-1} , con los combustibles ensayados

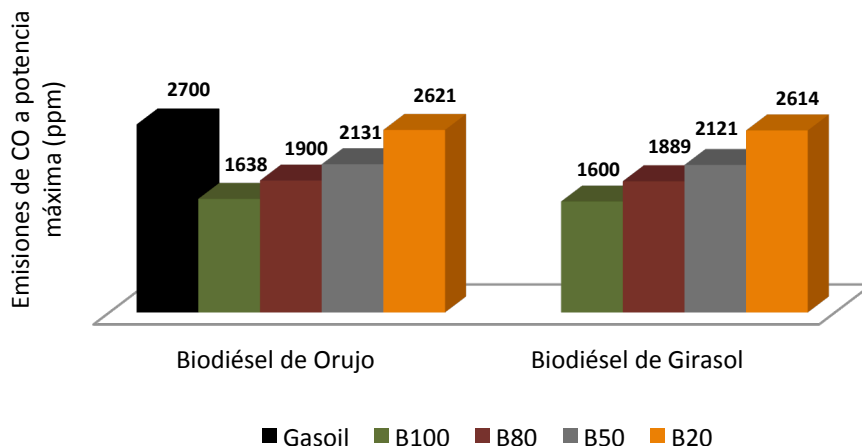


Figura 5.7 Comportamiento de las emisiones de CO durante el funcionamiento del motor a potencia máxima y 1800 min^{-1} con los combustibles ensayados

5.3.2.2 Estudio del comportamiento de las emisiones de NO_x

Las emisiones de NO_x , como se puede apreciar en las Figuras 5.8 y 5.9, tanto para el biodiésel de aceite de orujo como el de girasol, son superiores a las emitidas por el motor durante su funcionamiento con gasoil y crecen a medida que la concentración de biodiésel en la mezcla aumenta y a medida que se incrementa la carga del motor.

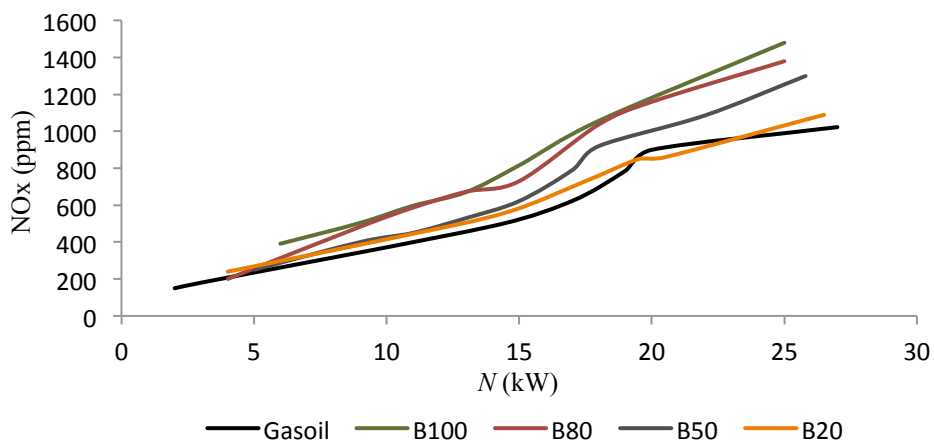


Figura 5.8 Comportamiento de las emisiones de NO_x en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min^{-1} con gasoil, biodiésel de aceite de orujo y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

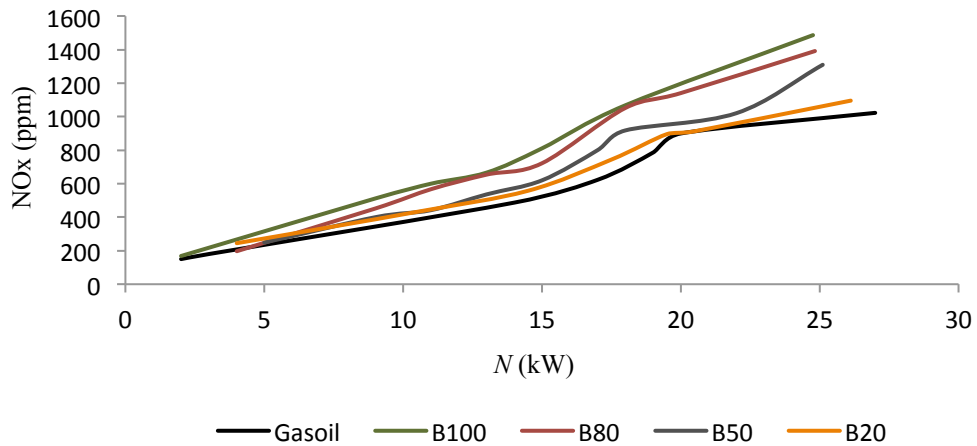


Figura 5.9 Comportamiento de las emisiones de NO_x en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min^{-1} con gasoil, biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

El comportamiento seguido por las emisiones NO_x , el cual aumenta al incrementar la presencia del biodiésel en la mezcla, podría deberse a la presencia de oxígeno en la composición de este biocombustible, lo cual favorece la formación de este contaminante durante el proceso de combustión, ya que durante este proceso, el oxígeno contenido en el combustible es más efectivo que el que proviene del aire durante la admisión [19, 20].

Sin embargo este criterio no es totalmente aceptado como posible causa de la formación de NO_x debido al empleo de biodiésel durante el funcionamiento del motor y también se indica como causa el avance del encendido que se experimenta con este biocombustible, lo cual se traduce en un inicio más rápido de la combustión y genera un incremento de la temperatura en el cilindro, favoreciendo de este modo la formación del contaminante [21]. Por este motivo se incrementa la temperatura de la llama adiabática y este efecto térmico favorece la formación de NO_x [22].

En las Figuras 5.10 y 5.11 se observa la concentración de contaminantes medida en las zonas de mínimo consumo específico del motor y la correspondiente a potencia máxima. En las mismas, se observa claramente el efecto antes descrito, obteniéndose los

menores valores para el gasoil y los máximos para el biodiésel puro, tanto de aceite de orujo como de girasol, los cuales van disminuyendo a medida que la dosificación de gasoil en la mezcla se incrementa.

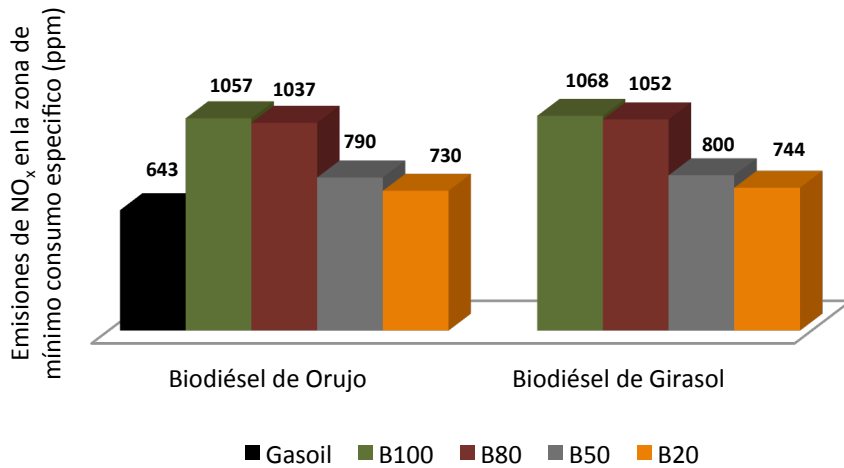


Figura 5.10 Comportamiento de las emisiones de NO_x durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo específico de combustible, a 1800 min⁻¹ con los combustibles ensayados

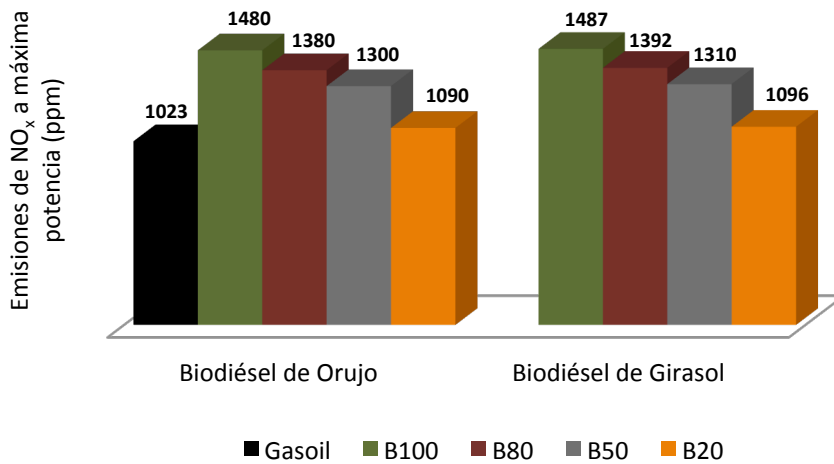


Figura 5.11 Comportamiento de las emisiones de NO_x durante el funcionamiento del motor a potencia máxima y 1800 min⁻¹ con los combustibles ensayados

5.3.2.3 Estudio del comportamiento de las emisiones de SO₂

El gasoil es el responsable de las emisiones SO₂, como el azufre no está contenido en los cultivos, este compuesto químico no aparece en el aceite vegetal que constituye la materia prima fundamental para la obtención de los biocombustibles objeto de estudio. Por esta razón, este contaminante se incrementa en los gases residuales de la combustión a medida que el combustible fósil (gasoil) toma mayor participación en las mezclas ensayadas y conforme aumenta la carga, lo cual se puede observar en las Figuras 5.12 y 5.13 en función de la carga del motor, para el biodiésel de aceite orujo y girasol y sus mezclas con gasoil, de manera comparativa con el gasoil.

Además las Figuras 5.14 y 5.15 muestran los valores medidos durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo de combustible y de máxima potencia. Se observa el incremento de SO₂ a medida que aumenta la cantidad de gasoil en la mezcla y la carga del motor.

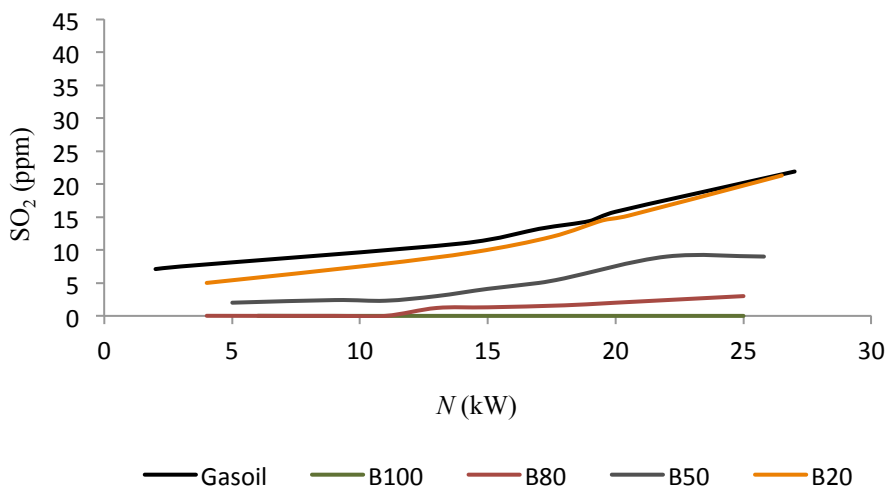


Figura 5.12 Comportamiento de las emisiones de SO₂ en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min⁻¹ con biodiésel de aceite de orujo y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

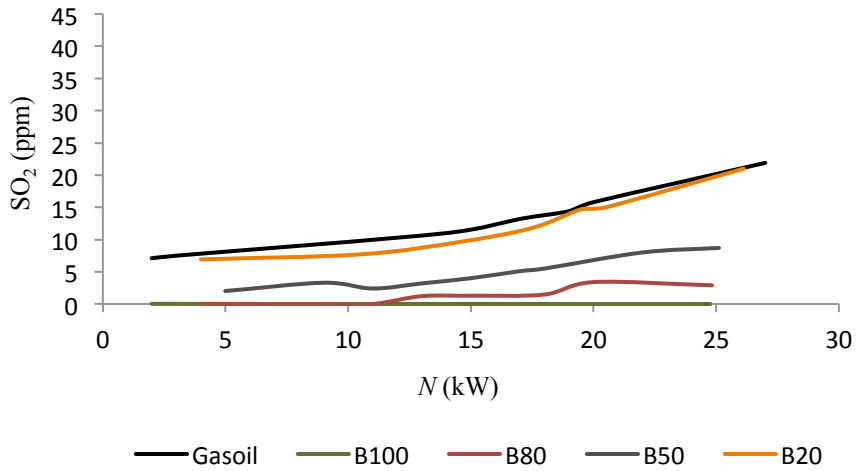


Figura 5.13 Comportamiento de las emisiones de SO_2 en función de la carga durante el funcionamiento del motor a 1800 min^{-1} con biodiésel de aceite de girasol y diferentes mezclas biodiésel/gasoil

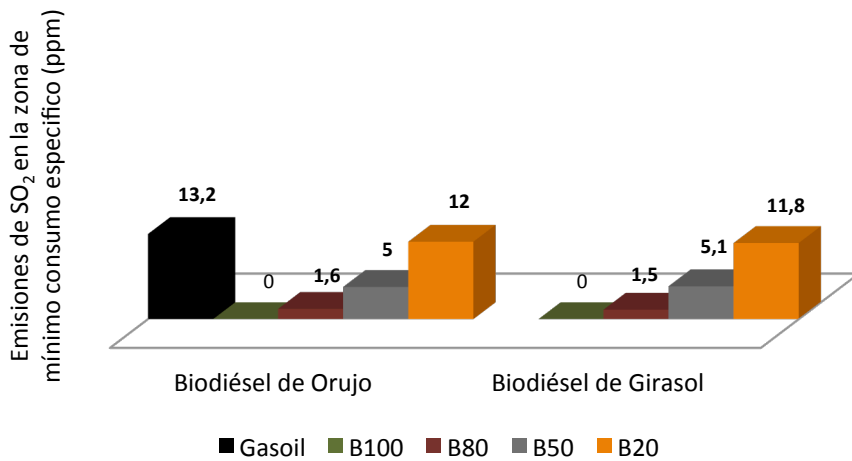


Figura 5.14 Comportamiento de las emisiones de SO_2 durante el funcionamiento del motor en la zona de mínimo consumo específico de combustible, a 1800 min^{-1} , con los combustibles ensayados

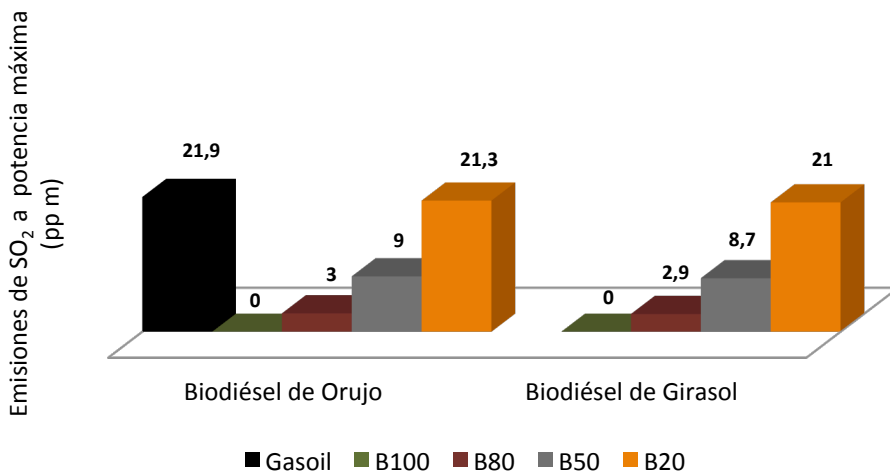


Figura 5.15 Comportamiento de las emisiones de SO₂ durante el funcionamiento del motor a potencia máxima y 1800 min⁻¹ con los combustibles ensayados

5.3.3 Optimización de respuestas múltiples

El procedimiento se ha realizado para el biodiésel procedente de aceite de orujo, ya que aunque los valores de los parámetros estudiados correspondientes al mismo difieren ligeramente de los obtenidos con biodiésel de aceite de girasol, ambos mantienen similar tendencia entre ellos y con respecto al gasoil.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la carga y la proporción de biodiésel en la mezcla combustible sobre las principales emisiones contaminantes y el consumo específico de combustible durante el funcionamiento del motor a 1800 min⁻¹, se realizó un diseño de experimentos cúbico central compuesto. Se realizaron 12 experimentos (nueve condiciones diferentes más tres puntos centrales).

Este modelo fue utilizado para reproducir una superficie de respuesta para cada variable de salida en función de los factores de entrada (Figura 5.16), ajustando los resultados obtenidos a una ecuación de segundo orden para cada variable objeto de estudio, lo cual permite evaluar los efectos de cada factor sobre las variables respuesta y la interacción

de los mismos sobre cada una de ellas. Para la formulación de los modelos obtenidos se ha usado la denominación (C), referida a la carga del motor y (B), para el caso de la cantidad de biodiésel contenida en la mezcla con gasoil. Los coeficientes de correlación (R^2) alcanzados fueron 98.8%, 99.6%, 98.6% y 98.2% para el *BSFC* y las emisiones de CO , NO_x y SO_2 , respectivamente. Por tratarse del mismo motor y funcionar bajo las condiciones anteriormente indicadas, la tendencia descrita por las superficies respuesta (Figura 5.17) y los valores de las variables respuesta en función de los factores de entrada considerados en el diseño de experimento se corresponde con la antes comentada en los apartados 5.3.1 y 5.3.2.

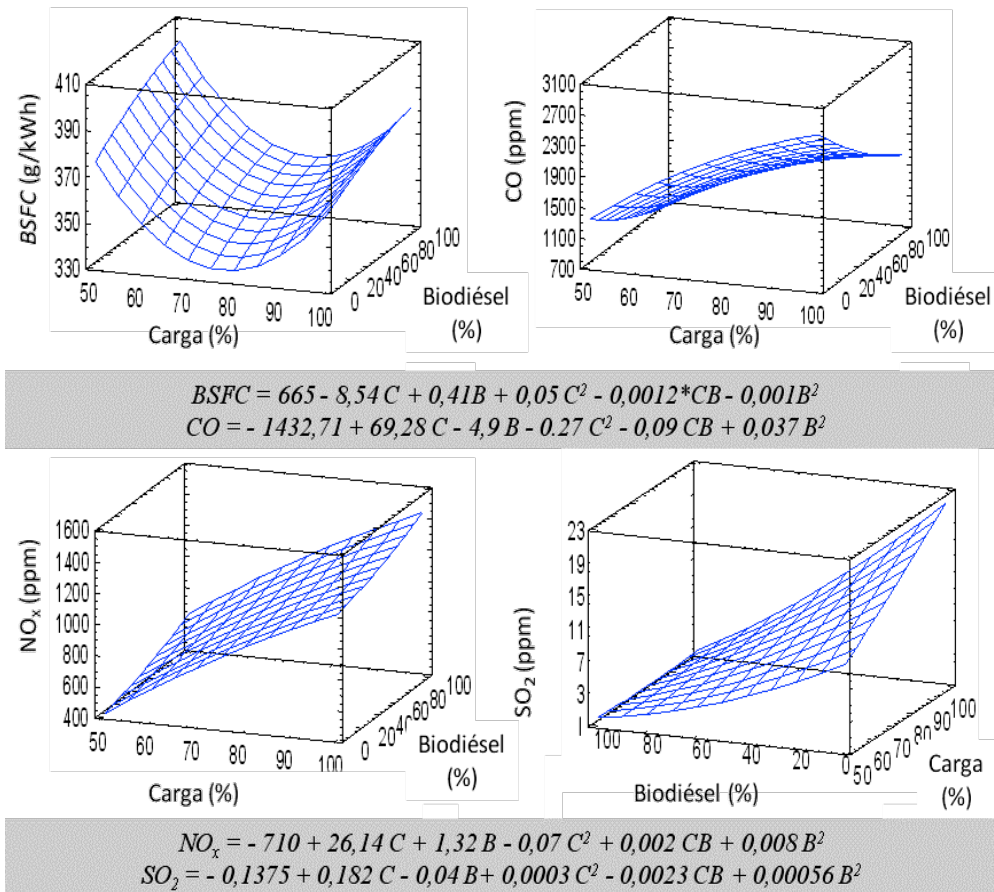


Figura 5.16 Superficie respuesta de las variables de salida en función de la cantidad de biodiésel contenida en la mezcla con gasoil y de la carga del motor

Con el objetivo de determinar el mejor compromiso entre los factores de entrada, que garantice minimizar simultáneamente *BSFC* y las emisiones (NO_x , SO_2 y CO) se aplicó la función de conveniencia de Derringer[23]. La propiedad medida de cada respuesta se transforma en una escala de conveniencia adimensional d_i , definida como una función de conveniencia parcial; su valor varía de cero (respuesta indeseable) a uno (respuesta óptima)[24-26]. Por lo tanto, se calcula la función de conveniencia parcial para cada variable respuesta, que conduce a una conveniencia global (D), la cual es el resultado de la multiplicación de las funciones parciales de conveniencia.

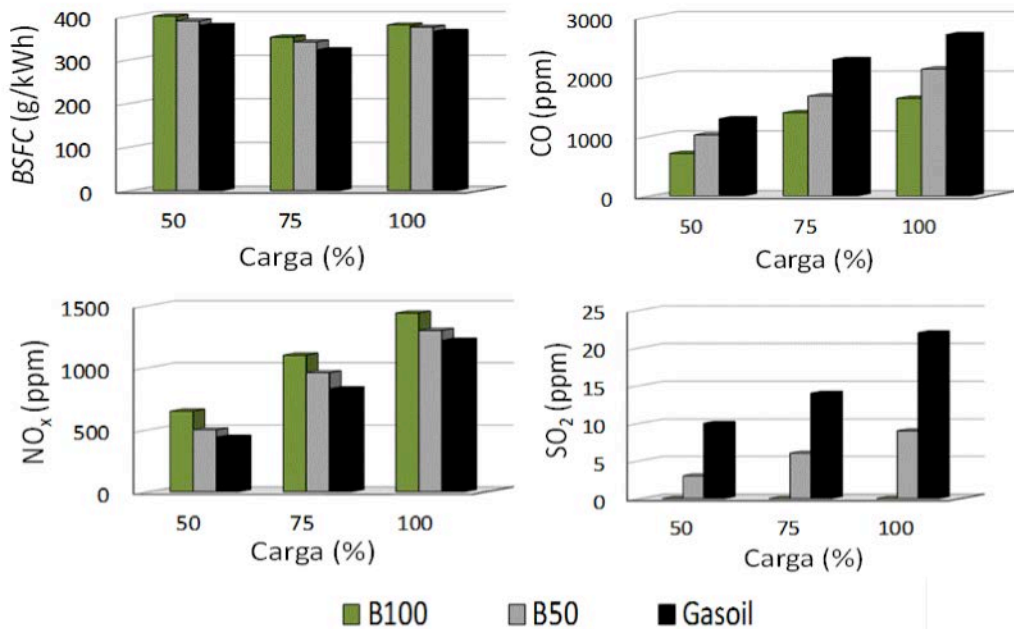


Figura 5.17 Comportamiento de las variables respuesta (BSFC y emisiones de CO , NO_x y SO_2) en función de la carga del motor y del contenido de biodiésel en la mezcla

El objetivo de este estudio es maximizar la función global de conveniencia, a partir de un compromiso entre los factores de entrada que minimice todas las variables respuesta, como se representa en las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3. Para esto, la concentración de contaminantes se enmarcó en tres escenarios: (a) una reducción de un 10% respecto a la concentración máxima de cada una de las emisiones. En los dos restantes casos (b y c),

se eligieron reducciones de concentración de las emisiones respecto al valor máximo del 20% y 40% respectivamente.

Tabla 5.1 Parámetros de la optimización de respuestas múltiples (escenario a)

FACTORES DE ENTRADA	RANGO DE VALORES (%)		ÓPTIMO CALCULADO (%)	D (%)
	MÍNIMO	MÁXIMO		
CARGA (%)	50	100	60.3	65
BIODIÉSEL (%)	0	100	63.95	
VARIABLES DE RESPUESTA	RESPUESTA MÍNIMA	RESPUESTA MÁXIMA	RESPUESTA ÓPTIMA	OBJETIVO
BSFC (g/kWh)	330	400	368.1	minimizar
CO (ppm)	710	2430	1207.06	minimizar
NO _x (ppm)	440	1296	742.46	minimizar
SO ₂ (ppm)	0	20	2.98	minimizar

D: conveniencia global

Tabla 5.2 Parámetros de la optimización de respuestas múltiples (escenario b)

FACTORES DE ENTRADA	RANGO DE VALORES (%)		ÓPTIMO CALCULADO (%)	D (%)
	MÍNIMO	MÁXIMO		
CARGA (%)	50	100	57.91	61.4
BIODIÉSEL (%)	0	100	58.79	
VARIABLES DE RESPUESTA	RESPUESTA MÍNIMA	RESPUESTA MÁXIMA	RESPUESTA ÓPTIMA	GOAL
BSFC (g/kWh)	330	400	372.1	minimizar
CO (ppm)	710	2160	1162	minimizar
NO _x (ppm)	440	1120	684.84	minimizar
SO ₂ (ppm)	0	17.6	3.33	minimizar

D: conveniencia global

Tabla 5.3 Parámetros de la optimización de respuestas múltiples (escenario c)

FACTORES DE ENTRADA	RANGO DE VALORES (%)		ÓPTIMO CALCULADO (%)	D (%)
	MÍNIMO	MÁXIMO		
CARGA (%)	50	100	53.78	52.8
BIODIÉSEL (%)	0	100	53.89	
VARIABLES DE RESPUESTA	RESPUESTA MÍNIMA	RESPUESTA MÁXIMA	RESPUESTA ÓPTIMA	OBJETIVO
BSFC	330	400	381.6	minimizar
CO	710	1620	1056.43	minimizar
NO _x	440	864	596.76	minimizar
SO ₂	0	13.2	3.47	minimizar

D: conveniencia global

Según las Figuras 5.18 a 5.20, que representan la conveniencia global (D) en función de la carga y el porcentaje de biodiésel en las mezclas, se puede observar una zona de compromiso donde las variables respuesta cumplen las condiciones de mínimos *BSFC*, NO_x, SO₂ y CO. En la Figura 5.18 (escenario a), a la función de conveniencia parcial (di) de las emisiones de escapes se le da el valor 0 (respuesta indeseable) cuando las variables de respuesta excedieron 90% del valor máximo de la concentración de NO_x, CO y SO₂.

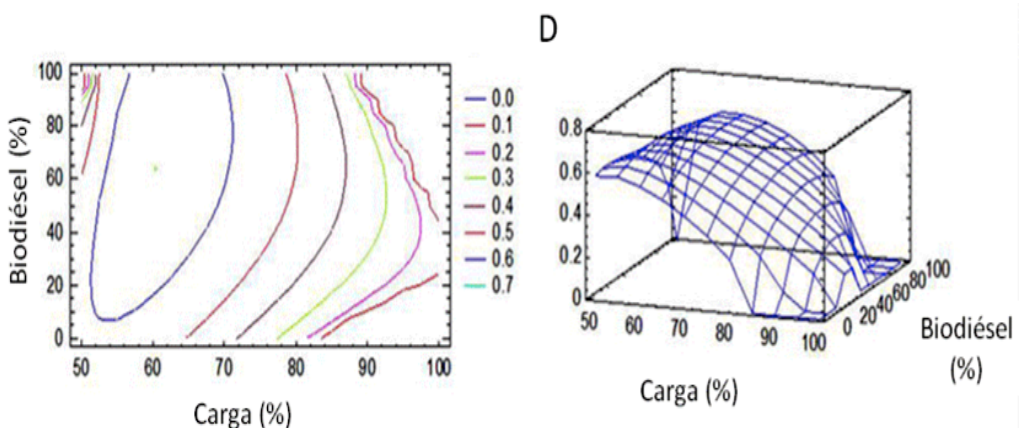


Figura 5.18 Función global de conveniencia en función de la carga y el contenido de biodiésel para una reducción de emisiones contaminantes del 10% (escenario a)

En las Figuras 5.19 (escenario b) y 5.20 (escenario c) la respuesta fue considerada no conveniente cuando las variables respuesta superaron el 80% y 60%, respectivamente, del valor máximo de NO_x , CO y SO_2 .

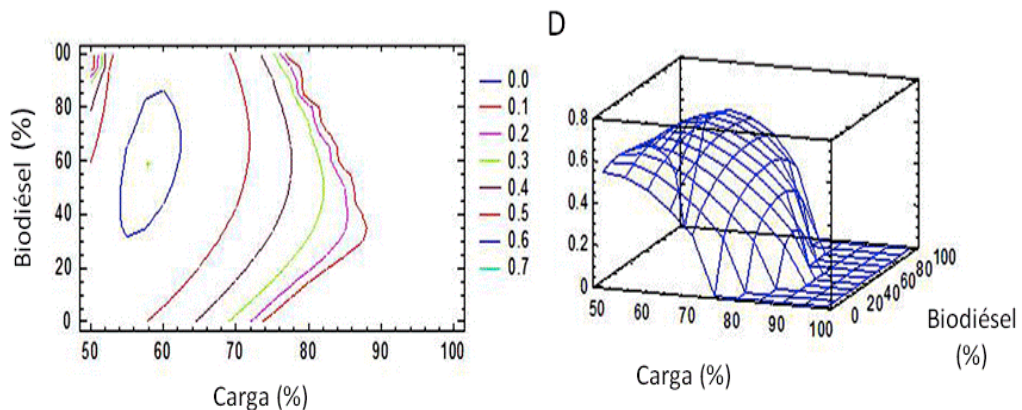


Figura 5.19 Función global de conveniencia en función de la carga y el contenido de biodiésel para una reducción de emisiones contaminantes del 20% (escenario b)

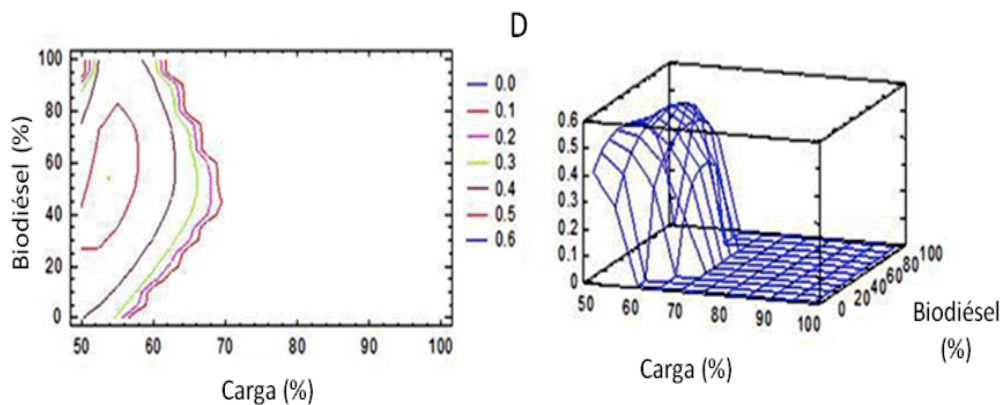


Figura 5.20 Función global de conveniencia en función de la carga y el contenido de biodiésel para una reducción de emisiones contaminantes del 40% (escenario c)

Si se observan las Figuras 5.18 a 5.20 se puede apreciar el rango de carga del motor y la cantidad de biodiésel contenida en la mezcla combustible con que éste es alimentado, para cada uno de los escenarios y como éstas variables de entrada se ven afectadas a medida que se disminuyen los límites de las emisiones contaminantes. La función

global de conveniencia, teniendo en cuenta una reducción del 10% en las emisiones (Figura 5.18 y Tabla 5.1), es de 0,65. Para estas condiciones, el modelo identifica un contenido de biodiésel en la mezcla de 63,95% y un valor de carga del motor de 60,3%, siendo los valores de los factores de entrada que propician el mejor compromiso al minimizar el *BSFC* y las emisiones estudiadas.

Al considerar la restricción ambiental de reducir las emisiones en un 20% y 40% (escenarios b y c) y manteniendo la intención de minimizar las variables respuesta simultáneamente, la conveniencia global disminuye desde 0,614 a 0,528, ya que se dificulta en mayor medida encontrar el mejor compromiso durante la optimización. Esta tendencia se puede observar en las Figuras 5.19 y 5.20, y las correspondientes Tablas 5.2 y 5.3.

5.4 Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante la evaluación de gasoil, biodiésel de aceite de orujo y girasol y las diferentes mezclas entre el primero y los demás combustibles durante el funcionamiento del motor a velocidad constante y carga variable, se constató la posibilidad del empleo de estos biocombustibles en el motor ya que sólo provoca ligeras modificaciones en el consumo específico y posibilita la reducción de las emisiones contaminantes de CO y SO₂, mientras provoca un incremento de las emisiones de NO_x.

La aplicación de la metodología basada en la optimización de respuestas múltiples ha permitido definir los valores óptimos, del régimen de carga y del porcentaje de biodiésel en la mezcla con gasoil, que garanticen el mejor compromiso de reducir emisiones contaminantes con la menor afectación del consumo específico. Esto constituye una herramienta que puede ser usada en otros motores estacionarios que trabajen con diferentes mezclas combustibles, teniendo en cuenta la necesidad de reducir emisiones o de solucionar problemas de disponibilidad de combustibles, al poder variar la presencia de biodiésel de sus mezclas y la carga para conseguir

simultáneamente un menor consumo específico y una reducción de las emisiones, en diferentes escenarios.

5.5 Bibliografía

1. Payri, F. y Desantes, J.M., *Motores de combustión interna alternativos*. . 2011.
2. Zhuang, J. *et al.*, *Effect of diesel from direct coal liquefaction–biodiesel blends on combustion, performance and emission characteristics of a turbocharged DI diesel engine*. *Fuel Processing Technology*, 2014. **123**(0): p. 82-91.
3. Enweremadu, C.C. y Rutto, H.L., *Combustion, emission and engine performance characteristics of used cooking oil biodiesel—A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. **14**(9): p. 2863-2873.
4. Ashraful, A.M. *et al.*, *Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review*. *Energy Conversion and Management*, 2014. **80**(0): p. 202-228.
5. Giakoumis, E.G. *et al.*, *Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. **38**(5): p. 691-715.
6. Varatharajan, K. y Cheralathan, M., *Influence of fuel properties and composition on NOx emissions from biodiesel powered diesel engines: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. **16**(6): p. 3702-3710.
7. Dwivedi, G., Jain, S., y Sharma, M.P., *Impact analysis of biodiesel on engine performance—A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. **15**(9): p. 4633-4641.
8. Mofijur, M. *et al.*, *Comparative evaluation of performance and emission characteristics of Moringa oleifera and Palm oil based biodiesel in a diesel engine*. *Industrial Crops and Products*, 2014. **53**(0): p. 78-84.
9. Karabektas, M., *The effects of turbocharger on the performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with biodiesel*. *Renewable Energy*, 2009. **34**(4): p. 989-993.
10. Rizwanul Fattah, I.M. *et al.*, *Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends*. *Energy Conversion and Management*, 2014. **79**(0): p. 265-272.

11. Sivalakshmi, S. y Balusamy, T., *Effect of biodiesel and its blends with diethyl ether on the combustion, performance and emissions from a diesel engine*. Fuel, 2013. **106**(0): p. 106-110.
12. Shehata, M.S., *Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel*. Fuel, 2013. **112**(0): p. 513-522.
13. Rahman, S.M. *et al.*, *Production of palm and Calophyllum inophyllum based biodiesel and investigation of blend performance and exhaust emission in an unmodified diesel engine at high idling conditions*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**(0): p. 362-367.
14. Hosoz, M. *et al.*, *ANFIS modelling of the performance and emissions of a diesel engine using diesel fuel and biodiesel blends*. Applied Thermal Engineering, 2013. **60**(1-2): p. 24-32.
15. Adaileh, W.M. y AlQdah, K.S., *Performance of Diesel Engine Fuelled by a Biodiesel Extracted From A Waste Cooking Oil*. Energy Procedia, 2012. **18**(0): p. 1317-1334.
16. Silitonga, A.S. *et al.*, *Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with Ceiba pentandra biodiesel blends*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**(0): p. 828-836.
17. Natrella, M., Croarkin, C., y Tobias, P., *e-Handbook of statistical methods*, Nist/Sematech, Editor. 2003.
18. Massart, D.L. *et al.*, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, part A*. 1997, Amsterdam: Elsevier.
19. Gomez, M.E.G. *et al.*, *Emission and performance characteristics of a 2 litre toyota diesel van operating on esterified waste cooking oil and mineral diesel fuel*. Environmental Monitoring and Assessment, 2000. **65**(1): p. 13-20.
20. Usta, N., *An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester*. Energy Conversion and Management, 2005. **46**(15-16): p. 2373-2386.
21. Mueller, C.J. y Boehman, A.L., *An experimental investigation of the origin of Increased NOx emissions when fueling a heavy-duty compression-ignition engine with soy biodiesel*. SAE paper 852070, Estados Unidos, 2009. **1792**.

22. Schönborn, A.N. y Ladommatos, *The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion*. Combustion and Flame, 2009. **156**(7): p. 1396-1412.
23. Derringer, G. y Suich, R., *Simultaneous optimization of several response variables*. Journal of Quality Technology, 1980. **12**(4): p. 214-219.
24. Pinzi, S. *et al.*, *Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties*. Bioresource Technology, 2011. **102**(15): p. 7280-7288.
25. Cruz-Monteagudo, M., Borges, F., y Cordeiro, M., *Desirability-based multiobjective optimization for global QSAR studies: Application to the design of novel NSAIDs with improved analgesic, antiinflammatory, and ulcerogenic profiles*. Journal of Computational Chemistry, 2008. **29**(14): p. 2445-2459.
26. Pinzi, S. *et al.*, *Response surface modeling to predict biodiesel yield in a multi-feedstock biodiesel production plant*. Bioresource Technology, 2010. **101**(24): p. 9587-9593.

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones generales

Teniendo en cuenta la problemática ambiental que hoy presenta la humanidad y la creciente concentración de las reservas de combustibles fósiles debido a su paulatino agotamiento, se hace necesario encontrar alternativas al petróleo y sus derivados para el transporte y demás aplicaciones del MCI. En este sentido el biodiésel resulta una alternativa tener en cuenta, aunque de modo transitorio, pues no es factible hoy en día producirlo en suficientes cantidades para satisfacer la demanda de gasoil generada por el funcionamiento de los motores de encendido por compresión.

Teniendo en cuenta los resultados del estudio de la reacción de transesterificación del aceite de orujo, se obtienen mejores conversiones con el uso de KOH y metanol, que cuando se emplea el mismo alcohol y metóxido potásico.

En la reacción de transesterificación del aceite de girasol, con etanol y KOH, que se lleva a cabo a temperatura ambiente, se necesita incrementar la cantidad de catalizador para lograr una conversión máxima inferior a la conseguida con calentamiento a 60 ° C y a la exigida por la normativa EN 14214, requiriendo además de un mayor tiempo de reacción. Con esto se ratifica el efecto positivo del calentamiento sobre la conversión de los triglicéridos en ésteres etílicos.

Durante el funcionamiento del motor a plena carga y velocidad variable con biodiesel de orujo y de girasol, gasoil y mezclas de ambos biodiésel con gasoil, la potencia máxima del motor disminuye ligeramente respecto al gasoil a medida que la cantidad de biodiésel en la mezcla aumenta, verificándose un incremento del consumo específico de combustible bajo estas condiciones, debido fundamentalmente al menor poder calorífico del biodiésel respecto al gasoil, con lo cual los mismos pueden ser utilizados como sustitutos del gasoil en motores de combustión interna alternativos de encendido por compresión. Para la utilización generalizada de los mismos, estos deben ser sometidos a estudios de larga duración en los motores para verificar su influencia sobre el desgaste, dilución en el aceite lubricante, emisiones contaminantes, así como posibles modificaciones en los ciclos de mantenimiento.

Con el empleo de biodiesel de orujo y de girasol, gasoil y mezclas de ambos biodiésel con gasoil en el MCI, el flujo exergético de estos combustibles decrece ligeramente a medida que se incrementa la cantidad de biodiésel. Sin embargo, el comportamiento de los indicadores de eficiencia exergética y costo exergético unitario permanecen prácticamente constantes para todos los combustibles, lo cual indica que el aprovechamiento del contenido exergético de los mismos ha sido similar durante el funcionamiento del motor. Teniendo en cuenta lo antes expuesto, tanto el biodiésel de orujo como el de girasol y las mezclas de estos con gasoil pueden ser empleados en

motores de encendido por compresión sin afectaciones desde el punto de vista de la segunda ley de la termodinámica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos durante la evaluación de gasoil, biodiésel de aceite de orujo y girasol y las diferentes mezclas entre el primero y los demás combustibles durante el funcionamiento del motor a velocidad constante y carga variable, se constató la posibilidad del empleo de estos biocombustibles en el motor ya que sólo provoca ligeras modificaciones en el consumo específico y posibilita la reducción de las emisiones contaminantes de CO y SO₂, mientras provoca un incremento de las emisiones de NO_x.

La aplicación de la metodología basada en la optimización de respuestas múltiples ha permitido definir los valores óptimos, del régimen de carga y del porcentaje de biodiésel en la mezcla con gasoil, que garanticen el mejor compromiso de reducir emisiones contaminantes con la menor afectación del consumo específico. Esto constituye una herramienta que puede ser usada en otros motores estacionarios que trabajen con diferentes mezclas combustibles, teniendo en cuenta la necesidad de reducir emisiones o de solucionar problemas de disponibilidad de combustibles, al poder variar la presencia de biodiésel de sus mezclas y la carga para conseguir simultáneamente un menor consumo específico y una reducción de las emisiones, en diferentes escenarios.

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Líneas futuras de investigación

Evaluar el empleo de los combustibles estudiados en la presente investigación en MCIA teniendo en cuenta variaciones del ángulo de avance de la inyección y presión de inyección, de forma que se pueda definir los ajustes necesarios en estos parámetros para los cuales con la utilización de biodiésel de aceite de orujo y de girasol y las diferentes composiciones de mezclas biodiésel-gasoil se consigan los mejores resultados durante el funcionamiento del motor.

Estudiar a partir de los resultados obtenidos del funcionamiento del motor a plena carga y velocidad variable, el comportamiento dinámico en condiciones reales de un vehículo, lo cual se puede lograr de forma empírica o con el empleo de bancos dinamométricos de rodillos.

Desarrollar estudios de larga duración con el empleo de biodiésel de aceite de orujo y girasol y las diferentes composiciones de mezclas biodiésel-gasoil para definir la influencia de estos sobre el desgaste, ciclos de mantenimiento y dilución del combustible en el aceite lubricante.

Profundizar en el estudio exergético presentado incluyendo en el análisis los flujos de gases de escape, líquido refrigerante y calor cedido al medio, de forma que permita identificar la destrucción de exergía que tiene lugar en el motor durante su funcionamiento con los diferentes combustibles y las pérdidas de energía disponible asociada a cada uno de los flujos.

Aplicar la optimización de respuestas múltiples a condiciones reales de explotación de motores estacionarios (casos de estudio), de forma que se logre optimizar la composición de mezclas combustibles, y el grado de carga del motor para obtener reducciones en las emisiones generadas por el motor con la menor afectación posible de la eficiencia durante su funcionamiento.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA**A**

Abusoglu, A. y M. Kanoglu, Exergetic and thermoeconomic analyses of diesel engine powered cogeneration: Part 1-Formulations. *Applied Thermal Engineering*, 2009. 29(2-3): p. 234-241.

Adaileh, W.M. y AlQdah, K.S., Performance of Diesel Engine Fuelled by a Biodiesel Extracted From A Waste Cocking Oil. *Energy Procedia*, 2012. 18(0): p. 1317-1334.

Ajav, E. A., B. Singh, y T. K. Bhattacharya, Thermal balance of a single cylinder diesel engine operating on alternative fuels. *Energy Conversion and Management*, 2000. 41(14): p. 1533-1541.

Al-Hamamre, Zayed y Jehad Yamin, Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 2014. 79(0): p. 246-254.

Anderson, M. , D. Assanis, y Z. Filipi, First and second law analyses of a naturally-aspirated, Miller cycle, SI engine with late intake valve closure. SAE paper 980889. USA, 1998.

Annan, Koffi, in Conferencia sobre Medio Ambiente y Dearrollo. 2002: Johannesburgo, Sur África.

Arzamendi, G. et al., Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008. 83(6): p. 862-870.

Ashraful, A.M. et al., Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. *Energy Conversion and Management*, 2014. 80(0): p. 202-228.

ASTM D240, Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. 2009.

Atabani, A. E. et al., Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. 18(0): p. 211-245.

Azoumah, Y., J. Blin, y T. Daho, Exergy efficiency applied for the performance optimization of a direct injection compression ignition (CI) engine using biofuels. *Renewable Energy*, 2009. 34(6): p. 1494-1500.

B

Barrios, Carmen C. et al., Effects of animal fat based biodiesel on a TDI diesel engine performance, combustion characteristics and particle number and size distribution emissions. *Fuel*, 2014. 117, Part A(0): p. 618-623.

Bhattacharyya, S., Optimizing an irreversible Diesel cycle - fine tuning of compression ratio and cut-off ratio. *Energy Conversion and Management*, 2000. 41(8): p. 847-854.

BP, British Petroleum, *Energy Outlook 2035*. 2014.

BP, *Statistical Review of World Energy*. 2013.

C

Canakci, M. y M. Hosoz, Energy and exergy analyses of a diesel engine fuelled with various biodiesels. *Energy Sources Part B-Economics Planning and Policy*, 2006. 1(4): p. 379-394.

Casas, Abraham et al., Rapid quantitative determination by ¹³C NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis. *Fuel*, 2012. 92(1): p. 180-186.

Caton, Jerald A., Implications of fuel selection for an SI engine: Results from the first and second laws of thermodynamics. *Fuel*, 2010. 89(11): p. 3157-3166.

César, Aldara da Silva y Mário Otávio Batalha, Brazilian biodiesel: The case of the palm's social projects. *Energy Policy*, 2013. 56(0): p. 165-174.

Cheng, C. H. et al., Comparison of emissions of a direct injection diesel engine operating on biodiesel with emulsified and fumigated methanol. *Fuel*, 2008. 87(10–11): p. 1870-1879.

Ciubota-Rosie, Camelia et al., Biodiesel from *Camelina sativa*: A comprehensive characterisation. *Fuel*, 2013. 105(0): p. 572-577.

Colucci, J.A., E.E. Borrero, y F. Alape, Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2005. 82: p. 525-530.

Crettaz, José, Para el director de la FAO hay que desideologizar la discusión, in *La Nación*. 2007: Argentina.

Cruz-Montegudo, M., Borges, F., y Cordeiro, M., Desirability-based multiobjective optimization for global QSAR studies: Application to the design of novel NSAIDs with improved analgesic, antiinflammatory, and ulcerogenic profiles. *Journal of Computational Chemistry*, 2008. 29(14): p. 2445-2459.

Cruz-Peragón, F. et al., Fast on-line identification of instantaneous mechanical losses in internal combustion engines. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2010. 24(1): p. 267-280.

Cziesla, F., G. Tsatsaronis, y Z. L. Gao, Avoidable thermodynamic inefficiencies and costs in an externally fired combined cycle power plant. *Energy*, 2006. 31(10-11): p. 1472-1489.

da Silva César, Aldara y Mário Otávio Batalha, Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. *Energy Policy*, 2010. 38(8): p. 4031-4039.

D

Darnoko, D. y M. Chervan, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2000. 77: p. 1263-1267.

Derringer, G. y Suich, R., Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology*, 1980. 12(4): p. 214-219.

Dhar, Atul y Avinash Kumar Agarwal, Performance, emissions and combustion characteristics of Karanja biodiesel in a transportation engine. *Fuel*, 2014. 119(0): p. 70-80.

Dorado, M. P. , Desarrollo y ensayo de nuevos biocombustibles para motores diesel precedentes de diversas semillas oleaginosas y de grasas vegetales usadas, in Tesis doctoral. 2001.

Dorado, M. P. et al., eds. Los fundamentos de la sostenibilidad energético-ambiental en España y Cuba: Biocombustibles para motores de combustión interna Alternativos. ed. Tipografía Católica: 79. 2010: Córdoba, España.

Dorado, M. P. et al., Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel*, 2003. 82(11): p. 1311-1315.

Dorado, M. P. et al., Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy & Fuels*, 2004. 18(5): p. 1457-1462.

Dorado, M. P. et al., Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. *Energy & Fuels*, 2003. 17(6): p. 1560-1565.

Dorado, M. P., Comportamiento de los motores diesel con mezclas de gasoil y aceite de girasol en ensayos de larga duración. Vol. 1. 1995, Córdoba: Universidad de Córdoba. 272.

Dorado, M.P. et al., An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid feedstocks. *Transactions of ASAE*, 2002. 45(3): p. 525-529.

Dorado, M.P. et al., Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. *Energy & Fuels*, 2004. 18(1): p. 77-83.

Dorado, M.P. et al., The effect of waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. *Transactions of ASAE*, 2002. 45(3): p. 519-523.

Durgun, O. y Z. Şahin, Theoretical investigation of heat balance in direct injection (DI) diesel engines for neat diesel fuel and gasoline fumigation. *Energy Conversion and Management*, 2009. 50(1): p. 43-51.

Dwivedi, G., Jain, S., y Sharma, M.P., Impact analysis of biodiesel on engine performance—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. 15(9): p. 4633-4641.

E

EFE, Agencia, Biocombustibles-alimentos causan divergencia en FAO. 2008: Brasil.

EN 14112, Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). . 2003.

EN ISO 2160, Petroleum products. Corrosiveness to copper. Copper strip test. . 1998.

EN ISO 2719, Petroleum products and lubricants. Determination of flash point by the Pensky-Martens closed cup method. 2002.

EN ISO 3104, Petroleum Products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity. 1994.

EN ISO 3675, Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method. 1998.

Enweremadu, C.C. y Rutto, H.L., Combustion, emission and engine performance characteristics of used cooking oil biodiesel—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. 14(9): p. 2863-2873.

Espirito Santo, D. B., Energy and exergy efficiency of a building internal combustion engine trigeneration system under two different operational strategies. *Energy and Buildings*, 2012. 53(0): p. 28-38.

F

FAO, UWET - Unified Wood Energy Terminology Uwet. 2001, Departamento de Montes. p. 24.

FAO. Conferencia sobre seguridad alimentaria. 2008; Available from: www.iade.org.ar.

Fazal, M. A., A. S. Haseeb, y H. H. Masjuki, A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2014. 79(0): p. 180-186.

Fedosov, Sergey N., Natalia A. Fernandes, y Mohd Y. Firdaus, Analysis of oil-biodiesel samples by high performance liquid chromatography using the normal phase column of new generation and the evaporative light scattering detector. *Journal of Chromatography A*, 2014. 1326(0): p. 56-62.

Foster, D. , An overview of zero-dimensional thermodynamic models for IC engine data analysis. SAE paper 852070. Estados Unidos, 1985.

G

Gadea, M., El girasol, planta industrial y forrajera, in *Publicaciones del Ministerio de la Agricultura, Manuales Técnicos*. 1986: Madrid. p. 154.

Garrofalo, Raffaello, State of play of European Biodiesel. 2013, European Biodiesel Board: Bruselas.

Giakoumis, E.G. et al., Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. 38(5): p. 691-715.

Gomez, M.E.G. et al., Emission and performance characteristics of a 2 litre toyota diesel van operating on esterified waste cooking oil and mineral diesel fuel. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000. 65(1): p. 13-20.

Goulart, Lorena Athie et al., Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel. *Fuel*, 2014. 115(0): p. 126-131.

Grabosky, M y M. McCormick, Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels Diesel. *Engines Progress in Energy and Combustion Science*, 1998. 24: p. 125-164.

H

Hassan, Saeikh Z. y Madhu Vinjamur, Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: A Taguchi approach. *Chemical Engineering Science*, 2014. 110(0): p. 94-104.

Hosoz, M. et al., ANFIS modelling of the performance and emissions of a diesel engine using diesel fuel and biodiesel blends. *Applied Thermal Engineering*, 2013. 60(1-2): p. 24-32.

Huerga, Ignacio R. et al., Biodiesel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization. *Energy Conversion and Management*, 2014. 80(0): p. 1-9.

I

IDAE, Parlamento europeo y la comisión de promoción del uso de energías renovables, in *Directiva 2009/28/EC*. 2011: Bruselas.

IEA, Greenhouse Emissions from Power Stations, in *Greenhouse R&D Programme*. 1994: Reino Unido.

K

Kachrimanidou, Vasiliki. et al., Chapter 24 - Bioenergy technology and food industry waste valorization for integrated production of polyhydroxyalkanoates, in *Bioenergy Research: Advances and Applications*, Vijai K. Gupta et al., Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 419-433.

Karabektas, M., The effects of turbocharger on the performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with biodiesel. *Renewable Energy*, 2009. 34(4): p. 989-993.

Karmee, S.K. et al., Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from Pongamia oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2004. 81: p. 425-430.

Knothe, Gerhard, Jurgen Krahl, y Jon Van Gerpen, eds. *The biodiesel handbook*. ed. AOCS. 2005: USA.

Komers, L. et al., Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European Journal of Lipid Science Technology*, 2002. 104: p. 728-737.

Kotas, T. , *The exergy method of thermal plant analysis*. 1995. p. 44-48.

Koutinas, Apostolis A., Ruo-Hang Wang, y Colin Webb, *The biochemurgist – Bioconversion of agricultural raw materials for chemical production*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2007. 1(1): p. 24-38.

Kruczyński, S. W., Performance and emission of CI engine fuelled with camelina sativa oil. *Energy Conversion and Management*, 2013. 65(0): p. 1-6.

L

Leiva-Candia, D. E. et al., The potential for agro-industrial waste utilization using oleaginous yeast for the production of biodiesel. *Fuel*, 2014. 123(0): p. 33-42.

Likožar, Blaž y Janez Levec, Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Applied Energy*, 2014. 123(0): p. 108-120.

López, Díaz. I y Moya. I Herrera, Biodiesel, una alternativa energética para el sector agrícola en Cuba. *Conferencia Internacional Ingeniería Mecánica*, 2006.

López, I, Biodiesel, una alternativa energética para el sector agrícola en Cuba, in *Forum de Ciencia y Técnica*. 2004: Cuba.

López, I. et al., Effect of the use of olive–pomace oil biodiesel/diesel fuel blends in a compression ignition engine: Preliminary exergy analysis. *Energy Conversion and Management*, 2014. 85(0): p. 227-233.

M

Martín, Carlos et al., Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. *Biomass and Bioenergy*, 2010. 34(4): p. 533-538.

Massart, D.L. et al., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, part A*. 1997, Amsterdam: Elsevier.

Meyer, L. et al., Exergoenvironmental analysis for evaluation of the environmental impact of energy conversion systems. *Energy*, 2009. 34(1): p. 75-89.

Mittelbach, M. y C. Remschmidt, *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. 2004, Graz, Austria: Martin Mittelbach. 170.

Mofijur, M. et al., Comparative evaluation of performance and emission characteristics of *Moringa oleifera* and Palm oil based biodiesel in a diesel engine. *Industrial Crops and Products*, 2014. 53(0): p. 78-84.

Mofijur, M. et al., Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics, engine durability and materials compatibility: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. 28(0): p. 441-455.

Mueller, C.J. y Boehman, A.L., An experimental investigation of the origin of Increased NOx emissions when fueling a heavy-duty compression-ignition engine with soy biodiesel. SAE paper 852070, Estados Unidos, 2009. 1792.

N

Natrella, M., Croarkin, C., y Tobias, P., e-Handbook of statistical methods, Nist/Sematech, Editor. 2003.

O

ONU. Conferencia de las Naciones Unidas sobre cambio climático. in COP 19. 2013. Varsovia, Polonia.

P

Pahl, G, Biodiesel. Growing a new energy economy, in Chelsea Green Publishing. 2005: Canada.

Pasqualino, J., Cynara cardunculus as an alternative crop for biodiesel production, in Department of Chemical Engineering. 2006, Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain. p. 226.

Payri, F. y Desantes, J.M., Motores de combustión interna alternativos. . 2011.

Piloto, R. R., Tesis de Doctorado: Determinación de la influencia en el funcionamiento de motores diesel del uso de biodiésel. , in CETER 2009, Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría": Habana, Cuba.

Pinzi, S et al., Latest trends in feedstocks for biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014. 8(1): p. 126-143.

Pinzi, S. et al., The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, 2009. 23: p. 2325–2341.

Pinzi, S. et al., Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization. *Bioresource Technology*, 2011. 102 p. 1059-1065.

Pinzi, S. et al., Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties. *Bioresource Technology*, 2011. 102(15): p. 7280-7288.

Pinzi, S. et al., Response surface modeling to predict biodiesel yield in a multi-feedstock biodiesel production plant. *Bioresource Technology*, 2010. 101(24): p. 9587-9593.

Pinzi, Sara et al., Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. *Fuel*, 2012. 92(1): p. 354-359.

Pullen, James y Khizer Saeed, Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions – Part I: Review. *Energy*, in press(0).

R

Rahman, S. M. et al., Production of palm and *Calophyllum inophyllum* based biodiesel and investigation of blend performance and exhaust emission in an unmodified diesel engine at high idling conditions. *Energy Conversion and Management*, 2013. 76(0): p. 362-367.

Rakopoulos, C. D. y E. G. Giakoumis, Second-law analyses applied to internal combustion engines operation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006. 32(1): p. 2-47.

Rakopoulos, C.D., G.C. Mavropoulos, y D.T. Hountalas, Measurements and analysis of load and speed effects on the instantaneous wall heat fluxes in a direct injection air-cooled diesel engine. *International Journal of Energy Research*, 2000. 24: p. 587-604.

Rizwanul Fattah, I.M. et al., Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Conversion and Management*, 2014. 79(0): p. 265-272.

Rodríguez, Luis, Calculation of available-energy quantities, in *Thermodynamics: Second Law Analysis*. 1980, American Chemical Society: Washington, D.C. p. 39-59.

S

Sackton, W. et al., Potencialidades de las condiciones edefoclimáticas de Cuba para el cultivo del girasol. *Comunicación personal*. 1995.

Sáez-Bastante, J. et al., Biodiesel synthesis from saturated and unsaturated oils assisted by the combination of ultrasound, agitation and heating. *Fuel*, 2014. 131(0): p. 6-16.

Sáez-Bastante, J. et al., Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. *Fuel*, 2014. 125(0): p. 183-191.

Schmidhuber, Josef, *New Energy-Lourens Gengler (NL)*. 2007, FAO.

Schönborn, A.N. y Ladommatos, The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combustion and Flame*, 2009. 156(7): p. 1396-1412.

Sezer, İsmet y Atilla Bilgin, Effects of charge properties on exergy balance in spark ignition engines. *Fuel*, 2013. 112(0): p. 523-530.

Shahid, Ejaz. M. y Younis Jamal, Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. 15(9): p. 4732-4745.

Shang, Neng-Chou et al., Characterization of fatty acid methyl esters in biodiesel using high-performance liquid chromatography. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012. 43(3): p. 354-359.

Shapiro, H. y J. Van Gerpen, Two zone combustion models for second law analysis of internal combustion engines. SAE paper 890823. Estados Unidos, 1989.

Shehata, Mohamed Saied, Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel. *Fuel*, 2013. 112(0): p. 513-522.

Silitonga, A. S. et al., A global comparative review of biodiesel production from *Jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. 24(0): p. 514-533.

Silitonga, A. S. et al., Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with *Ceiba pentandra* biodiesel blends. *Energy Conversion and Management*, 2013. 76(0): p. 828-836.

Sivalakshmi, S. y Balusamy, T., Effect of biodiesel and its blends with diethyl ether on the combustion, performance and emissions from a diesel engine. *Fuel*, 2013. 106(0): p. 106-110.

Sotolongo, J. A, Posibilidades del biodiésel. Guantánamo, Cuba, CATEDES, Cuba Guantánamo, CATEDES, Editor. 2002.

Stratta, José, Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel. 2000, Departamento de Capacitación y Desarrollo de Mercado: Argentina.

Sujatha, M., T. P. Reddy, y M. J. Mahasi, Role of biotechnological interventions in the improvement of castor (*Ricinus communis* L.) and *Jatropha curcas* L. *Biotechnology Advances*, 2008. 26(5): p. 424-435.

T

Temir, G. y D. Bilge, Thermoeconomic analysis of a trigeneration system. *Applied Thermal Engineering*, 2004. 24(17-18): p. 2689-2699.

Tierra, Fundación, *Perspectivas Ambiental* 24. 2002: Barcelona. España. p. 34.

Tikell, Joshua, *From the fryer to the fuel tank*. 3 ed, ed. Kaia Roman. 2000, New Orleans, Louisiana.

Tsatsaronis, G., Thermoeconomic analysis and optimization of energy-systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1993. 19(3): p. 227-257.

U

Usta, N., An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester. *Energy Conversion and Management*, 2005. 46(15-16): p. 2373-2386.

V

Varatharajan, K. y Cheralathan, M., Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. 16(6): p. 3702-3710.

Vicente, G. et al., Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44: p. 5447-5454.

Z

Zhang, Wei-Bo, Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. 16(8): p. 6048-6058.

Zhuang, J. et al., Effect of diesel from direct coal liquefaction–biodiesel blends on combustion, performance and emission characteristics of a turbocharged DI diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 2014. 123(0): p. 82-91.



UNIVERSIDAD CENTRAL
"MARTA ABREU" DE LAS VILLAS



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

