



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Orgánica

***“OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES DE SEGUNDA
GENERACIÓN QUE INTEGRAN LA GLICERINA”***

TESIS DOCTORAL

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Posadillo', written over a horizontal line.

ALEJANDRO POSADILLO MARÍN

Córdoba, 15 de Octubre de 2015

TITULO: *Optimización de las condiciones experimentales para la producción de biocombustibles de segunda generación que integran la glicerina.*

AUTOR: *Alejandro Jesús Posadillo Marín*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

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



TÍTULO DE LA TESIS: Optimización de las condiciones experimentales para la producción de biocombustibles de segunda generación que integran la glicerina

DOCTORANDO/A: Alejandro Posadillo Marín

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

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

Como Directores de esta Tesis Doctoral consideramos que durante el desarrollo de la misma, el doctorando ha adquirido las habilidades y competencias necesarias para obtener el título de Doctor, y que el trabajo desarrollado constituye una aportación relevante en el campo de la producción de biocombustibles utilizando diferentes materias primas (aceites). Estas afirmaciones se apoyan en los siguientes puntos:

1. El doctorando ha superado con buen aprovechamiento los créditos correspondientes a la formación teórico-práctica de la parte formativa del Programa de Doctorado de Química Fina (Máster en Educación Ambiental).
2. El doctorando ha adquirido una sólida formación en las técnicas instrumentales y metodologías que han sido utilizadas durante el desarrollo de la extensa labor experimental asociada a esta Tesis Doctoral.
3. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la posibilidad de utilizar estos biocombustibles en mezclas con el diesel fósil en porcentajes superiores al 30% y cercanos al 80%. Se ha estudiado la capacidad de utilización de los distintos tipos de aceite para comprobar su viabilidad económica y técnica.
4. Como resultado de la labor desarrollada directamente relacionada con esta Tesis Doctoral, se han publicado 14 artículos en revistas científicas de elevado índice de impacto.
5. El doctorando ha participado activamente en el Programa Torres Quevedo (PTQ-09-02-01353) Título: "Estudio de viabilidad técnica para la producción de biocombustibles que integran la glicerina a partir de aceites usados", con una duración de 3 años.

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

Córdoba, 8 de Octubre de 2015

Firma del/de los director/es



Fdo.: Diego Luna Martínez Fdo.: Felipa M^a. Bautista Rubio Fdo.: José Miguel Hidalgo Herrador

D. Antonio Ángel Romero Reyes, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado ***“Optimización de las condiciones experimentales para la producción de biocombustibles de segunda generación que integran la glicerina”*** que constituye la Memoria presentada por D. Alejandro Posadillo Marín para optar al Grado de Doctor por el Programa de Doctorado de Química Fina, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica, bajo la dirección de los Dres. D. Diego Luna Martínez, Dña. Felipa M^a Bautista Rubio y D. José Miguel Hidalgo Herrador.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba a 14 de Octubre de 2015.



Fdo: D. Antonio Ángel Romero Reyes

AGRADECIMIENTOS

A mi familia y amigos,

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todos los que de alguna o de otra forma han contribuido a que haya podido realizar esta tesis doctoral.

Quiero empezar dando las gracias a mis tres directores, los profesores Diego Luna Martínez y Felipa M^a Bautista Rubio y a José Miguel Hidalgo Herrador. Al profesor Diego Luna por convencerme para dedicar parte de mi tiempo profesional a la investigación y por su dedicación y orientación continua a este proyecto. A Felipa M. Bautista, por su ayuda y por sus continuos ánimos para seguir trabajando. Y por último a José Miguel Hidalgo por sus acertados consejos y por el tiempo que me ha dedicado durante estos años. Gracias a los tres el apoyo que me habéis brindado.

Quiero agradecer especialmente al Profesor Julio Berbel Vecino y de nuevo al Profesor Diego Luna que decidieran crear la empresa de base tecnológica de la Universidad denominada Seneca Green Catalyst. Esta tesis no podría haberse realizado sin la planta experimental de la empresa. Me gustaría destacar la calidad humana de ambos profesores y la confianza que han depositado en mí desde el principio.

También me gustaría agradecer a todo el personal del departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba por haberme apoyado de alguna forma en este proyecto. Gracias a D. José María Marinas Rubio que me dio la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, así como de D. Francisco José Urbano y D. Antonio Ángel Romero, que como directores del departamento, me han permitido desarrollar el trabajo experimental en sus laboratorios. Me gustaría hacer extensivo el agradecimiento a D. Rafael Luque y al resto de profesores y personal técnico y administrativo por facilitarme todo lo que he necesitado de forma inmediata.

Gracias a Juan, Carlos, Cristóbal, Marisa, Susana, Rafa, Manolo... y a todos los compañeros del departamento que han estado siempre dispuestos a ayudarme en lo que he necesitado. Gracias a todos los que durante estos años han realizado prácticas en el departamento. También agradezco a los proyectos de excelencia de la Junta de Andalucía y Fondos Feder (FQM 0191, P11-TEP-7723, P09-FQM-4781) y a los Proyectos del Ministerio de Economía y Competitividad (PTQ-09-02-01353, ENE 2011-27017, CTQ2010-18126 y CTQ2011-28954-C02-02) que han permitido desarrollar las investigaciones realizadas durante esta tesis doctoral.

Gracias a Dios he tenido la enegía y salud necesaria para poder afrontar este reto.

Por último quiero dedicar este trabajo a mi mujer y a mis hijas, al resto de mi familia y a mis amigos, ya que sin su apoyo vital nada sería posible. A mi mujer y a mis hijas, por su paciencia y comprensión y por todo el tiempo que me conceden para que pueda seguir creciendo profesionalmente. A mis padres, a mis hermanas y al resto de familia, por apoyarme siempre, en los momentos buenos y en los no tan buenos. A mis grandes amigos, porque son el otro pilar básico de mi vida.

A todos, millones de gracias.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	31
1.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES	33
1.2. BIODIESEL: CONCEPTO, PERSPECTIVAS Y TECNOLOGÍAS PARA SU PRODUCCIÓN.....	41
1.3. PROBLEMÁTICA PARA LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DEL BIODIESEL CONVENCIONAL.....	46
1.3.1 FORTALEZAS Y DEBILIDADES EN LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DEL BIODIESEL CONVENCIONAL....	46
1.3.2. ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS EN ESTUDIO PARA ATENUAR LOS EXCEDENTES DE GLICERINA OBTENIDOS EN LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE BIODIESEL.....	52
1.4. BIOCOMBUSTIBLES SIMILARES AL DIESEL FÓSIL: GREEN DIESEL	56
1.5. BIOCOMBUSTIBLES QUE INTEGRAN LA GLICERINA EN FORMA DE DERIVADOS ACILADOS.	61
1.5.1. BIOCOMBUSTIBLES QUE INTEGRAN LA GLICERINA EN FORMA DE TRIACETATO, OBTENIDO EN UN ÚNICO PROCESO DE INTERESTERIFICACIÓN DE ACEITES O GRASAS.....	63
1.5.2. BIOCOMBUSTIBLES QUE INTEGRAN LA GLICERINA EN FORMA DE CARBONATO DE GLICERINA, OBTENIDO EN UN ÚNICO PROCESO DE INTERESTERIFICACIÓN DE ACEITES O GRASAS.	65
1.5.3. BIOCOMBUSTIBLES QUE INTEGRAN LA GLICERINA EN FORMA DE MONOGLICÉRIDOS, OBTENIDOS EN EL MISMO PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	68
1.6. CONCLUSIONES Y FUTURAS PERSPECTIVAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.	73
1.6.1. CONCLUSIONES SOBRE EL ESTADO ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES.....	73
1.6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS EN LA PRODUCCIÓN DE LOS BIOCOMBUSTIBLES.....	79
2. METODOLOGÍA.....	89
2.1. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	94
2.1.1. DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD.....	94
2.1.2. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ.....	94
2.1.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.....	95
2.2. TRANSESTERIFICACIÓN PARCIAL DE TRIGLICÉRIDOS MEDIANTE CONTROL CINÉTICO DE LA METANÓLISIS SELECTIVA CATALIZADA POR METÓXIDO SÓDICO.....	96
2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	100
2.3.1. ENSAYO DE PRESENCIA DE JABONES.....	100
2.3.2. DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA.....	100
2.3.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FAMES, FAEES Y GLICÉRIDOS EN LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	102
2.3.4. DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DEL BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE EL TEST 3/27 O TEST DE WARNQUIST.....	106
3. RESULTADOS	109
3.1. EVALUACIÓN DEL METÓXIDO SÓDICO COMO CATALIZADOR HOMOGÉNEO ESTEREOSELECTIVO, EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES Y GRASAS.....	112
3.1.1. INFLUENCIA DEL EMPLEO DE ETANOL EN EL PROCESO DE ETANÓLISIS SELECTIVA, EMPLEANDO COMO CATALIZADOR UNA DISOLUCIÓN ACUOSA DE NaOH.....	113
3.1.2. INFLUENCIA DEL EMPLEO DE MEZCLAS DE METANOL Y ETANOL EN EL PROCESO DE ETANÓLISIS SELECTIVA EMPLEANDO COMO CATALIZADOR METÓXIDO SÓDICO.....	116
3.1.3. INFLUENCIA DEL EMPLEO DE MEZCLAS DE METANOL Y ETANOL EN EL PROCESO DE ETANÓLISIS SELECTIVA EMPLEANDO COMO CATALIZADOR METÓXIDO SÓDICO COMERCIAL.....	122
3.2. DECOLORACIÓN, PURIFICACIÓN Y LIMPIEZA DE ACEITES RECICLADOS.....	148
3.2.1. INFLUENCIA DEL EMPLEO DE ACEITES DE SEMILLAS PARCIALMENTE REFINADOS EN LA CALIDAD DEL ECODIESEL OBTENIDO MEDIANTE ALCOHÓLISIS SELECTIVA.....	149
3.2.2. PROCESOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES DE MATERIAS RESIDUALES, DE ORIGEN ALIMENTARIO O INDUSTRIAL.....	150
3.2.3. PURIFICACIÓN Y DECOLORACIÓN DE ACEITES RECICLADOS.....	155
3.3. EVALUACIÓN DE LAS MEZCLAS TRIPLES: DIESEL FÓSIL, ALCOHOLES Y BIOCOMBUSTIBLES. .	163

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	179
4.1. METÓXIDO SÓDICO COMO CATALIZADOR HOMOGÉNEO EN LA ALCOHÓLISIS SELECTIVA DE TRIGLICÉRIDOS.	183
4.1.1. INFLUENCIA DE LAS DIFERENTES PROPORCIONES DE ACEITE, ALCOHOLES, NAOME COMERCIAL Y HCL COMO NEUTRALIZANTE, EN LA PROPORCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES OBTENIDOS RESPECTO, A LOS RESIDUOS GENERADOS.....	185
4.1.2. INFLUENCIA DE LAS DIFERENTES PROPORCIONES DE ACEITE, ALCOHOLES, NAOME COMERCIAL Y ACIDO FOSFÓRICO COMO NEUTRALIZANTE, EN LA PROPORCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES OBTENIDOS RESPECTO, A LOS RESIDUOS GENERADOS.....	188
4.1.3. COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE ACEITES COMO MATERIAS PRIMAS, OPERANDO EN CONDICIONES EXTREMADAMENTE SUAVES DE TEMPERATURA Y TIEMPOS DE REACCIÓN.....	191
4.1.4. APLICACIÓN DE REACCIONES SUCESIVAS, OPERANDO EN CONDICIONES EXTREMADAMENTE SUAVES.....	192
4.2. DECOLORACIÓN, PURIFICACIÓN Y LIMPIEZA DE ACEITES RECICLADOS	194
4.2.1. ACEITES DE SEMILLAS SIN REFINAR COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE ECODIESEL.	194
4.2.2. POSIBILIDADES DE APLICACIÓN DE ACEITES DE MATERIAS RESIDUALES, DE ORIGEN ALIMENTARIO O INDUSTRIAL.....	195
4.2.3. PURIFICACIÓN Y DECOLORACIÓN DE ACEITES RECICLADOS.....	195
4.3. MEZCLAS TRIPLES: DIESEL FÓSIL, ALCOHOLES Y BIOCOMBUSTIBLES	200
4.4. DISCUSIÓN GENERAL	215
5. CONCLUSIONES	237
6. BIBLIOGRAFÍA	245
7. ANEXOS	273
7.1. OTRAS APORTACIONES CIENTÍFICAS	275

RESUMEN

Con independencia del tiempo estimado para el agotamiento de las reservas de combustibles de origen fósil, es un objetivo prioritario la introducción paulatina de biocombustibles, no sólo con el fin de alargar el tiempo de uso de estos materiales fósiles, sino también para minimizar el impacto negativo de los gases de efecto invernadero sobre el clima. También se pueden incorporar los aceites vegetales usados para su reciclado, ya que constituyen una importante fuente de contaminación de las aguas continentales, principalmente en países con elevado consumo de aceites vegetales, como sucede en España y otros países mediterráneos.

El objetivo general de la presente tesis doctoral ha sido avanzar en el *estudio de diferentes métodos que permitan la valorización energética de los aceites usados y otros aceites refinados, como biocombustibles de segunda generación, en motores diesel, sin necesidad de modificarlos*, pudiendo así contribuir a la sustitución de los combustibles fósiles.

Para ello se considera esencial realizar un primer tratamiento en los aceites usados (“reciclado”), en el que se eliminen todas las impurezas que dichos aceites usados suelen contener. Estas impurezas son fundamentalmente partículas sólidas, que pueden generar oclusión en los filtros e inyectores y además, cantidades variables de agua, que pueden alterar la eficiencia de los posteriores tratamientos que el aceite reciclado pueda necesitar, bien para su uso directo, o su transformación en un biocombustible.

En efecto, el aceite reciclado puede emplearse como materia prima para la obtención del biodiesel convencional, regulado por la norma EN 14214, o bien empleándolo directamente como biocombustible de segunda generación. En el primer caso, el biodiesel convencional puede emplearse puro como biocombustible en los actuales motores diesel, pero tiene como contrapartida el costo de su fabricación y la generación de una elevada cantidad de glicerina residual de costosa y difícil gestión.

El aceite reciclado puede emplearse como biocombustible, pero siempre mezclado con diesel convencional de origen fósil y/o la presencia de alcoholes de cadena corta. De esta forma se podrán valorizar los aceites vegetales usados, una vez reciclados, de una forma eficiente sin necesidad de ningún tratamiento posterior y sin generar ningún tipo de residuo. Evaluar las posibilidades del empleo directo de aceites (reciclados o no aplicables en el consumo humano, como puede ser el aceite de ricino), empleando mezclas triples: diesel,

alcohol y aceites, para obtener biocombustibles de segunda generación, constituye un objetivo de la presente tesis doctoral.

En la actualidad, a pesar de los diferentes procesos descritos a escala de laboratorio para su producción, a escala industrial, de forma generalizada, se emplean catalizadores alcalinos (NaOH o KOH) en fase homogénea. No obstante, este proceso, genera glicerina de baja calidad, que ha de ser tratada como residuo debido a su bajo precio por los excedentes debidos a la elevada producción de biocombustibles. Además, puede ocasionar graves problemas en los motores si no ha sido eliminada totalmente de la mezcla de ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) empleada como biocombustible. Esta operación de limpieza aumenta también de forma importante el costo de producción final.

Una de las posibles soluciones a este problema es la producción de un nuevo tipo de biocombustible que integre la glicerina en la forma de un derivado soluble. De esta forma se evita el problema de la obtención de glicerina, incrementando a su vez el rendimiento atómico del proceso, ya que todas las materias primas reaccionantes se transforman en biocombustible. Dentro de esta línea de investigación, que contempla la obtención de diversos derivados de la glicerina, se ha podido demostrar por parte del Grupo de Química Orgánica de la UCO, la posibilidad de utilización de diversas lipasas comerciales con carácter 1,3-selectivo para la obtención de monoglicéridos como derivados solubles de la glicerina. A este biocombustible se le denomina Ecodiesel y se obtiene mediante la transesterificación parcial de un mol de triglicérido (TG) con etanol, que genera dos moles de éster etílico (FAEE) y un mol de monoglicérido (MG), evitando así la obtención de glicerina como subproducto.

Esta mezcla 2/1 de FAEE/MG, entra plenamente dentro de la definición de biodiesel propuesta por la *American Standards for Testing and Materials* que considera como *Biodiesel cualquier mezcla de Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales, y que se emplea en los motores de ignición por compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción*. Esta definición incluye, además de los ésteres metílicos o etílicos, otros ésteres de monoalcoholes como los ésteres isopropílicos, butílicos, etc. La glicerina es uno de estos alcoholes de cadena corta, el trihidroxipropano, que en forma de 1 o 2 monoalcohol forma un monoglicérido.

OBJETIVOS

La presente tesis se propone evaluar la posibilidad de obtener la mezcla 2/1 de FAME/MG, actuando sobre el control cinético del proceso químico obtenido mediante catálisis alcalina. Es decir, se pretende reproducir los resultados inicialmente obtenidos, empleando un catalizador enzimático, mediante el control del proceso químico, optimizando las condiciones experimentales precisas: temperatura, relación molar de reactantes, tiempos de reacción, etc. De esta forma, junto a las ventajas descritas en el proceso enzimático, se podría obtener un importante ahorro económico en el proceso al sustituir las lipasas por un catalizador alcalino convencional. Este objetivo se presenta teóricamente factible ya que en el glicerina se cuenta con dos alcoholes primarios (posiciones 1 y 3) y un alcohol secundario (en el C-2). La reactividad de los carbonos primarios hacia los procesos de sustitución es muy superior a la de los C-2. Por tanto, se trata de determinar las condiciones experimentales capaces de realizar el proceso de transesterificación de los alcoholes primarios, respetando el carbono secundario.

El **objetivo general** de esta tesis doctoral, es la **optimización de la producción de un nuevo tipo de biodiesel por control cinético del proceso químico convencional, evitando así la vía enzimática más selectiva, pero de mayor costo económico. Este biocombustible presenta propiedades físico-químicas adecuadas, similares a las del biodiesel convencional, que permiten su uso en motores diesel sin modificar.** Para ello, se propone el uso de una sistemática de operación simple y en condiciones térmicas suaves (entre 20 - 60°C), empleando disoluciones comerciales de metóxido sódico en metanol, operando en condiciones térmicas suaves con el fin de que el proceso sea lo más viable posible desde el punto de vista económico.

También es **objetivo prioritario adecuar el proceso para su aplicación a aceites usados domésticos y residuos grasos en general**, puesto que en estos momentos, las últimas directivas de la UE instan al reciclaje de aceites usados, así como el empleo de aceites no comestibles, como una prioridad medioambiental de primera magnitud, para no generar un impacto excesivo en la utilización de aceites comestibles con fines energéticos. Así mismo, se propone incrementar el uso de los biocombustibles mediante mezclas con diesel de origen fósil, implementando el uso de los denominados B10, B20, B30... (el cardinal representa el porcentaje de biodiesel en la mezcla). En estas mezclas se puede emplear cualquier compuesto, en calidad de aditivo de carácter renovable, que permita mantener el nivel de calidad exigido por la norma EN 590, incluidos los aceites vegetales, refinados, de uso no alimentario o aceites usados reciclados. En este sentido, se establece como objetivo alcanzar que en el año 2020 se emplee sistemáticamente el B20 (Directiva 2009/28/CE).

La aplicación de alcoholes de cadena corta (etanol e isopropanol) en mezclas con aceites se estudiará como una metodología adecuada para posibilitar su aplicación en motores diesel, al conseguir de esta forma la mejora de las propiedades de flujo (viscosidad), los parámetros esenciales a bajas temperaturas y las emisiones de los motores. Esta metodología será muy adecuada para posibilitar la mejora de las propiedades de los diferentes tipos de biodiesel investigados.

Los objetivos parciales de este trabajo son los siguientes:

(a) Evaluar la viabilidad técnica de la utilización de metóxido sódico, como catalizador homogéneo, para la obtención de biocombustibles que integren la glicerina en forma de monoglicérido, y con una viscosidad adecuada para su uso en motores, en mezclas con diesel. Se determinarán las variables más influyentes así como las condiciones de operación más favorables para obtener el biocombustible. Este será un biocombustible de segunda generación que integra la glicerina como monoglicérido (MG), mediante control cinético de la reacción promovida por catálisis homogénea química convencional (que emplea metóxido sódico o potásico). En este sentido, se evaluarán una serie de variables como son temperatura, pH, tiempo de reacción, relación molar aceite/alcohol, uso de algún tipo de disolvente o materia prima para detener el proceso consecutivo en la fase de monoglicérido.

(b) Puesta a punto de un proceso de decoloración de los aceites usados, para su aplicación directa o su empleo como materia prima en la fabricación de biocombustibles. El tratamiento de los aceites usados no sólo ha de conseguir la decoloración, con el claro objetivo de mejorar su aspecto final, además debe reducir al máximo las impurezas que contenga el aceite, especialmente el agua y ácidos grasos que suelen contener los aceites usados en cantidades variables.

(c) Evaluar las posibilidades del uso directo de diferentes aceites como biocombustibles, mediante la valoración de las mezclas de Diesel de origen fósil con distintos tipos de aceite (girasol, colza, soja, ricino y diferentes tipos de aceites usados) y con Ecodiesel obtenido a partir de estos aceites, determinando los porcentajes de mezclas para obtener los niveles de viscosidad fijados en la normativa europea para el Diesel (2-4.5 cSt).

(d) Evaluación de las mezclas triples: diesel/alcohol/aceite y diesel/alcohol/ Ecodiesel, estimando los porcentajes de mezclas más adecuados para alcanzar los niveles adecuados de

viscosidad que permitan emplear estas mezclas como biocombustibles eficaces en motores convencionales, empleando el etanol de carácter renovable y el isopropanol que a pesar de su carácter no renovable, puede posibilitar el empleo de mayores concentraciones de aceites usados reciclados o de Ecodiesel, incentivando así la intensidad el uso de biocombustibles.

PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo previsto para la realización de la presente tesis doctoral se resume en los siguientes puntos:

1. Evaluación del metóxido sódico como catalizador homogéneo, para la obtención de una alcoholólisis selectiva que permita integrar la glicerina en forma de monoglicérido.

La obtención de un proceso selectivo implica determinar las condiciones experimentales que permitan realizar el proceso de transesterificación de los hidroxilos primarios de la glicerina (posiciones 1 y 3), pero no de los secundarios (posición 2). En este sentido, se evaluarán una serie de variables temperatura, pH, tiempo de reacción, relación molar aceite/alcohol, uso de algún tipo de disolvente, tipo de materia prima, etc., para detener el proceso consecutivo en la fase de monoglicérido. Fundamentalmente se investigarán reacciones de transesterificación utilizando aceite de girasol y aceites usados, y empleando como alcoholes metanol o etanol, dependiendo de las condiciones de reacción.

2. Purificación y decoloración de los aceites usados, para su aplicación directa o su empleo como materia prima en la fabricación de biocombustibles.

Para la limpieza del aceite usado se ha seleccionado un método de extracción líquido/líquido. Para ello se aprovechará la muy baja solubilidad del metanol en el aceite. Así, empleando un pequeño volumen de metanol, se disolverán tanto el agua como los ácidos grasos y la mayoría de los pigmentos vegetales coloreados. Para inducir la solubilidad de los ácidos grasos se opera en medio básico, empleando metóxido sódico. La labor experimental se centrará en optimizar las condiciones de la extracción: volúmenes relativos aceite/alcohol y concentración de metóxido sódico, principalmente.

3. Determinación de la viscosidad cinemática de las mezclas binarias Diesel/Ecodiesel y Diesel/aceites.

Para ello se procederá a realizar las mezclas B2.5, B5, B7.5, B10, B12.5, B15, B20, B25 y B30 de Diesel, con aceites de girasol, soja, ricino y 2 tipos de aceites usados. Se han determinado los límites de aplicación de las mezclas directas del diesel fósil con aceites refinados y usados, para comprobar y valorar su posible utilización, mediante la determinación de la viscosidad de las mismas. La elección de estos aceites se debe a que son los realmente disponibles en el mercado, en cualquier cantidad requerida. Se descarta el aceite de palma por su alto contenido en ácidos grasos saturados, que le confieren una elevada dificultad para su aplicación en climas fríos, dado su elevado punto de oclusión en frío (Cold Filter Plugging Point). Igualmente se evaluarán las posibilidades del uso del Ecodiesel en mezclas con diesel,

ya que este producto suele presentar valores de viscosidad que exceden los permitidos por la norma EN 590, dependiendo de la intensidad del tratamiento de reciclado de los aceites usados.

4º Evaluación de las mezclas triples: diesel/alcohol/aceite y diesel/alcohol/E codiesel.

El objetivo de estas mezclas es obtener biocombustibles eficaces en motores convencionales, empleando la mínima cantidad de materiales no renovables. Además de optimizar el uso del Ecodiesel, en dichas mezclas, se prestará especial atención a las posibilidades del aceite reciclado y del aceite de ricino (o higuera), un aceite con una antigua tradición de uso industrial, no adecuado para el consumo humano y con un elevado rendimiento por hectárea.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación Actual de los Biocombustibles

En la actualidad, existe el consenso desde un punto científico, de que las tendencias observadas en el calentamiento de la Tierra son ocasionadas principalmente por el elevado empleo de combustibles fósiles y en general, por las emisiones antropógenas de gases de efecto invernadero (GEI). Para evaluar este impacto se estableció inicialmente (1992) la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático que concluyó en el desarrollo del Protocolo de Kioto de 1997, como una manera de abordar de forma práctica este problema. En 2002 la Unión Europea ratificó el Protocolo de Kioto y puso en relieve el potencial para la innovación científica como medio de contrarrestar las emisiones de GEI. Ninguna de estas metas, ni los objetivos de Kioto, hasta la fecha se han cumplido. Así se ha comprobado como los transportes de todo tipo, a los que no parece tan fácil renunciar, son los responsables de las elevadas tasas de crecimiento en las emisiones de gases de efecto invernadero, respecto a cualquier otro sector, (20% de las emisiones mundiales de CO₂ en los últimos diez años), con un previsible incremento del uso de la energía y las emisiones de carbono del orden del 80%, de hoy al 2030.

Actualmente, el petróleo a nivel mundial es, de forma indiscutible, la principal fuente primaria de energía y productos químicos, con una demanda de cerca de 12 millones de toneladas por día (84 millones de barriles), con una proyección de aumento a 16 millones de toneladas por día (116 millones de barriles) para 2030 (Figura 1). A pesar de que en la actualidad un 30% del consumo mundial de petróleo se dedica al transporte, se prevé que el 60% del aumento de la demanda prevista para 2030 corresponde al transporte. Este sector del transporte, en expansión en los EE.UU. y Europa, y especialmente en las economías emergentes de China y la India, puede fácilmente incluso sobrepasar estas previsiones. Por ello, se está haciendo un esfuerzo sin precedentes para evaluar las diferentes alternativas (energía fotovoltaica, la eólica el hidrógeno y la energía nuclear) que permitan realizar de forma paulatina la sustitución del gas natural, el carbón y el petróleo en el sector de la generación de electricidad. Sin embargo, no existe tal equivalente en el transporte, ya que los vehículos capaces de usar pilas de combustible o motores eléctricos requieren todavía un largo camino para poder competir con los motores de explosión o combustión. Estos fueron desarrollados al final del siglo XIX para su uso con etanol y aceites vegetales, y han sido muy perfeccionados a lo largo del siguiente siglo, para su adaptación a las fracciones petrolíferas, denominadas gasolina y diesel, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Tenemos por tanto que, a corto y medio plazo parece imprescindible obtener una alternativa técnica, económica y medioambientalmente viable para sustituir los actuales combustibles fósiles. Por ello, tanto el bioetanol como el biodiesel, combustibles de origen agrícola, surgen como una alternativa real al uso de la gasolina y el gasóleo convencional en el transporte, debido al aumento exponencial en el consumo de biocarburantes al que estamos asistiendo en los últimos años. En este sentido, la Agencia Internacional de Energía (AIE) ha pronosticado en el escenario de referencia, que la necesidad de energía primaria en el mundo para crecer en un 55% entre 2005 y 2030, de tal forma que para 2025, la demanda mundial de petróleo se dispara hasta el 60%, mientras que la capacidad de producción podría experimentar una recaída a los niveles de 1985 [1].

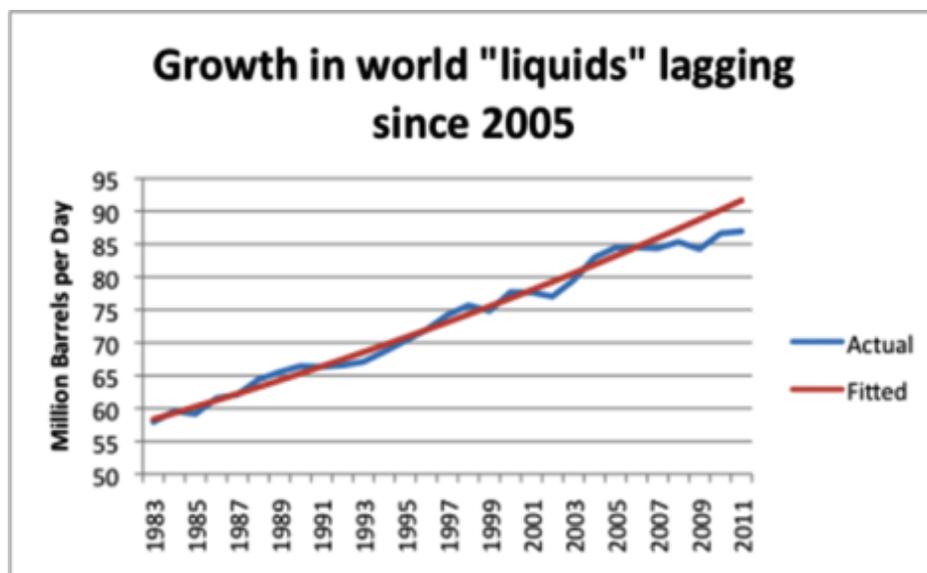


Figura. 1.1. Consumo de petróleo en los últimos 20 años, previsto por la Agencia Internacional de Energía (AIE).

Por tanto, el uso actual de los combustibles fósiles es considerado como insostenible, ya que los recursos fósiles se irán agotando cada vez más y la acumulación de gases de efecto invernadero en el medio ambiente ya ha superado el umbral "peligrosamente alto" de 450 ppm de CO₂ [2]. En consecuencia, con el aumento de las emisiones antropogénicas de GEI y las reservas fósiles cada vez más limitadas, es urgente desarrollar técnicas de reducción y adoptar políticas para promover las fuentes de energías renovables que sean capaces de reducir al mínimo la dependencia de las reservas fósiles y también para mantener la sostenibilidad ambiental y económica [3]. Pero esto, es especialmente necesario en el caso de los combustibles que se emplean en los aviones [4]. Por lo tanto, en el corto y medio plazo, parece

INTRODUCCIÓN

esencial desarrollar alternativas viables, para sustituir a los combustibles fósiles actuales, que permitan su uso en los actuales motores diesel sin realizar en los mismos ninguna modificación [5].

La mayoría de los países de la UE, incluido España, ya han comenzado a desarrollar tecnologías y cultivos energéticos para la introducción gradual de estos combustibles, así como el caso de Brasil, que produce bioetanol a partir de caña de azúcar, y EE. UU., a partir de maíz. En la Tabla 1.1 se observa la evolución del consumo de biodiesel en Europa, así como una previsión de su consumo basada en las directrices europeas aprobadas para el fomento del uso de biocombustibles. De hecho, el mercado mundial de los biocombustibles está creciendo continuamente, debido sobre todo a las fuertes subvenciones que recibe, en base a su inocuidad medioambiental, ya que no computa a efectos del CO₂ que generan en su combustión (Tratado de Kyoto), disminuyendo las emisiones de SO_x (óxidos de azufre) y reduciéndose notablemente el nivel de partículas en comparación con los combustibles de origen fósil, cuando se encuentran mezclados con ellos (Figura 1.2).

A este respecto, aunque, el motor diesel, inventado por Rudolph Diesel hace más de un siglo estaba diseñado para funcionar con aceite de cacahuete, los motores de combustión actuales están rediseñados para funcionar con hidrocarburos obtenidos del petróleo. Por lo tanto, un sustituto para los combustibles de los actuales motores diesel, obtenidos a partir de fuentes renovables habrá de tener propiedades idénticas o muy similares a los hidrocarburos empleados como combustibles.

La razón principal que impide el empleo de un aceite vegetal puro como combustible en los motores diesel actuales es su alta viscosidad, de 10 a 20 veces mayor (dependiendo de su origen), que el combustible diesel convencional (por lo general en el rango de 28-40 mm²/s). Por esto, los motores convencionales de encendido por compresión, diseñados para funcionar con combustibles diesel de petróleo, pueden experimentar diversos problemas cuando se les hace funcionar con aceites vegetales puros. Aquí se pueden incluir, entre otros, la coquización y obstrucción de los inyectores por depósitos de carbono, y la gelificación del aceite lubricante por interacción con los aceites vegetales [6].

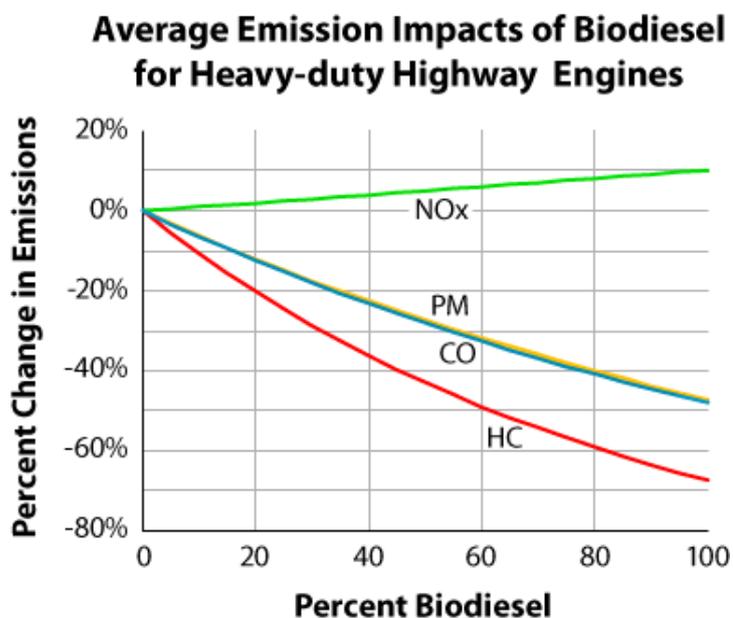
INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Evolución del consumo de biodiesel en Europa y estimación basada en las directrices europeas para el fomento de biocarburantes (Datos de la Agencia Andaluza de la Energía).

Datos de consumo / producción	2001	2002	2003	2004	2005	2010	2020*
Diesel consumidas en Europa (Millones de toneladas / año)	145				172	199	226
Biofuel propuesto como consumo según directivas UE (%)					2	5,75	10
Consumo real o estimado de biofuel en Europa (%)			0,5		1	4	
Biodiesel de capacidad productiva en Europa (Millones de toneladas/año)	0,8	1	1,5	2	3,4	7,9	22,6

* Datos estimados

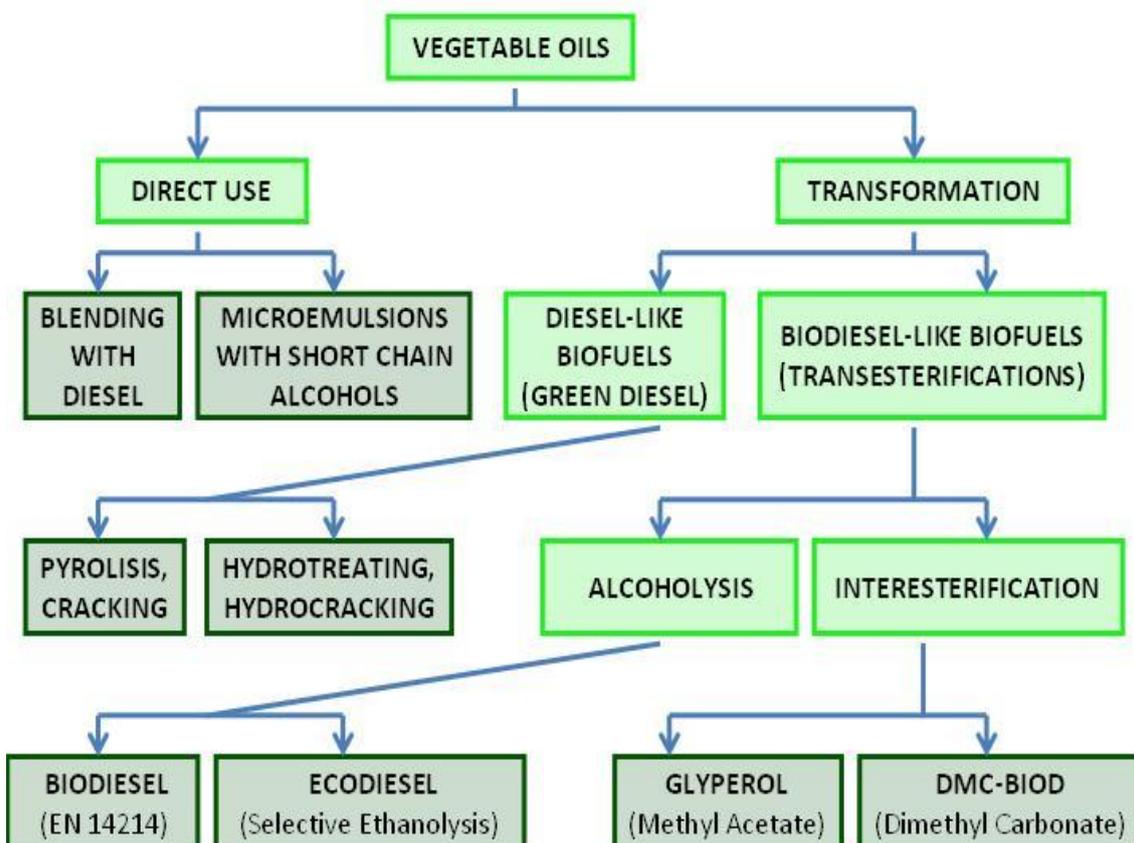
En este sentido, la tecnología más conocida de las actualmente existentes para procesar los aceites vegetales o grasas animales, se basa en la conversión de los triglicéridos a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), mediante una reacción de transesterificación con metanol. Sin embargo, hay descritos otros procedimientos para transformar los aceites vegetales o grasas animales en biocombustibles, incluyendo el uso directo del aceite vegetal, microemulsiones y emulsificaciones, en mezclas con el diesel fósil.



INTRODUCCIÓN

Figura 1.2. Emisiones del biodiesel con respecto al diesel convencional (Fuente: U.S. Environmental Protection Agency, EPA. A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions).

Además, se han desarrollado diversos procedimientos para la producción de biocombustibles que genericamente se denominan "diesel renovable", debido a que su composición se asemeja a la de los combustibles fósiles derivados del petróleo, por lo que pueden emplearse puros, sustituyendo al diesel convencional. Así, varios procesos (cracking o pirólisis, hidrodeshidrogenación e hidrotratamiento) se han descrito para obtener estos biocombustibles que se asemejan al diesel de petróleo [6-9]. En la Figura 1.3 se muestran los principales métodos existentes para la transformación de triglicéridos en biocombustibles aplicables a motores diesel. De entre ellos, la transesterificación de los aceites vegetales es en la actualidad el método más común para la producción del biocombustibles, producto denominado biodiesel. Este procedimiento relativamente sencillo es capaz de reducir la viscosidad del aceite a un nivel ($4-5 \text{ mm}^2/\text{s}$) similar al del diesel convencional obtenido del petróleo. Debido a su simplicidad, ha sido ampliamente estudiado e industrialmente es el único método actualmente utilizado para convertir el aceite vegetal en biodiesel [10].



INTRODUCCIÓN

Figura 1.3. Diferentes métodos para la conversión de aceites vegetales en biocombustibles.

Así, dado que se espera que la cuota de biocarburantes en el mercado de los combustibles de automoción crezca rápidamente en la próxima década, se considera que el biodiesel convencional tendrá un papel preponderante entre los biocombustibles. También, se espera que estos contribuyan al aprovisionamiento energético de la mayoría de países, independientemente de su nivel de desarrollo [11]. Así, la producción de biodiesel en los últimos años se considera un potencial alternativo para cubrir parcialmente las esperadas demandas energéticas futuras en el sector del transporte [12,13].

En definitiva, aunque actualmente los biocombustibles no sean aún capaces de reemplazar totalmente la demanda mundial de combustibles, pueden ir cubriendo una parte creciente de la demanda, lo que reducirá en gran medida la dependencia de las fuentes fósiles, alargando la vida de las actuales reservas petrolíferas, suavizando así la transición a un previsible escenario mundial sin combustibles fósiles.

En este propósito, en la mayoría de los países de nuestro entorno se están adoptando diferentes medidas para el “fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte”, como las contempladas en la *ORDEN* publicada en el BOE (16487/ITC/2877/2008, de 9 de octubre) por el Ministerio de Industria Turismo y Comercio. En el preámbulo de la misma se resalta que *“la importancia del incremento del uso de los biocarburantes en el transporte radica, no sólo en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero imputable a la sustitución de carburantes fósiles por biocarburantes, sino también en su carácter renovable, su contribución a la diversificación del consumo de energía primaria y a una menor dependencia energética de dichos carburantes fósiles, y en los efectos arrastre positivos que podrían derivarse sobre las explotaciones agrarias y el medio rural”*. Así mismo, es digno de mencionar que se defina el término “biomasa” como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales. También se definen los combustibles líquidos o gaseosos para transporte producidos a partir

INTRODUCCIÓN

de la biomasa, y que podrán considerarse como «biocarburantes y otros combustibles renovables», los productos enumerados a continuación:

- a) «bioetanol»: alcohol etílico producido a partir de productos agrícolas o de origen vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química.
- b) «biodiésel»: éster metílico o etílico producido a partir de grasas de origen vegetal o animal.
- c) «biogás»: combustible gaseoso producido por digestión anaerobia de biomasa.
- d) «biometanol»: alcohol metílico obtenido a partir de productos de origen agrícola o vegetal, ya se utilice como tal o previa modificación o transformación química.
- e) «biodimetiléter»: DME (dimetiléter) producido a partir de la biomasa.
- f) «bioETBE»: ETBE (etil ter-butil éter) producido a partir del bioetanol.
- g) «bioMTBE»: MTBE (metil ter-butil éter) producido a partir del biometanol.
- h) «biocarburantes sintéticos»: hidrocarburos sintéticos o sus mezclas, producidos a partir de la biomasa.
- i) «biohidrógeno»: hidrógeno producido a partir de la biomasa u otras fuentes renovables de energía.
- j) «aceite vegetal puro»: aceite obtenido a partir de plantas oleaginosas, crudo o refinado, pero sin modificación química.
- k) «Otros biocarburantes»: otros combustibles para transporte producidos a partir de biomasa, tales como otros bioalcoholes, bioésteres y bioéteres distintos de los enumerados; los productos producidos por tratamiento en refinería de biomasa, como el hidrobiodiésel, la biogasolina y el bioLPG; y los carburantes de biorefinería.

Este listado supone una clara definición de los productos que pueden emplearse sin mayor aclaración, para ser mezclados con la gasolina o el diesel de origen fósil, en las proporciones que en cada momento marque la ley como aditivo, e incluso en el caso de incorporarse en mayor proporción bastará indicar los términos “*biodiesel*” o “*biogasolina*”, en función de emplearse en motores diesel o gasolina.

Los biocombustibles suelen considerarse de primera o segunda generación en función de la materia prima empleada. Así, si se emplean productos agrícolas comestibles (maíz o caña de azúcar) para producir bioetanol, o aceites comestibles (soja, girasol, colza, o grasas animales comestibles) para producir biodiesel, se trata de biocombustibles de *primera*

INTRODUCCIÓN

generación. La sensibilización social respecto al problema que puede originarse en un futuro, al distraer alimentos para su uso energético, ha propiciado la investigación en tecnologías que posibiliten la utilización de residuos agrícolas o industriales para su transformación en biocombustibles, pasando estas tecnologías a denominarse de *segunda generación*.

En lo que respecta al biodiesel, se considera de *segunda generación* el producido a partir de aceites obtenidos mediante cultivos de plantas no comestibles (o de algas, de gran actualidad), aceites usados o de mala calidad, aceites no aptos para consumo humano o desechos ricos en grasas de algunas industrias como mataderos, además de restos de cualquier tipo de triglicéridos no comestibles, por humanos o animales. Es evidente, que debe tenerse un especial cuidado para seleccionar la tierra y los cultivos destinados a la producción de materia prima, no reemplazar zonas destinadas para el cultivo de productos de consumo humano, o utilizar cultivos no aptos para el consumo humano.

INTRODUCCIÓN

1.2. Biodiesel: Concepto, Perspectivas y Tecnologías para su Producción

El biodiesel convencional es uno de los biocombustibles de origen renovable, capaz de operar en motores diesel, constituido por una mezcla de FAMES (*Fatty Acid Methyl Ester*) obtenido mediante una reacción de transesterificación de aceites vegetales u otras materias primas, como pueden ser grasa animal o aceite usado, con alcoholes simples como metanol o etanol para dar los correspondientes monoalquil ésteres, obtenidos en un proceso consecutivo de alcoholisis [14]. El esquema de reacción de la Figura 1.4 representa la transesterificación con metanol (metanólisis).

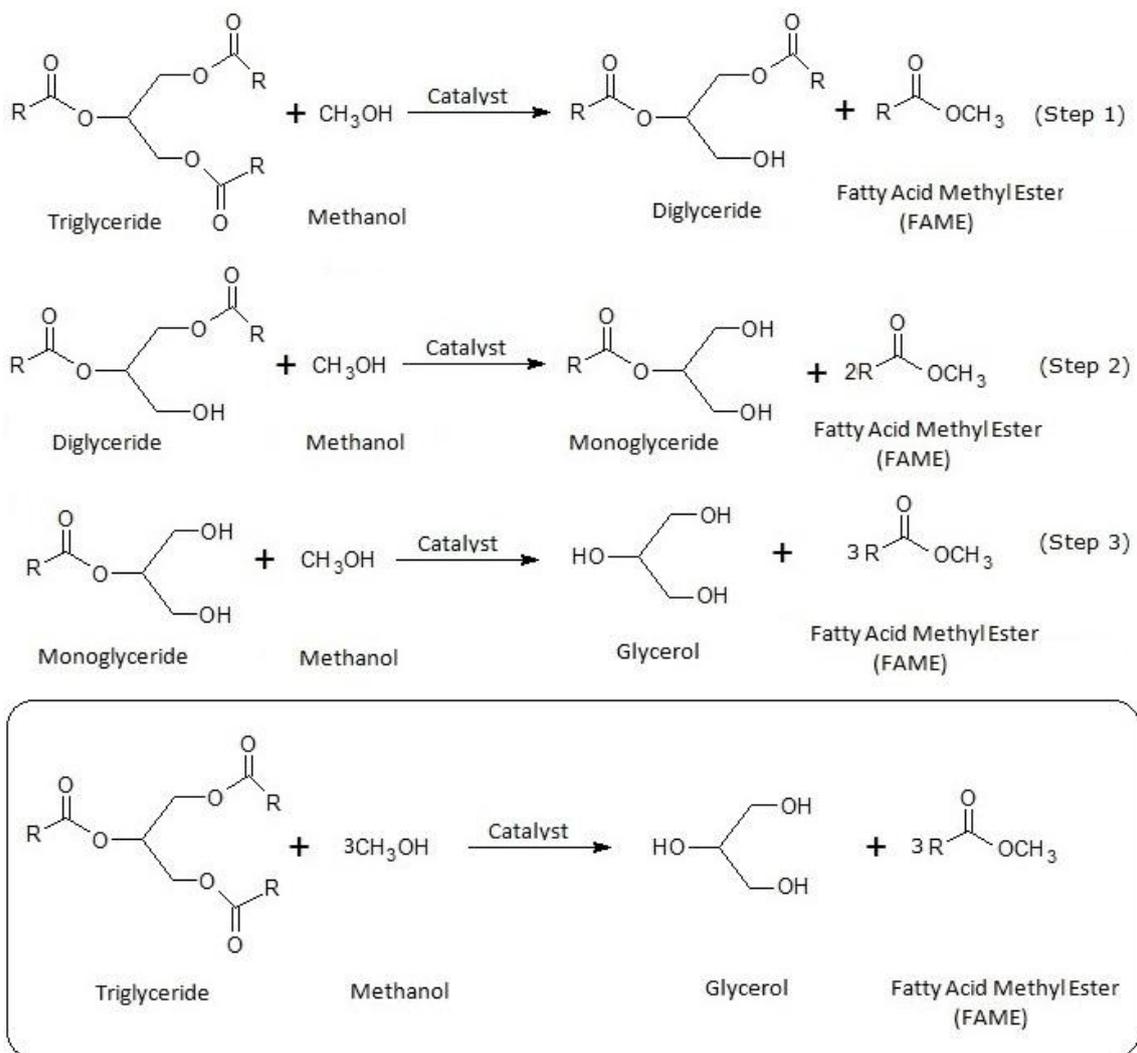
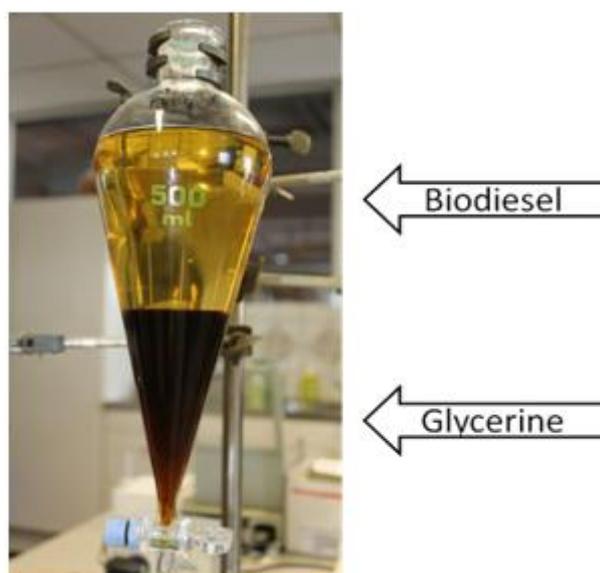


Figura 1.4. Esquema de la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol (metanólisis) mediante catálisis básica.

INTRODUCCIÓN

Como combustible, el biodiesel tiene un valor calórico comparable al diesel convencional de origen fósil, posee también mayor eficiencia de combustión, mayor punto de inflamación, un índice de cetano superior y una mejor eficiencia lubricante. En lo que se refiere a la seguridad, el punto de inflamación superior hace que el biodiesel sea más seguro para su manejo, transporte y almacenamiento. Además, puede considerarse la opción de mezcla en cualquier proporción con el diesel convencional, para su uso como combustible en los motores de encendido por compresión, debido a su reducida viscosidad. Los beneficios de los biocombustibles frente a los combustibles no renovables incluyen una mayor seguridad energética, la reducción del impacto ambiental, ahorro de divisas, y las cuestiones socioeconómicas relacionadas con el sector rural.

En efecto, la reacción de transesterificación de un mol de triglicérido (TG) con tres moles de alcohol forma un mol de glicerina (GLY) y tres moles de ésteres del ácido graso, constituyendo en realidad una secuencia de tres reacciones reversibles, en las cuales la molécula de triglicérido se convierte paso a paso en diglicérido (DG), monoglicérido (MG) y GLY (Figura 1.4). En cada etapa se consume un mol de alcohol y se libera un mol de éster. Normalmente, para poder desplazar el equilibrio, el alcohol se emplea en exceso, respecto a la cantidad estequiométrica, en el proceso de producción de biodiesel por el método convencional. Tras la reacción, se obtienen dos fases no miscibles (Figura 1.5), una fase superior donde se encuentran los ésteres etílicos (o metílicos), es decir el biodiesel, y una fase inferior donde está la glicerina disuelta en el exceso del alcohol empleado.



INTRODUCCIÓN

Figura 1.5. Separación por decantación del biodiesel y la glicerina disuelta en el exceso de alcohol.

El biodiesel presenta importantes ventajas en comparación con el diesel de origen fósil, en lo que respecta a la calidad de los productos de combustión, con menores emisiones de gases contaminantes (excepto NO_x), biodegradabilidad, ausencia de azufre, mayor poder lubricante del motor, un balance energético positivo, elevado punto de inflamación (*flash point*), compatibilidad con las infraestructuras logísticas existentes, es renovable y se puede fabricar incluso con residuos de materias primas de origen doméstico. Sólo presenta un serio inconveniente, la producción de glicerina como subproducto de la reacción de transesterificación y todo lo que ello conlleva, como la necesidad de lavar el biodiesel y la purificación de la glicerina obtenida. En este sentido, el uso comercial de este combustible requiere un exhaustivo análisis utilizando sofisticados equipos para asegurarse de que se ajusta a las normas internacionales ASTM D 6751 y EN 14214. Sin embargo, hay varios retos técnicos que aún deben superarse, para hacer rentable el uso de biodiesel.

La posibilidad del empleo de aceites y grasas residuales en la producción de biodiesel contribuye a la conservación del medio ambiente. Al mismo tiempo, la principal desventaja relativa a la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales comestibles, como canola, palma, girasol o aceite de coco, es el alto precio de los aceites vegetales comestibles, en comparación con la del combustible diesel de origen fósil. Es por esto que, en la actualidad se prefiere el uso de aceites no comestibles, tales como Jatrofa, o aceites de cocina usados, para la producción de biodiesel. Así, el biodiesel de segunda generación se propone obtener la materia prima a partir de algas y otras materias primas renovables que proporcionen la sostenibilidad de todo el proceso de producción del biodiesel.

En general, se prefiere el metanol como agente de transesterificación, debido a sus ventajas económicas y a que la reacción de metanólisis se puede catalizar por ácidos [15,16] bases [17] y enzimas [18]. El uso de enzimas conduce a selectividades satisfactorias, pero la aplicabilidad de este método está limitada económicamente por el alto precio de las enzimas, los grandes volúmenes de reacción y las velocidades de reacción. Al comparar económicamente el biodiesel convencional producido enzimáticamente y químicamente, hay factores importantes a considerar, tales como el rendimiento, la flexibilidad en la materia prima, el valor de los subproductos, los costos de recuperación del alcohol, así como el costo y las posibilidades de reusos de la enzima.

INTRODUCCIÓN

En este sentido, los pros y contras del uso de lipasas como biocatalizadores respecto a los métodos químicos, mediante catálisis alcalina o ácida, están relacionados principalmente con los tiempos de reacción más cortos y mayores rendimientos obtenidos, cuando se aplica transesterificación química. Sin embargo, estos procesos alcalinos o catalizados por ácidos presentan mayores costes energéticos, mayores dificultades en la recuperación del catalizador y de la glicerina, con un mayor potencial de contaminación ambiental.

En general, las lipasas realizan su actividad catalítica en condiciones más suaves, pudiendo operar con materias primas con altos niveles de ácidos grasos libres (FFA) como sucede con los aceites residuales. Además, la separación y purificación de biodiesel es mucho más fácil, lo que resulta en un proceso más respetuoso del medio ambiente. Sin embargo, uno de los cuellos de botella para la aplicación industrial de las lipasas es el alto costo de los biocatalizadores. En este sentido, se están investigando diversos métodos de inmovilización para mejorar la estabilidad de la lipasa a fin de permitir su reutilización [19].

Sin embargo, el rendimiento de los catalizadores básicos homogéneos en el proceso de transesterificación depende fuertemente del contenido en FFA y del contenido en agua. Un contenido superior al 0,5% en peso de FFA o 0,06% en peso de agua reduce la actividad del catalizador básico homogéneo debido a la formación de jabones. El uso de catalizadores ácidos homogéneos como H_2SO_4 o HNO_3 , no presentan problema alguno, ya que su funcionamiento no se ve fuertemente afectado por la presencia de ácidos grasos libres o de agua, porque pueden catalizar simultáneamente tanto la esterificación de los ácidos libres como la transesterificación de los triglicéridos.

No obstante, las reacciones catalizadas en medio ácido no se aplican tan habitualmente como las reacciones llevadas a cabo en medio básico, debido a que la reacción implica tiempos más largos de reacción (hasta 96 h) y mayores cantidades de alcohol, debido a que requieren relaciones molares de alcohol respecto al aceite de hasta 150:1 mol. El catalizador más utilizado es el H_2SO_4 (ácido sulfúrico) y la concentración varía entre 1 y 5% en peso. Las altas concentraciones de H_2SO_4 pueden promover una mayor conversión, aunque un exceso puede promover la formación de éteres por deshidratación de alcoholes. Además, la cantidad de CaO requerida para neutralizar el H_2SO_4 se incrementa al aumentar la concentración de este ácido en la reacción. Mediante el uso de una temperatura de

INTRODUCCIÓN

funcionamiento alta se puede lograr una alta conversión en menos tiempo. Además, los catalizadores ácidos son más corrosivos que los básicos limitando sus aplicaciones industriales [20].

Una de las principales desventajas con el uso de catalizadores homogéneos es la necesidad de una importante etapa de neutralización y purificación de la reacción, que produce grandes cantidades de aguas residuales, un proceso medioambientalmente poco benigno. La solución de estos problemas se puede lograr mediante el uso de catalizadores heterogéneos, que no son corrosivos y pueden ser recuperados fácilmente al final de la reacción, y ser utilizados en sucesivos ciclos de reacción, sin ningún tratamiento previo. Estos catalizadores están constituidos por diferentes mezclas de metales alcalino-térreos en forma de óxidos y/o carbonatos. Entre los catalizadores heterogéneos el óxido de calcio (CaO) es el más estudiado, ya sea puro o soportado en diversos materiales (sílice y alúmina, etc.) y ha demostrado ser altamente recomendado debido a la posibilidad de su reutilización en la transesterificación de aceite de soja para producir biodiesel [21,22].

Por otra parte, se está estudiando la posibilidad de producir el biodiesel sin ningún catalizador, pero utilizando en condiciones supercríticas (350 a 400 ° C y presión 65mPa) con una elevada relación molar de alcohol:aceite (42: 1), con un tiempo total de unos 4 minutos. Así, en condiciones no catalíticas, pero con metanol en condiciones supercríticas, el proceso implica operar en condiciones extremas de temperatura y altas presiones, lo que limita su aplicación a nivel industrial, debido a que los costes de instalación y funcionamiento son muy altos, con un elevado consumo energético. Es por ello, que la construcción de una planta industrial con esta tecnología es actualmente inviable desde el punto de vista económico [23-26]. Por lo tanto, la producción de biodiesel a nivel industrial en la actualidad se desarrolla mediante el uso de catalizadores básicos homogéneos, tales como NaOH, KOH o metóxidos K y Na, generando glicerina como principal producto secundario.

1.3. Problemática para la Producción Industrial del Biodiesel Convencional

1.3.1 Fortalezas y debilidades en la producción industrial del biodiesel convencional.

La producción industrial del biodiesel en la actualidad se lleva a cabo mediante la transesterificación de triglicéridos de muy diferente origen con metanol, utilizando un catalizador alcalino en fase homogénea, para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) y glicerina. En este proceso, con el fin de aumentar el rendimiento del proceso, el alcohol se utiliza en exceso, con respecto a las cantidades molares estequiométricas. Debido a esto, como producto de la reacción se obtienen dos fases inmiscibles, una fase superior, que contiene el biodiesel, formado por los ésteres metílicos (FAMEs), y una fase inferior, donde se disuelve la glicerina en el exceso de alcohol utilizado.

Tras separar por decantación el biodiesel (Figura 1.5), se puede aislar la glicerina de la mezcla de reacción y recuperar por destilación el alcohol en exceso, para ser reutilizado. Sin embargo, esta aparente fácil solución oculta dos grandes inconvenientes, consecuencia de la solubilidad parcial del biodiesel en la solución alcohólica que contiene la glicerina, y también de la glicerina en la mezcla de biodiesel. Esto obliga a la realización de una operación de lavado del biodiesel con agua para limpiarlo de glicerina (impureza que provoca daños en el motor) y a la obtención de una glicerina fuertemente contaminada por los FAEs o FAMEs, disueltos en el alcohol. En efecto, la limpieza de la glicerina obtenida es un proceso complejo que encarece de forma importante la obtención de una glicerina con una pureza adecuada (90 %) para su comercialización. De hecho, este producto ya se está gestionando como un residuo orgánico, empleado para compostaje (con o sin aprovechamiento del metanol) o incineración en cementeras.

El proceso, que a escala de laboratorio parece simple, a escala industrial es necesario realizar una serie de etapas de purificación con el fin de cumplir con las cualidades (ASTM D 6751 y EN 14214), que requieren un mayor tiempo de reacción y mayor complejidad de operación [27]. Por otra parte, el proceso industrial convencional conlleva una grave corrosión del equipo, causado por el tratamiento ácido-base que requieren las aguas residuales y que contienen elevadas concentraciones de sales. Esto provoca un aumento en los costos de capital y de operación, de modo que los gastos generales de producción de biodiesel siguen siendo mayores que el del combustible diesel de origen [28].

INTRODUCCIÓN

Así, en la actualidad se emplean catalizadores básicos homogéneos, que dan lugar a velocidades de reacción y rendimientos adecuados del producto. La reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores al punto de ebullición del metanol y a presión atmosférica, lo que comparativamente reduce los costes operativos y de capital asociados con la producción de biodiesel. Aún así, los catalizadores básicos en fase homogénea presentan desventajas tales como la corrosión del equipo y la necesidad de eliminar las elevadas cantidades de sales inorgánicas presentes en las aguas residuales generadas en el proceso [29].

Además, en presencia de ácidos grasos libres (FFA), los hidróxidos alcalinos conducen a la formación de jabón, lo que reduce el rendimiento FAME. A este respecto, el proceso está lejos de ser respetuoso con el medio ambiente, dado que la mezcla final de los productos de reacción necesita ser separada, neutralizada y lavada a fondo, generando una gran cantidad de residuos constituidos por sales alcalinas que contaminan las aguas de los vertidos, reduciendo al mismo tiempo la calidad de la glicerina obtenida como subproducto. El catalizador homogéneo tampoco puede ser reciclado como ocurre en el caso de los catalizadores heterogéneos. Estos problemas contribuyen en una parte importante al aumento de los costes de producción de biodiesel [30]. A efectos de valoración de la complejidad del proceso, se representa en la Figura 1.6, el esquema de funcionamiento y el balance de materia, a escala de planta piloto, de una planta de transesterificación de un aceite no comestible, como es la jatrofa [31].

INTRODUCCIÓN

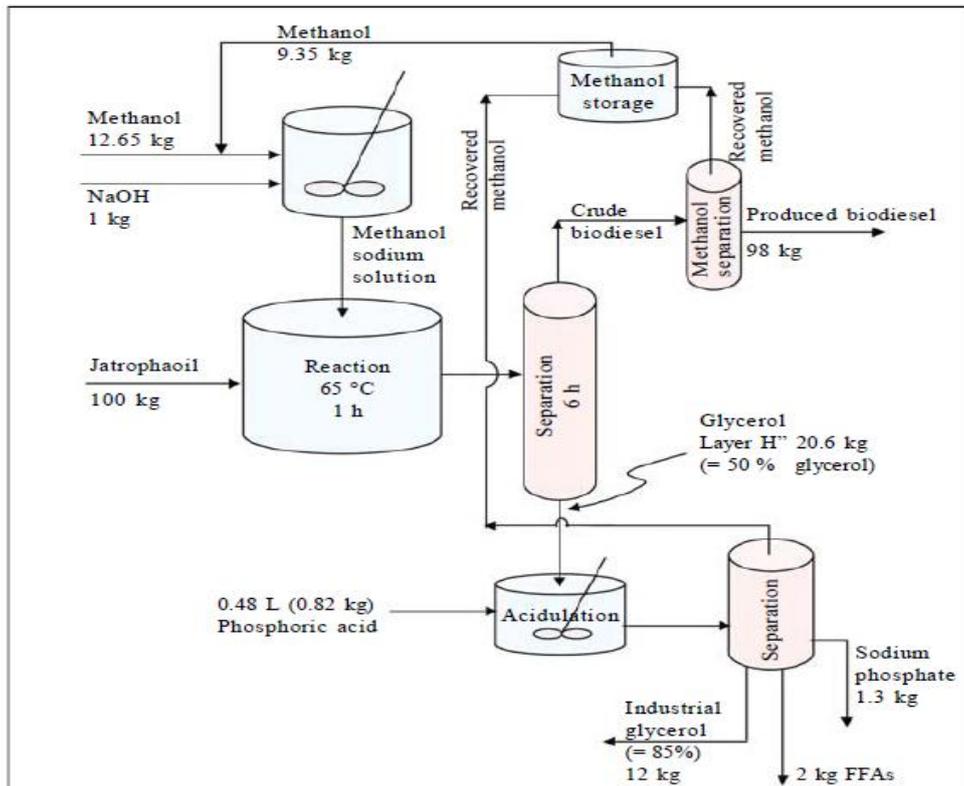


Figura 1.6. Balance de materia y esquema de funcionamiento de una planta piloto para la transesterificación de aceite de Jatrofa, usando NaOH (1%) como catalizador [31].

Es por esto que, para reducir los costos, una parte importante de la I+D en este campo se dirige al desarrollo de formas innovadoras en la fabricación de biodiésel. Así, se está investigando la viabilidad de procesos continuos para la producción industrial de biodiésel, bien utilizando catalizadores básicos homogéneos como el metóxido de sodio o hidróxido de sodio [32,33], o heterogéneos [34,35]. Sin embargo, los inconvenientes más importantes en la fabricación industrial de biodiésel siguen sin solución. En este sentido, se hace necesario emplear un exceso de metanol con el fin de desplazar el equilibrio hacia la producción de FAMES en el proceso por pasos (Figura 1.4) obteniéndose siempre glicerina como principal producto secundario. La glicerina se obtiene disuelta en el exceso de metanol empleado, junto con otra pequeña cantidad de otros sustratos y subproductos.

La masa de glicerina bruta que se obtiene constituye aproximadamente el 12% en peso de la masa de reacción obtenida. En la fase metanólica el contenido de glicerina pura es del orden de un 60-70% en peso. Así que, además de las impurezas alcalinas que necesitan ser eliminadas, la glicerina es el principal inconveniente del método convencional, no sólo porque supone una disminución en el rendimiento atómico del proceso, sino también debido a la

INTRODUCCIÓN

necesidad de limpiar el biodiesel obtenido, ya que se encuentra contaminado de glicerina y las impurezas alcalinas residuales. Para ello, se requieren varias etapas de lavado consecutivos, en los que se gasta mucha agua, para conseguir la eliminación completa de la glicerina y demás impurezas [36-38].

Además, este proceso tiene otros inconvenientes debido a su carácter homogéneo, que conlleva la pérdida del catalizador en cada reacción, y la necesidad de eliminar la gran cantidad de sales generadas en el proceso de neutralización del catalizador fuertemente básico empleado. Esto supone varias etapas de limpieza, incluyendo la neutralización y lavado del biodiesel, con el consiguiente consumo de grandes cantidades de agua que posteriormente deberá tratarse para eliminar el gran contenido en sales que se obtienen. Todo ello, inevitablemente aumenta el costo del proceso y merma además la calidad de la glicerina obtenida como subproducto al estar contaminada con sales difíciles de eliminar, debido a su alta solubilidad en la glicerina.

El proceso estándar de una planta de biodiesel convencional [12], por tanto, incorpora una reacción de transesterificación, completada con los procesos que se muestra en el diagrama recogido en la Figura 1.7. El proceso de reacción se lleva a cabo en un reactor con agitación constante a una temperatura de 60 °C. La glicerina obtenida se separa por decantación y el metanol en exceso se recupera por destilación. El biodiesel obtenido contiene los residuos del catalizador alcalino, que deben ser neutralizados y eliminados antes de su uso. La purificación del biodiesel se lleva a cabo habitualmente por neutralización y lavado con agua caliente para eliminar todas las impurezas. Después de lavar el biodiesel, éste se somete a secado en un evaporador para eliminar el agua residual que puede contener. Otra alternativa para la purificación del biodiesel es el uso de resinas que absorben las impurezas. Estas se alojan en una columna por la que se hace circular un flujo de biodiesel. Algunas resinas son susceptibles de ser sometidas a un proceso de limpieza mediante lavado, para ser reutilizadas de nuevo.

INTRODUCCIÓN

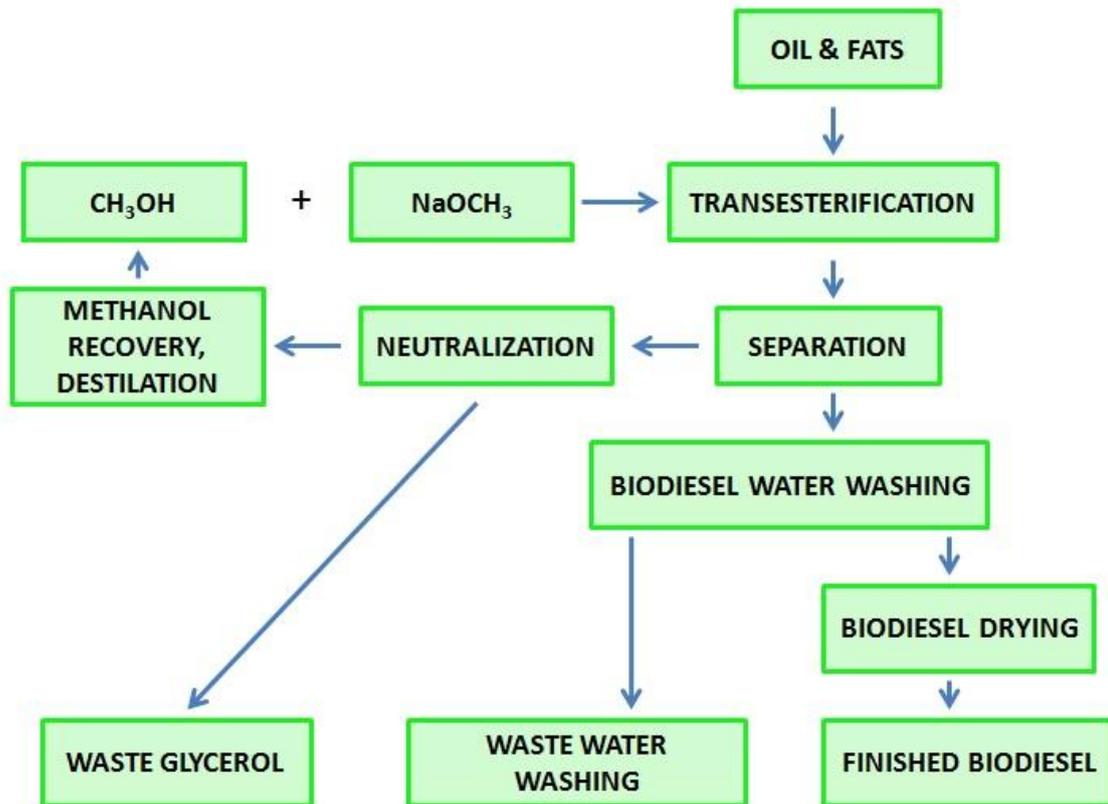


Figura 1.7. Procesos de producción de Biodiesel utilizados actualmente en reacciones catalizadas por bases.

La relativamente gran cantidad de glicerina obtenida en la producción del biodiesel convencional (EN 14214), representa una notable pérdida de rendimiento del proceso, ya que el mercado está prácticamente inundado por la producción de glicerina obtenida como subproducto en la fabricación de biodiesel [39-41]. Pero la generación de glicerina como producto de reacción no sólo supone una disminución del rendimiento, siempre superior al 12% en peso nominal, debido a la obtención de glicerina, sino que la fase biodiesel (FAME) queda contaminada por una pequeña cantidad de glicerina que hay que eliminar.

La operación de eliminación de la pequeña cantidad de glicerina presente en el biodiesel es un proceso ineludible, debido a su capacidad de reacción con el oxígeno a alta temperatura en el interior del motor, donde podría producir deshidratación a acroleína, que se puede polimerizar (Figura 1.8) causando graves problemas a largo plazo en el motor. Lo más característico es la formación de coque por calcinación de los polímeros que se van formando a partir de la glicerina. Este coque generara depósitos carbonosos sobre los inyectores,

INTRODUCCIÓN

pistones y válvulas en los motores (Figura 1.9), lo que reduce su eficacia e incluso su vida útil [42-45].

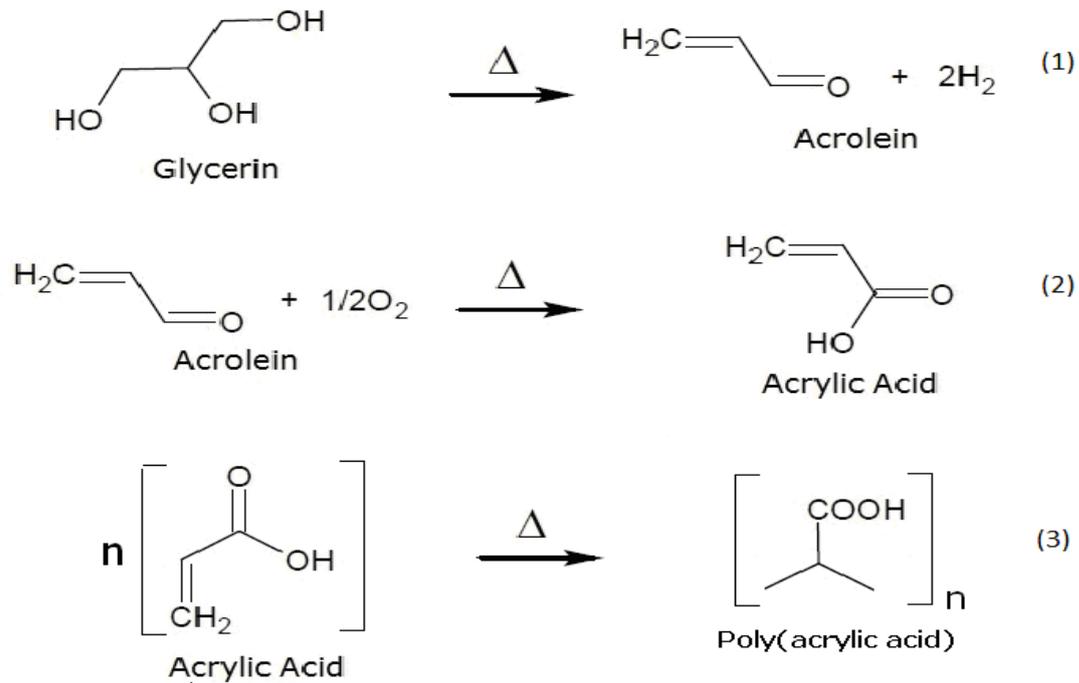


Figura 1.8. Reacciones de deshidratación (1), oxidación (2) y polimerización (3) que experimenta la glicerina residual presente en el biodiesel dentro de un motor diesel.

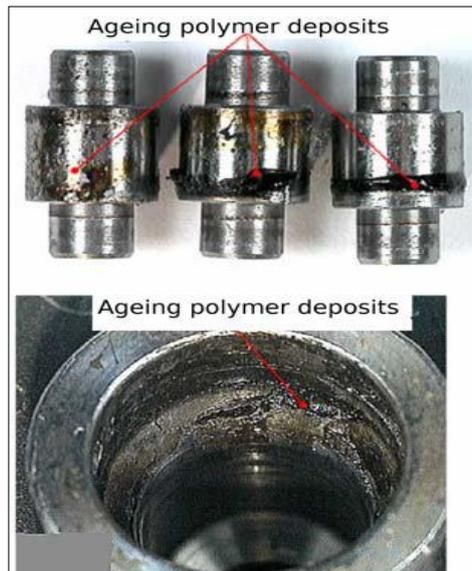


Figura 1.9. Deposición de restos carbonosos en diversas partes de un motor diesel ocasionados por el uso de biodiesel con un alto contenido en glicerina.

1.3.2. Alternativas tecnológicas en estudio para atenuar los excedentes de glicerina obtenidos en la producción industrial de biodiesel.

Con independencia del elevado coste de producción asociado a la limpieza de la glicerina, la dificultad más importante para la sustitución de una parte de los combustibles fósiles por biodiesel, sería la extraordinaria cantidad de glicerina que se produciría. Así, la sustitución de sólo un 10% en peso de los 90 millones de barriles de petróleo, transformados en combustibles líquidos actualmente consumidos por día, supondría la generación de 160.000 toneladas de glicerina por día, en todo el mundo. El exceso de glicerina generado podría convertirse en un problema medioambiental, ya que se trata de un residuo que no puede ser vertido al medio ambiente [46] dado que las tecnologías actualmente en estudio no permiten emplear la glicerina como materia prima competitiva para la generación de otros productos de interés, dado que su eficiencia y rentabilidad aún son demasiado bajas. De hecho, el gran excedente de glicerina es en la actualidad un importante factor limitante en la producción industrial de biodiesel [47].

El método más simple de valorización de la glicerina bruta es su combustión, se trata de un proceso que aporta ciertas ventajas ya que no requiere ninguna purificación, lo que aumentaría el coste del método. Sin embargo, este proceso no es fácil desde el punto de vista tecnológico. Además, el calor de combustión es dos veces menor que el de los combustibles fósiles, pero es comparable con el calor de combustión de la mayoría de otros tipos de biomasa (por ejemplo, madera o paja).

El valor calorífico es menor debido a la cantidad relativamente grande de agua que se obtiene. Éste agua hace que la combustión de la glicerina muy difícil debido a que conduce a la inertización de la llama en los quemadores y la formación de grandes cantidades de negro de carbono. En la práctica, para poder llevar a cabo el proceso es esencial realizar una co-combustión de la glicerina con otros combustibles líquidos, utilizando quemadores especiales. Es por esto que este proceso de co-combustión de la glicerina todavía no se ha llevado a cabo a gran escala [47].

Dada la urgencia en la resolución del problema ya existente, de los excedentes de glicerina, hay en curso una gran cantidad de líneas de investigación para obtener procesos innovadores que permitan la rentabilización de la glicerina obtenida como subproducto en la

INTRODUCCIÓN

síntesis del biodiesel. Los numerosos métodos ya descritos que utilizan la glicerina residual como materia prima se pueden clasificar de acuerdo a los productos obtenidos, o bien por el tipo de tecnología que se aplica [48].

Así, hay una serie de procesos químicos y biotecnológicos o procesos de oxidaciones catalíticas selectivas que describen la utilización de glicerina para lograr productos de química fina, tales como diferentes monómeros para la producción de polímeros de alto consumo, como la acroleína [49] de alto valor añadido; alcoholes, en particular 1,2-propanodiol [50]; 1,3-dicloro-2-propanol [51] o epiclorhidrina [52] obtenido por cloración; éteres de terc-butanol, utilizados como aditivos para combustibles, como los éteres de tri-terc-butilo o éteres de di-terc-butilo obtenidos por eterificación [53], monoacilglicerina y diacilglicerina obtenidos por esterificación [54] o 1,2-propanodiol y 1, 3-propanodiol obtenido por reducción [55].

Se han descrito un gran número de productos que se puede obtener por oxidación selectiva de glicerina en fase gaseosa o líquida, con la ayuda de diferentes tipos de catalizadores [56-58]. También se ha estudiado la pirólisis y gasificación de la glicerina a 650-800 °C a presión atmosférica para la generación de hidrógeno [59], así como su reformado para obtener hidrógeno y/o monóxido de carbono y diversos hidrocarburos. Dependiendo de la fuente de calor y los reactivos, el proceso puede ser operado como un reformado con vapor en la fase de gas (con o sin catalizadores) o en la fase acuosa (fase acuosa reformado; APR) y como un proceso autotérmico en la fase acuosa [60-62].

Así mismo, se ha descrito la conversión fotocatalítica de la glicerina en hidrógeno, en presencia de diferentes catalizadores metálicos soportados [63]. Además, se ha descrito la bioconversión de la glicerina (y otros residuos orgánicos) en hidrógeno [64] o en otras sustancias químicas útiles como β -caroteno [65], o como una fuente de carbono en el proceso de fermentación utilizando microorganismos [66,67].

Tenemos por tanto que, al menos a escala de laboratorio, hay descritas diversas tecnologías que, a partir de la glicerina, pueden conducir a la fabricación de productos convencionales que actualmente se obtienen por otras tecnologías, pero que presentan por el momento menor rentabilidad en la producción de dichos productos. Así, por el momento es muy difícil de considerar de forma realista la conversión de glicerina en productos útiles en

INTRODUCCIÓN

química fina, con procesos capaces de compensar el costo añadido de la limpieza del biodiesel, obtenido mediante el procedimiento de transesterificación convencional [68-70].

Para garantizar un proceso adecuado para la sustitución de combustibles fósiles por biocombustibles, es necesario no sólo garantizar la existencia de suficiente cantidad de aceites y grasas para su utilización como materia prima, sino también un método eficiente para la producción de biocombustibles, ya que es imprescindible la utilización rentable de todos los subproductos y desechos (como serían las tortas de semillas oleaginosas y la glicerina en bruto) que se generan durante el proceso de producción. Es decir, el proceso ha de ser rentable en cada una de las tres fases del procedimiento, en la obtención de las mejores materias primas a partir de la agricultura, aceites vegetales comestibles y no comestibles (aceites de colza, soja o girasol y jatrofa o ricino), en el proceso de transesterificación, utilizado en la mayoría de las publicaciones, y además en la correcta gestión (económica y ambiental) de los residuos y subproductos generados en los dos procesos previos de obtención de la materia prima y su transformación en biodiesel.

En resumen, con independencia del debate abierto en relación con el uso de aceites comestibles para producir biodiesel en el largo plazo, quedan por resolver que metodología sería la más adecuada para producir el biodiesel, toda vez que no hay aún disponible a escala industrial un proceso adecuado para la valorización de las ingentes cantidades de glicerina que se producirían con la producción masiva de biodiesel.

Si llevásemos a cabo la producción de biodiesel prevista (Tabla 1.1 mostrada anteriormente), y aplicando una tecnología convencional, obtendríamos una producción total de glicerina como la que se muestra en la Tabla 1.2. Es un hecho que, el mercado de la producción industrial de glicerina, dirigido durante años hacia la industria farmacéutica, se encuentra en la actualidad prácticamente saturado, por las grandes cantidades ya obtenidas, precisamente como subproducto en la fabricación de biodiesel.

Tabla 1.2. Evolución del consumo de biodiesel y generación de glicerina en Europa. Estimación basada en las directrices europeas para el fomento de biocarburantes (Datos de la Agencia Andaluza de la Energía).

Millones de Toneladas/año	2001	2002	2003	2004	2005	2010	2020*
---------------------------	------	------	------	------	------	------	-------

INTRODUCCIÓN

Biodiesel producido en Europa	0,8	1	1,5	2	3,4	7,9	22,6
Glicerina producida en Europa	0,08	0,1	0,15	0,2	0,34	0,79	2,26

*Datos estimados

Las grandes cantidades de glicerina obtenida han dado lugar a una caída dramática del precio de mercado de la glicerina, dado que los productos tradicionales obtenidos a partir de la glicerina no son suficientes para cubrir la creciente oferta devenida debido a la producción actual de biodiesel. En la actualidad hay un número muy limitado de patentes sobre nuevos métodos de aprovechamiento de la glicerina mediante su transformación en productos útiles y rentables, de forma que las investigaciones de estas tecnologías innovadoras se encuentran en la mayoría de los casos en una fase preliminar de la investigación.

Por esto, se considera que la producción industrial de biodiesel se está ralentizando por la carencia de nuevos métodos avanzados para la utilización de la glicerina cruda, que sean viables no sólo desde un punto de vista tecnológico, sino también industrialmente viables, siendo rentables. Estos métodos deberían permitir la producción de mayores cantidades de productos químicos derivados de glicerina para poder incrementar la producción de biodiesel [47].

1.4. Biocombustibles Similares al Diesel Fósil: Green Diesel

Teniendo en cuenta los problemas que conlleva la producción masiva del biodiesel convencional, hay varios procedimientos alternativos que están actualmente en desarrollo para la conversión de grasas y aceites en biocombustibles de calidad para su aplicación en los motores actuales sin efectuar en ellos ninguna transformación. Como se ha puesto de manifiesto (Figura 1.3), además del uso directo de los aceites (puros o en forma de microemulsiones), existen diversas alternativas al proceso de transesterificación para obtener biocombustibles a partir de aceites vegetales, sin generar glicerina como residuo. Así, mediante diversos tratamientos (craqueo e hidrocraqueo) que transforman los aceites vegetales en mezclas de hidrocarburos muy similares a las que constituyen el diesel de origen fósil, siendo denominados: “*Diesel Renovable*”, “*Diesel Verde*” o “*Green Diesel*”.

En este sentido, hay descritos diversos procesos de craqueo (o pirólisis, hidrodeshidrogenación o de hidrocraqueo) que se pueden utilizar para la obtención de combustibles similares al diesel fósil o petrodiesel. Una de las mejores soluciones posibles consistiría en realizar alguno de estos procesos, como el hidrotreatmento catalítico de aceites vegetales, en las mismas instalaciones de refinerías existentes, para el procesamiento del crudo petrolífero [71]. Este biocombustible ha ido ganando atención en los últimos años y puede ser llamado “*Green Diesel*”, un diesel renovable cuya composición se asemeja a la del combustible diesel derivado del petróleo. En consecuencia, las materias primas derivadas de material renovable se pueden convertir en hidrocarburos, similares a los presentes en los combustibles fósiles y evitando la presencia de glicerina, por un procedimiento que se denomina hidrocraqueo.

De hecho, la producción de combustibles de hidrocarburos a partir de aceites vegetales mediante un proceso que en ese momento ya se denominó “*cracking*” o craqueo, y que de hecho, en realidad precede al propio término “*biodiesel*”, acuñado en la década de los setenta. Este procedimiento de craqueo fue capaz de producir una variedad de productos, incluyendo la gasolina y los combustibles adecuados para los motores diesel, similares a los obtenidos del petróleo, que se obtuvieron mediante la descomposición (o fragmentación) de los aceites a altas temperaturas en presencia de hidrógeno, metodologías a las que se denominó con los términos de craqueo e hidrocraqueo, respectivamente [71]. Los trabajos pioneros en este campo, en los que se efectuó el craqueo de diversos aceites vegetales, se realizaron en China en la década de 1930, dando lugar a combustibles de emergencia, capaces

INTRODUCCIÓN

de sustituir los combustibles convencionales derivados del petróleo durante la Segunda Guerra Mundial [72].

Desde entonces, se han descrito diferentes catalizadores que mediante un proceso de hidrotratamiento son capaces de transformar diversos aceites vegetales en alcanos normales, con puntos de ebullición en el rango de la gasolina o el diesel. Esto ha alcanzado especial relevancia en la última década, debido a la creciente preocupación por los recursos energéticos y el medio ambiente, que ha estimulado el interés en el estudio de fuentes alternativas de energía, capaces de proporcionar un sustituto del diesel fósil, adecuado para su aplicación en motores de combustión interna, sin necesidad de llevar a cabo modificación alguna [73-91].

Esta tecnología se ha extendido a la aplicación del tratamiento de hidrocrqueo con mezclas de aceites vegetales, con fracciones de crudo petrolífero pesado, de pesos moleculares equivalentes en las refinerías de petróleo convencionales [93-103]. Por tanto, este procedimiento permite transformar los triglicéridos, obtenidos a partir de fuentes renovables, en combustible diesel de alta calidad, en las mismas instalaciones ya disponibles en las refinerías de petróleo convencionales, empleando los catalizadores específicos.

Así, mediante el hidrotratamiento de mezclas de aceite de colza y gas oil de destilación directa (con un contenido de azufre: 0,95 %) con un catalizador de sulfuros bimetálicos NiMo,P/ Al₂O₃, se obtuvo tanto la eliminación del azufre y nitrógeno, como la eliminación de los triglicéridos (por hidrogenación y descarboxilación), y en un grado más moderado la hidrogenación de aromáticos [103]. De esta manera, es posible obtener alcanos líquidos de carácter renovables por tratamiento de mezclas de aceites vegetales y gas oil pesado de vacío (HVO), en corriente de hidrógeno y los catalizadores convencionales actualmente empleados en las unidades de hidrocrqueo, como puede ser el catalizador de sulfuros bimetálicos NiMo/Al₂O₃ y muchos otros convencionales, operando en condiciones usuales de presión y temperaturas en el intervalo 300-450 °C.

La reacción descrita implica la hidrogenólisis de los enlaces CC de los aceites vegetales, lo que conduce a una mezcla de alcanos de bajo peso molecular, por tres rutas diferentes: descarboxilación, descarboxilación y hidroxigenación, promovidas por catalizadores comerciales de hidrotratamiento del tipo NiMo presulfurados, soportados [79]. Estos

INTRODUCCIÓN

catalizadores pueden ser empleados en una planta piloto con reactor de hidrotratamiento de lecho fijo (esquema en Figura 1.10), operando en el intervalo 330-390 °C, a 3 MPa y velocidad espacial 2 h⁻¹. Como subproductos se obtienen gases constituidos por H₂, CO, CO₂, O₂, N₂, H₂S, CH₄ e hidrocarburos C₂-C₆ y un significativamente elevado rendimiento, del orden del 80% en peso, de hidrocarburos líquidos. Estos hidrocarburos líquidos obtenidos tienen un bajo índice de acidez, densidad y viscosidad adecuadas, y un elevado índice de cetano. En este sentido, los catalizadores de hidrodesulfuración tradicionales, constituidos por sistemas bimetálicos sulfurados soportados del tipo NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, y NiW/Al₂O₃ están siendo investigados en la actualidad para obtener diesel renovable en las instalaciones de las refinerías de petróleo convencionales.

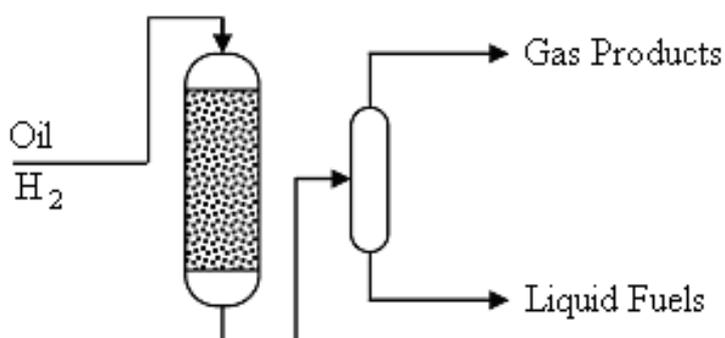


Figura 1.10. Producción de biodiesel de alta calidad a partir de aceites vegetales por hidrotratamiento junto con hidrocarburos de petróleo en un reactor de lecho fijo, mediante el uso de un catalizador de hidrotratamiento comercial de tipo NiMo presulfurado, operado a 350 °C.

En general, el proceso transcurre mediante una hidrogenación simple o hidrodesoxigenación (HDO), a través de un enol intermedio, que produce agua, propano y tres alcanos normales con la longitud correspondiente a las cadenas de los ácidos grasos que forman el aceite. Mediante esta reacción, un mol de triglicérido reaccionaría con 16 moles de hidrógeno (suponiendo cuatro dobles enlaces/mol), formando seis moles de agua, un mol de propano y tres moles de una mezcla de hidrocarburos n-C₁₈ y n-C₂₂. También se produce un proceso de descarboxilación o eliminación de CO₂, en el que el triglicérido se divide en propano, dióxido de carbono y/o monóxido de carbono y en un n-alcano con un átomo de C menos que el correspondiente a la longitud de los ácidos grasos. Para el aceite de colza, los n-alcanos obtenidos se encuentran en el intervalo n-C₁₇ y n-C₂₁ [92].

INTRODUCCIÓN

En resumen, las unidades de hidrotratamiento de los diesel fósiles existentes en las refinerías, estaban inicialmente destinadas a reducir el contenido de azufre de los combustibles, para cumplir con las especificaciones específicas de los diferentes países. Sin embargo, este proceso se ha convertido actualmente en una de las mejores tecnologías disponibles para la producción de biocombustibles diesel de alta calidad en las refinerías de petróleo convencionales, mediante el tratamiento de aceites vegetales o grasas animales con hidrógeno a presiones variables, en presencia de los mismos catalizadores metálicos soportados empleados en la desulfuración de los combustibles diesel de origen fósil. Estos combustibles diesel de alta calidad, se suelen denominar a menudo como Diesel Renovable o Green Diesel que contiene los mismos componentes que los presentes en el diesel fósil [102-109].

Esta metodología es especialmente útil para ser usado con aceites (no comestible) con un elevado contenido en ácidos grasos, ya que en medio básico conducen a la formación de jabones, consecuente pérdida de aceite y los problemas de la separación del producto durante la transesterificación catalítica homogénea convencional, con NaOH o KOH.

Existe una disminución en el rendimiento atómico del proceso (eficiencia atómica) porque hay una pérdida significativa de materia prima, ya que el oxígeno presente en el triglicérido se elimina como CO_2 y H_2O [92]. En la práctica, se obtiene una pérdida completa de materia equivalente a la glicerina del triglicérido (como en la producción del biodiesel convencional), pero con esta tecnología se evitan las operaciones de limpieza de los biocombustibles, aunque también presentan menos poder lubricante que el biodiesel convencional. No obstante, además de las ventajas económicas que se consiguen con el hidrotratamiento respecto al biodiesel convencional, obtenido por transesterificación con metanol, debido al menor coste de procesamiento, hay que considerar, la reducción de las emisiones de NO_x y la flexibilidad en la materia prima, ya que no presenta ningún tipo de limitaciones respecto al contenido en ácidos grasos libres presentes en la materia prima. Por esto, se considera que esta tecnología de producción de biocombustibles desempeñará un papel importante en el suministro de una fuente sostenible de combustibles para el transporte durante las próximas décadas [110].

INTRODUCCIÓN

Las ventajas económicas que ofrezca esta tecnología, frente a los combustibles derivados del petróleo, u otros futuros biocombustibles avanzados, no están aún claras en este momento, pero un estudio de la cadena de valor de los diesel renovables, o verdes, ha puesto de relieve varios factores que tendrán un impacto importante en las economías de escala y las economías finales en este campo [111]. Estos factores incluyen la capacidad de aplicación de las refinerías ya existentes para el procesamiento de los aceites y las ventajas del uso de las capacidades logísticas existentes, especialmente para la comercialización de las producciones primarias. También debe considerarse la capacidad para financiar el desarrollo del proceso y la actualización comercial correspondiente, con sus riesgos asociados. Además, ya se encuentran disponibles la mayoría de las instalaciones necesarias capaces de operar a escala comparable a la utilizada en la industria actual de los combustibles a base de petróleo, con ahorros sustanciales.

En resumen, la aplicación del método de co-procesamiento de aceites y grasas de cualquier calidad, junto con diesel fósil en instalaciones de hidrocrackeo, tiene notables ventajas sobre los métodos convencionales de producción de biodiesel actualmente aplicados, ya que aún no existen procedimientos adecuados para la gestión de la glicerina residual, producido en el proceso de transesterificación.

1.5. Biocombustibles que Integran la Glicerina en Forma de Derivados Acilados.

Para evitar los problemas asociados con la generación de glicerina en el proceso convencional, hay descritos una serie de métodos alternativos que, no sólo evitan la formación de glicerina, sino que además proporcionan una mayor eficiencia atómica. Así, entre los diferentes métodos descritos para la conversión de aceites vegetales en biocombustibles (Figura 1.3), los biocarburantes que integran la glicerina en su composición, no sólo evitarán la generación de residuos, sino que producirán un incremento ($\approx 10\%$) en el rendimiento del proceso, siendo este del 100%. Esto supondrá una reducción importante de los costes del proceso, al evitarse los tratamientos posteriores de lavado y limpieza del biodiesel y la consiguiente gestión de las aguas residuales generadas. En este sentido, la limpieza de la glicerina de los biocombustibles es una operación inevitable cuando ésta se genera en el proceso, ya que su presencia en el combustible desemboca en una oxidación hasta acroleína y posterior polimerización que genera depósitos carbonosos en los inyectores, pistones y válvulas, reduciendo la eficiencia y vida útil de los motores (Figuras 1.8 y 1.9).

Otro aspecto a considerar es el elevado poder lubricante de estos biocombustibles, ya que en investigaciones recientes se ha demostrado que los componentes minoritarios del biodiesel estándar (que por lo general se consideran contaminantes según la norma EN 14214), entre ellos los FFA y los MG, son esencialmente responsables de la elevada lubricidad que se obtiene en las mezclas de biodiesel y petrodiesel, aún a niveles muy bajos de estos componentes. En este sentido, tenemos que mencionar que los FAME muy puros, que cumplen estrictamente la norma EN 14214, presentan una elevada reducción de la lubricidad, respecto al biodiesel que contiene estos compuestos. Cabe esperar que la presencia de mayores cantidades de MG y/o FFA así como de diversos derivados de éstos, en un nuevo tipo de biocombustible que incorpora la glicerina en su composición, aumente la lubricidad del biocarburante. Esto es una importante característica diferencial de los biocombustibles, mejorando el funcionamiento y la vida útil de los motores.

Actualmente, la transformación de la glicerina residual en compuestos ramificados que contienen oxígeno, está siendo considerada como una solución interesante para dar salida a los crecientes stocks de glicerina [46,112]. Así, varios compuestos oxigenados, obtenidos por transformación de glicerina a través de eterificación, esterificación y acetalización, han sido evaluados como aditivos o componentes adicionales para la formulación de biodiesel.

INTRODUCCIÓN

La adición de estos compuestos no sólo mejora el comportamiento de las propiedades del biodiesel a bajas temperaturas (es decir, punto de enturbiamiento o "Pour Point" y punto de oclusión del filtro en frío o POFF) y la viscosidad, sino que además no perjudicaron otros parámetros característicos de la calidad del biodiesel. De hecho, la mayoría de los derivados oxigenados estudiados ni mejoran significativamente, ni ejercen ningún efecto negativo significativo en la mayoría de los parámetros que definen la calidad del biodiesel.

Junto con esta estrategia, que consiste en la obtención de derivados oxigenados adecuados a partir de la glicerina obtenida después de su separación de la reacción de transesterificación, otro objetivo de gran interés en la actualidad es la producción de estos derivados de la glicerina en la misma reacción de transesterificación. Así, en una sola reacción, se obtienen nuevos biocombustibles que integran la glicerina como un derivado miscible con los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos (FAME o FAEE) obtenidos en el proceso de transesterificación. Básicamente, esto se consigue empleando algún éster, en lugar del alcohol empleado usualmente en el proceso convencional. Por lo tanto, si algún compuesto derivado de la glicerina se obtiene al mismo tiempo que los FAME (o FAEE) en un proceso de interesterificación, se obtiene un nuevo biocombustible en una sola reacción evitando la formación de glicerina.

Esta metodología evitaría la separación de la glicerina antes de su transformación, y las operaciones de lavado del biodiesel convencional, lo que comparativamente simplifica el proceso. Además, de una manera similar a la anteriormente obtenida con derivados de glicerina [46,112], evita la generación de residuos, aumentando los rendimientos del proceso, por encima del 12% en peso nominal, mediante la incorporación de algún derivado de la glicerina en los productos de reacción, así como todos los reactivos utilizados. De esta forma se consigue prácticamente el 100% de eficiencia atómica. En este sentido, se están investigando una serie de metodologías novedosas para preparar ésteres a partir de lípidos, utilizando diferentes aceptores de acilo que ofrezcan directamente co-productos alternativos de la glicerina, solubles en las mezclas de los FAME, que normalmente constituyen el biodiesel convencional [113-115].

Estos procesos de interesterificación se pueden realizar con los mismos catalizadores aplicados en los procesos de transesterificación convencionales (catalizadores homogéneos o heterogéneos, ácidos o básicos, lipasas, condiciones supercríticas, etc.), aunque en la

INTRODUCCIÓN

actualidad la mayoría de estos procesos, cuando se aplica a la producción de biocombustibles, se llevan a cabo usando diferentes lipasas [113], con las que en lugar de utilizar metanol, se emplean diferentes esteres alquílicos como los acetatos de metilo o etilo, y los carbonatos de dimetilo o etilo. Estas mezclas que incluyen moléculas derivadas de la glicerina, tienen propiedades químico-físicas adecuadas para ser empleadas como nuevos biocombustibles. La eficiencia atómica del proceso aumenta a prácticamente el 100%, dado que el número total de átomos que participan en la reacción forman parte al final de la mezcla que constituye el biocombustible, ya que incluso los reactivos utilizados permanecen junto a los productos de reacción obtenidos para ser utilizado directamente como biocombustibles.

1.5.1. Biocombustibles que integran la glicerina en forma de triacetato, obtenido en un único proceso de interesterificación de aceites o grasas.

Mediante la reacción de interesterificación de triglicéridos con acetato de metilo, en presencia de catalizadores ácidos fuertes, según la Figura 1.11, se obtienen mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y triacetato de glicerina (triacetina) que podrían ser utilizados como un nuevo tipo de biocombustibles ya patentado como Glicerol, que presenta propiedades como carburante comparables con las del biodiesel convencional y que mejora fuertemente la economía de la producción de este biocombustible [116-118].

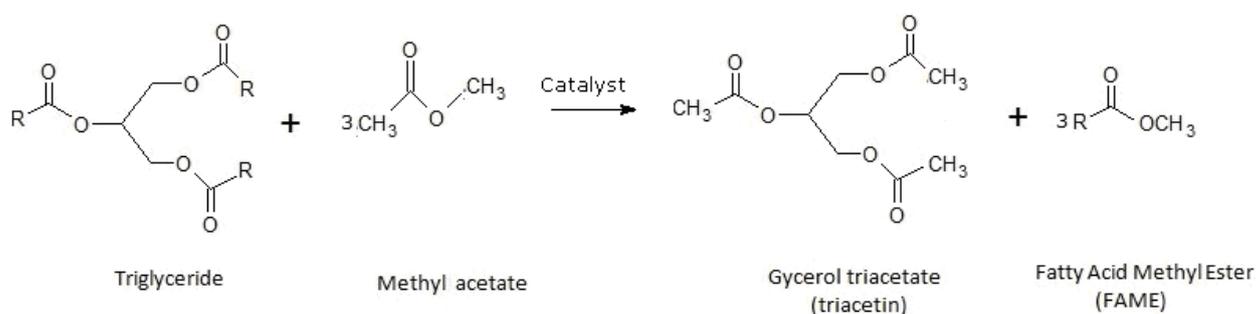


Figura 1.11. El Glicerol® es un nuevo biocombustible patentado por el Instituto de Investigación de Química Industrial, Varsow (Polonia) [116], formado por una mezcla de tres moles de FAME y un mol de triacetina, obtenido por interesterificación de triglicéridos con acetato de metilo, bajo fuertes condiciones ácidas

Este biocombustible queda constituido por una mezcla de tres moléculas de FAMEs y una molécula de triacetina, que se obtiene mediante la interesterificación de un mol de TG con

INTRODUCCIÓN

tres moles de acetato de metilo, utilizando un catalizador ácido, con una relación molar aceite/acetato de de metilo, en el rango 1: 3 a 1: 9, y temperaturas en el rango de 40-200 °C. Sin embargo, la mayoría de estudios posteriores se han realizado aplicando lipasas como catalizadores en sistemas libres de disolventes [119-128] o en líquidos iónicos [129], en condiciones supercríticas [130-135], por interesterificación asistida por ultrasonidos [136] o con catalizadores homogéneos básicos [137-140].

A este respecto, se han optimizado los parámetros cinéticos para obtener Gliperol mediante la interesterificación de aceite de girasol con acetato de metilo, empleando catalizadores básicos convencionales como hidróxido de potasio, metóxido de potasio y glicolato de polietileno [137-139]. Los experimentos de interesterificación química se realizaron a 30 - 50 °C y con relaciones molares de catalizador a aceite de 0,1:1, 0,15:1 y 0,2:1, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran la presencia de diacetina y monoacetina, junto a la triacetina. En estas condiciones, cuando se utiliza metóxido de potasio como catalizador, se alcanza el equilibrio dentro de los primeros 15 min de la reacción. Los contenidos de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y triacetina en el producto de reacción fueron 76,7% y 17,2%, respectivamente.

A pesar del carácter más benigno (desde el punto medioambiental) del acetato de etilo, este aceptor de acilo es menos estudiado que el acetato de metilo [113,141-143], aunque los resultados descritos indican un comportamiento muy similar al acetato de metilo en la interesterificación con lipasas. Sin embargo, en este caso se obtienen los correspondientes FAEE (en lugar de FAME) con la triacetina.

Respeto a la influencia de la triacetina en el rendimiento del motor, hay un gran número de estudios al respecto, porque esta molécula se considera una buena solución para la valorización de la glicerina residual obtenido en la síntesis convencional de biodiesel [40,112,144-150]. Se ha demostrado que la triacetina es un aditivo anti-golpeteo en los motores diesel de inyección directa (DI), cuando se adiciona al biodiesel. El uso de triacetina como aditivo también mejora el rendimiento del motor, y reduce las emisiones. Entre todas las mezclas de combustibles analizadas, la combinación de 10% en peso de triacetina con biodiesel es la que muestra los mejores resultados [151-153].

INTRODUCCIÓN

Por tanto, se puede concluir que la interesterificación de triglicéridos con acetato de metilo o etilo puede ser una metodología adecuada para obtener biodiesel convencional (FAME o FAEE), incluyendo también una cierta cantidad de un aditivo bien reconocido como es la triacetina.

1.5.2. Biocombustibles que integran la glicerina en forma de carbonato de glicerina, obtenido en un único proceso de interesterificación de aceites o grasas.

El carbonato de dimetilo (DMC) también se puede utilizar como un reactivo de interesterificación para la fabricación de ésteres de la glicerina a partir de lípidos, rindiendo directamente co-productos alternativos solubles en las soluciones de biodiesel. La reacción es bastante atractiva, dado que el DMC es considerado como un prototipo de reactivo verde dado que no es nocivo ni para la salud ni para el medio ambiente. A este respecto, hay que indicar que las materias primas para la producción del DMC, es decir, metanol y monóxido de carbono, se derivan de gas de síntesis que pueden ser producidos a partir de la conversión termoquímica de la biomasa [154].

Por lo tanto, un combustible producido con DMC y aceites vegetales o grasas como materias primas, debe ser considerado como un combustible alternativo, totalmente derivado de recursos renovables. Así, el carbonato de dimetilo funciona como un aceptor de acilo alternativo, que es ambientalmente neutro, barato, y no tóxico. El proceso de esta síntesis de biodiesel es irreversible porque el compuesto intermedio (monoacil éster del ácido carbónico) inmediatamente se descompone en dióxido de carbono y un alcohol [113]. Como catalizadores se utilizan varios catalizadores básicos como KOH, metilato de sodio, hidruro de sodio y algunas aminas [155-160].

La reacción de interesterificación entre triglicéridos y carbonato de dimetilo, DMC, produce una mezcla de FAMES y ésteres cíclicos de carbonato de glicerina de ácidos grasos (fatty acid glycerol carbonate esters, FAGCs), que constituyen un nuevo tipo de biodiesel [155] patentado como DMC-BIOD [156]. También, se obtiene en esta mezcla una cantidad variable de carbonato de glicerina (GC) como se indica en la Figura 1.12. El nombre de carbonato de glicerina se emplea para denominar de forma reducida la 4-hidroximetil-2-oxo-1,3-dioxolano, y dicarbonato de glicerina para referirse al ácido 4- (metoxicarboniloximetilo) -1,3-dioxolan-2-ona, que también se obtiene en el proceso de interesterificación.

INTRODUCCIÓN

Estas mezclas, que contienen moléculas derivadas de la glicerina, presentan propiedades físico-químicas adecuadas para ser empleadas como un nuevo tipo de biocombustible, ya patentado [154], con el que también se mejora la eficiencia atómica, ya que el número total de átomos que participan en la reacción es parte de la mezcla final aplicada como biocombustible.

Dado que el DMC es un reactivo muy interesante, desde el punto de vista de la Química Verde, dada su inocuidad [154], hay un elevado número de investigaciones tendentes a optimizar el nuevo biocombustibles DMC-BioD[®] operando en muy diferentes condiciones para conseguir la transesterificación. Así se han evaluado no sólo diferentes catalizadores alcalinos [155-160], sino que también se han estudiado condiciones supercríticas [161-165] o el empleo de diferentes lipasas [166-174].

La principal diferencia entre el biocombustible DMC-BIOD y el biodiesel convencional (producido a partir de aceite vegetal y metanol) es la presencia de monoésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerina (FAGCs), además de los FAMEs que constituyen el biodiesel. Por esto, se han estudiado con cierto detalle la composición y las propiedades físicas y reológicas del DMC-BIOD, relevantes para su uso como combustible [175]. En ellos se concluye que, la presencia de FAGCs afecta tanto al comportamiento como combustible como a las propiedades de flujo, mientras que la distribución de los principales compuestos pirógenos, incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), se ve poco afectada.

INTRODUCCIÓN

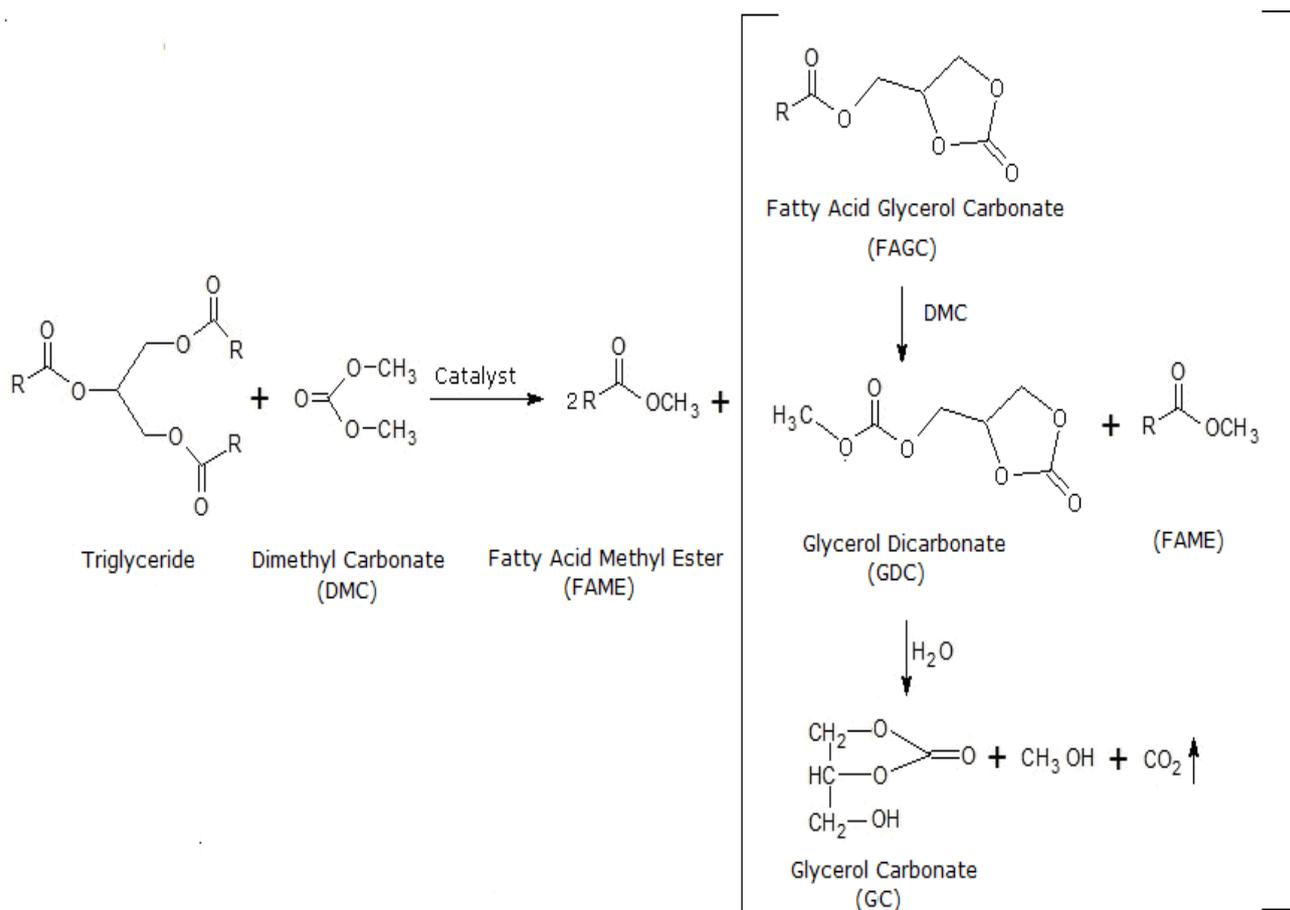


Figura 1.12. El DMC-BioD® es un nuevo tipo de biodiesel patentado por Polimeri Europa (Italia) [156], que se obtiene por reacción de aceites con carbonato de dimetilo (DMC) en condiciones alcalinas, lo que evita la co-producción de glicerina mediante la obtención de una mezcla de dos moles de FAME y un mol de ácido graso de glicerina carbonato (FAGC). Este último puede experimentar, en una extensión variable, una descomposición que genera de esta manera dicarbonato y carbonato de glicerina (GDC) y (GC) respectivamente.

En resumen, respecto a las ventajas e inconvenientes del DMC, como un reactivo alternativo para llevar a cabo la interesterificación de aceites y grasas, para producir biocombustibles a partir de recursos renovables y co-productos alternativos (carbonato de glicerina y dicarbonato de glicerina), se debe considerar que el DMC es un reactivo químico menos tóxico que el metanol, que puede ser actualmente fabricado por métodos industriales ambientalmente seguros, a partir de CO_2 y recursos renovables. Además, es posible obtener muy importantes conversiones de triglicéridos mediante el uso de diferentes catalizadores básicos, lipasas, condiciones supercríticas etc., operando bajo condiciones relativamente suaves. También, es importante considerar que el proceso de fabricación es muy simple,

INTRODUCCIÓN

respecto al biodiesel convencional, ya que el exceso de DMC que no ha reaccionado, no necesita ser separado de los productos de reacción, debido a que es un aditivo eficaz para motores diesel, con un alto contenido en oxígeno [176].

En este sentido, mientras que en el proceso de metanolisis toda la glicerina se obtiene como co-producto, en la reacción con DMC una gran parte de esta glicerina (puede ser > 65%) se incorpora en el biocombustible en forma de FAGCs y la fracción restante se convierte en carbonato y dicarbonato de glicerina [154]. Esta opción es por tanto más rentable que un proceso en dos pasos, donde la glicerina obtenida como subproducto en el proceso de transesterificación convencional se transforma, en un segundo paso, en carbonato y dicarbonato de glicerina [177-180]. Así, estos compuestos obtenidos simultáneamente con los FAMEs pueden encontrar una mejor utilización como aditivos, y su introducción en el mercado puede contribuir a mitigar el problema de la sobreproducción de glicerina debido a la producción creciente de biodiesel convencional.

Finalmente, se puede concluir que la presencia de FAGCs, en la mezcla de reacción que constituye el DMC-BIOD, tiene algunos efectos perjudiciales sobre las propiedades de flujo (valores de viscosidad) con respecto al biodiesel convencional (FAME puro); por lo que su uso puro, como B100, en los motores diesel convencionales no es aconsejable. Sin embargo, el uso de DMC-BIOD como aditivo del diesel fósil (por ejemplo, en el típico B20, 20/80 relación de biodiesel/diesel) parece ser muy adecuada para los actuales motores diesel. Los experimentos de pirólisis indican que el biodiesel es menos propenso a emitir HAP que el diesel de petróleo. La presencia de componentes más oxigenados (es decir FAGCs) en DMC-BIOD no debe afectar negativamente, sino todo lo contrario, los niveles de emisión de HAP del biodiesel convencional.

1.5.3. Biocombustibles que integran la glicerina en forma de monoglicéridos, obtenidos en el mismo proceso de transesterificación.

En este sentido, se ha desarrollado recientemente una metodología que permite la preparación de un nuevo tipo de biodiesel que integra la glicerina en forma de monoglicérido (MG), mediante transesterificación enzimática 1,3-regioespecífica de aceite de girasol, usando lipasa pancreática del cerdo (PPL), en forma libre [181-183] e inmovilizada [184-186]. Además, se obtiene que las condiciones de funcionamiento del proceso enzimático, en comparación

INTRODUCCIÓN

con el método de preparación de biodiesel convencional, es mucho más suave y sin generación de impurezas (ácidas o alcalinas), que necesiten de un proceso de purificación adicional.

Así, el Ecodiesel-100 [181-186] ya patentado, es un biocombustible obtenido a través de la etanolisis parcial 1,3-selectiva de los triglicéridos con lipasa PPL, constituido por una mezcla de dos partes de FAEEs y una parte de MG (donde se integra la glicerina) que es soluble en el combustible diesel, y que a diferencia de los métodos anteriormente descritos, no se utiliza un reactivo específico (tal como carbonato de dimetilo o acetato de metilo) más caro que el etanol, que es el único reactivo aquí empleado. El procedimiento aprovecha el carácter 1,3-selectivo de las lipasas, lo que permite "parar" el proceso en el segundo paso de la alcoholisis, obteniendo así una mezcla de dos moles de FAEE y uno de MG, como productos del proceso, como se muestra en la Figura 1.13.

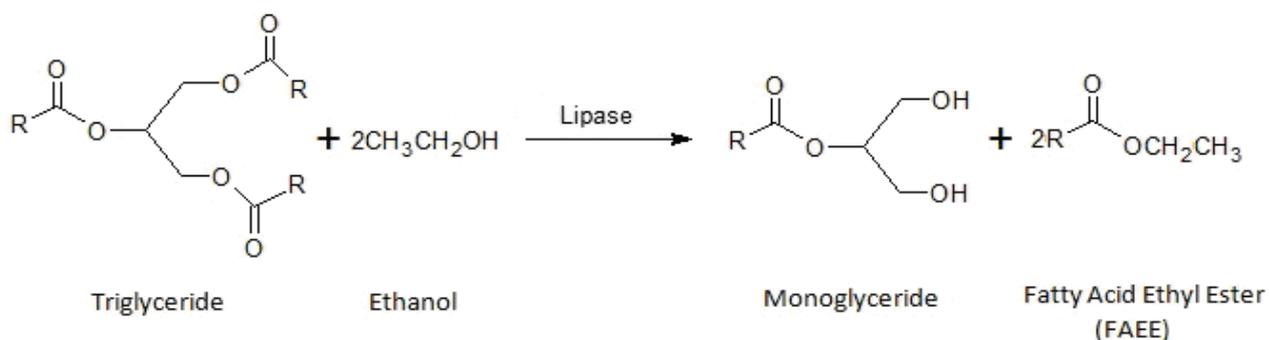


Figura 1.13 El Ecodiesel-100[®], es un biocombustible obtenido por tecnología enzimática y patentado por la Universidad de Córdoba (UCO) que incorpora la glicerina, ya que está formado por dos moles de los esteres etílicos de los ácidos grasos (FAEE) y un mol de monoglicérido (MG).

De esta forma, aprovechando la capacidad de las lipasas 1,3- selectivas para realizar una alcoholisis incompleta, se obtiene una serie de monoglicéridos, lo que evita la producción de glicerina como subproducto, reduciendo así el impacto medioambiental del proceso.

En comparación con el método convencional, las condiciones de operación en los procesos enzimáticos son mucho más suaves, no hay impurezas que deban eliminarse de la mezcla final y el biocombustible obtenido presenta unas propiedades fisicoquímicas similares a las del biodiesel convencional. Además, como se ha demostrado en estudios específicos recientes [187-189] los monoacilglicéridos (MG) mejoran la lubricidad del biodiesel.

INTRODUCCIÓN

Hay que tener en cuenta, que el etanol que no se gasta en el proceso enzimático, y permanece en la mezcla de reacción, al igual que se ha descrito en los dos procesos basados en el acetato o carbonato de metilo, no necesita ser separado, de tal manera que después de la reacción, la mezcla de productos obtenida se puede utilizar directamente como combustible. En este sentido, algunos estudios [190-192] han demostrado que las mezclas triples de combustible diesel y etanol con biodiesel han producido un leve descenso en la potencia máxima respecto al diesel convencional. Aunque, no se observó ninguna diferencia significativa en las emisiones de CO₂, CO, NO_x entre el diesel y las mezclas triples de diesel, biodiesel y etanol, el uso de estas mezclas promueve una importante reducción en la emisión de partículas contaminantes.

En consecuencia, de acuerdo con los estudios citados y teniendo en cuenta los efectos limitados obtenidos, respecto a la utilización de diesel puro, dichas mezclas triples se pueden utilizar en motores diesel convencionales, sin ninguna modificación. De hecho, la expresión Ecodiesel se atribuye actualmente a cualquier mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos con etanol, solo o con cualquier proporción de combustible diesel [190-193].

Por otro parte, el uso de biodiesel convencional como un aditivo del combustible diesel convencional para mejorar sus propiedades lubricantes está aumentando rápidamente. No obstante, a pesar de que la mayor parte de las propiedades del biodiesel son comparables con las del combustible diesel convencional de origen fósil, el peor comportamiento de las propiedades de flujo a bajas temperaturas sigue siendo uno de los principales problemas al utilizar biodiesel puro como combustible alternativo para motores diesel. Ello hace que por el momento se recomiende el uso de diferentes mezclas diesel/biodiesel, reconocidas como B20 etc., como método para evitar la importante desventaja del biodiesel convencional en climas fríos, que puede comprometer su viabilidad comercial durante todo el año en territorios que sufren grandes períodos de tiempo con bajas temperaturas. Así, se ha demostrado que los ésteres metílicos de ácidos grasos de aceite de soja (FAMES) presentan problemas de operabilidad a temperaturas ambiente próximas a los 0 °C. Con el diesel convencional problemas similares se manifiestan a temperaturas significativamente más bajas, típicamente entre -16 y -20°C.

Sin embargo, se ha comprobado que el etanol es un buen aditivo capaz de obtener una reducción considerable en el punto de fluidez (pour point) [194], lo que pone de manifiesto la

INTRODUCCIÓN

idoneidad del etanol como co-aditivo para mejorar las propiedades de flujo en frío de las mezclas triples diesel/biodiesel/etanol. De forma que estas mezclas triples mejoran tanto el rendimiento del motor como la calidad de las emisiones funcionando con estas mezcla triples.

De esta forma, las mezclas etanol/biodiesel constituyen un biocombustible alternativo totalmente renovable, económicamente viable tanto para mejorar el comportamiento del flujo en frío (viscosidad) como para mejorar las características de las emisiones, sin afectar el rendimiento del motor. Es por ello que estas mezclas triples están recibiendo una atención creciente por sus ventajas económicas y ambientales, dado que las mezclas de bioetanol/biodiesel con combustibles diesel (mezclas triples) constituyen una alternativa que permite incorporar una fracción importante de productos renovables en los combustibles para vehículos operados por motores diesel convencionales [195].

A este respecto, cabe esperar que el Ecodiesel pudiese mostrar un leve aumento en las propiedades de fluidez (viscosidad) y en los puntos de enturbiamiento (cloud points) que el biodiesel convencional; sin embargo, la presencia de etanol como parte de un reactivo excedente de la reacción etanolólisis, compensará con creces las elevaciones de las propiedades características a bajas temperatura debidas a la presencia de los MGs del Ecodiesel. Además, hay descritos diversos aditivos que se pueden utilizar para mantener las funciones químicas básicas, para mejorar la ignición, la eficiencia de la combustión y la estabilización de tales mezclas de combustibles [196].

Otro obstáculo significativo para la aceptación comercial del biodiesel convencional es su mayor capacidad de obstrucción de los filtros, debido a la generación de precipitados en el biocombustible. La mayoría de estos precipitados se puede atribuye a la presencia de estearil glucósidos (SGS) o a estearil monoacilglicerinaes en el biodiesel [197-199]. Por tanto, los monoacilglicerinaes (MG) de ácidos grasos saturados desempeñan una importante influencia en las propiedades de flujo en frío del Biodiesel, a través de los efectos en el punto de enturbiamiento (CP), punto de congelación (FP), punto de obstrucción del filtro frío (CFPP), y el punto de aparición de cera (WAP).

Estos MG saturados también presentan baja solubilidad en el biodiesel, por lo que también pueden formar residuos sólidos durante el almacenamiento en frío, por lo que las monooleínas puras pueden ser problemáticas con respecto a las transiciones que funden entre

INTRODUCCIÓN

25 y 33 °C, sin embargo los datos de solubilidad de mezclas FAME/MG presentan un amplio rango de temperaturas de transición de sólido a líquido a bajas temperaturas. Es por ello, que altas cantidades de MG son capaces de generar aumentos en los parámetros característicos de los biocombustibles en frío, como son CP, FP y CFPP [197].

Además, se obtuvo que la formación de precipitados durante el almacenamiento a bajas temperaturas era fuertemente dependiente no sólo de la concentración de estos compuestos en la mezcla, sino también de la materia prima empleada para la fabricación del biodiesel. Así, en un biodiesel obtenido a partir de aceite de soja, los estearil glucósidos son la causa principal de la formación de precipitado, mientras que para un biodiesel obtenido a partir de grasas de aves de corral, los precipitados se deben principalmente a los monoglicéridos presentes. En otros casos, los precipitados producidos en el biodiesel obtenido a partir de aceite de semilla de algodón se deben a ambos tipos de compuestos, estearil glucósidos y monoglicéridos, respectivamente [198]. A este respecto, se está investigando una prueba o test para medir la capacidad de oclusión de los filtros en frío que permita identificar los combustibles que puedan tener una propensión a obstruir los filtros cuando se exponen a largos plazos de almacenamiento a bajas temperaturas [200].

Por otra parte, estudios recientes han demostrado que las muestras de biodiesel con pobres propiedades de flujo en frío se mejoraron notablemente, para uso práctico en climas de temperaturas del orden $+ 0 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$, mediante la mezcla con otras muestras de biodiesel que presentan mejores propiedades de flujo en frío. Sin embargo, la previa eliminación de los componentes minoritarios, tales como glucósidos de esterilo y monoglicéridos no mejoró las propiedades de CFPP [201].

En consecuencia, el Ecodiesel podría tener limitaciones algo superiores que el biodiesel convencional cuando se opera a bajas temperaturas, pero esta desventaja podría ser resuelta utilizando mezclas adecuadas de mezclas triples diesel/ biodiesel/ etanol. En este sentido, esta metodología debe ser diseñada teniendo en cuenta específicamente el tipo de aceite usado como materia prima, así como las condiciones climáticas donde se utilizará el biocombustible.

1.6. Conclusiones y Futuras Perspectivas en la Producción de Biocombustibles.

1.6.1. Conclusiones sobre el estado actual de los Biocombustibles.

Con la disminución de la disponibilidad de los recursos petrolíferos, el creciente deterioro del medio ambiente y la creciente demanda de combustibles por las economías emergentes, es imperativo desarrollar nuevas rutas para producir combustibles renovables para sustituir los combustibles fósiles convencionales.

El uso de combustibles fósiles es insostenible a medio plazo debido al agotamiento de los recursos, así como a la acumulación de las emisiones de gases de efecto invernadero, debido al imparable consumo de energía fósil. Debido a esto, se ha convertido en una prioridad desarrollar técnicas que permitan la reducción del consumo de combustibles fósiles, y además adoptar políticas que promuevan esas fuentes de energía renovables.

Los biocombustibles son una alternativa atractiva a los actuales combustibles basados en el petróleo, ya que permiten la sustitución del diesel fósil en los motores sin efectuar modificación alguna. También muestran un perfil favorable en los gases emitidos en la combustión, produciendo mucho menos monóxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos no quemados, que el combustible fósil. Por ello, los biocombustibles podrían desempeñar un papel esencial para reemplazar los actuales combustibles derivados del petróleo ya que al poder efectuar la sustitución directa de los mismos, se pueden integrar fácilmente a los sistemas logísticos que están operando en la actualidad en el aprovisionamiento del sistema mundial de transporte.

Es verdad que en el escenario energético actual, la sustitución completa de los combustibles derivados del petróleo por biocombustibles es prácticamente imposible desde el punto de vista de la capacidad de producción de la materia prima y de las posibilidades económicas, debido a la actual brecha entre los precios. Pero la inseguridad energética y el cambio climático son las dos principales fuerzas motrices para el desarrollo de biocombustibles en todo el mundo, porque también supone un gran potencial para estimular la agroindustria. Por tanto, es una prioridad proceder a la introducción paulatina de combustibles basados en materias primas renovables.

INTRODUCCIÓN

Este proceso debería comenzar tan pronto como fuese posible, pero de forma suave y gradual, implementando la producción de los biocombustibles similares a los actualmente en el transporte, teniendo en cuenta su carácter renovable y evitando cambios bruscos en los precios del mercado, lo que podrían activar crisis energéticas no deseadas.

Sin embargo, la opción tecnológica, para la producción masiva de biocombustibles que permitan la sustitución de combustibles fósiles, probablemente no pueda ser el biodiesel convencional descrito por la norma EN14214, debido a las importantes desventajas expuestas anteriormente, asociadas a la producción de glicerina como subproducto, que obliga a un exhaustivo proceso de limpieza del biodiesel y a la predecible producción de una enorme cantidad de glicerina de difícil gestión. De hecho, se supone que el actual retraso en la introducción de los biocombustibles está asociado con la dificultad de obtener biodiesel de acuerdo con la vigente norma EN 14214, con la que se contempla el biodiesel estándar como mezclas de FAME, con estrictos límites en el contenido de glicerina.

Esto es debido a que, en este momento no sólo no está resuelto satisfactoriamente el problema de la limpieza de la glicerina, sino que aún no están dispuestas las tecnologías adecuadas para la transformación de las ingentes cantidades de glicerina que se obtendrían en productos rentables. Además, en la actualidad no existe una tecnología que sea económicamente viable para la limpieza de la glicerina residual que contamina el FAME, evitando el gasto de grandes cantidades de agua, tiempo y energía como en los procesos actualmente empleados.

Estos problemas son de suficiente entidad como para hacer pensar que la sustitución de los combustibles fósiles por renovables no podría llevarse a cabo en el próximo futuro por el biodiesel convencional, a pesar de su fácil utilización, desde el punto de vista de la ingeniería del motor, ya que permite su empleo sin modificación alguna, en cualquier proporción.

Por tanto, cobra una importancia creciente considerar de forma comparativa, aquellas metodologías alternativas actualmente disponibles, en diferentes etapas de desarrollo, capaces de producir biocombustibles adecuados para la sustitución de diesel fósil sin generación de glicerina [202,203]. En la Tabla 1.3 se muestra una hoja de resumen de los pros y contras de las diferentes metodologías existentes para la obtención de biocombustibles sin generar glicerina en el proceso de producción [203].

INTRODUCCIÓN

De las alternativas disponibles, se puede destacar que el diesel verde (Green Diesel), o renovable obtenido mediante el hidropesamiento de aceites y grasas en las actuales instalaciones de las refinerías de petróleo puede ser una tecnología viable económicamente, ya que además de contar con las instalaciones adecuadas, se dispone del hidrogeno necesario para el procesado, obtenido de forma abundante en las actuales plantas petroquímicas. Las parafinas obtenidas son compuestos de alta calidad, disponibles de forma inmediata para su distribución mediante el sistema logístico actual, dado que todos los productos de reacción son compuestos que se encuentran en los productos de refinería normales y no requieren ninguna manipulación especial. De este modo, pueden ser fácilmente mezclados con productos de refinería convencionales en cualquier proporción.

Tabla 1.3. Esquema comparativo de las principales características de las diferentes tecnologías disponibles para producir combustibles líquidos renovables, a partir de aceites vegetales.

Tipo de Biocombustible	Biodiesel EN 14214	Biocombustibles similares al diesel	Biocombustibles similares al biodiesel		
Nombre	Biodiesel	Green diesel	Gliperol®	DMC-BioD®	Ecodiesel®
Reactivo	Metanol o Etanol	H ₂	Acetato de metilo	Carbonato de metilo	Etanol
Catalizador	NaOH o KOH	Hidrotratamiento tipo Ni-Mo	Acidos, Bases o lipasas	Bases o lipasas	Lipasas
Producto	3 FAME o 3 FAEE	Hidrocarbonos C7-C18	Triacetato de glicerina + 3 FAME	Ácidos grasos de Carbonato de glicerina + 2 FAME	Monoglicéridos + 2 FAEE
Residuo	Glicerina	CO, CO ₂ , O ₂ , N ₂ , H ₂ S, e hidrocarbonos C1-C6	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Proceso de separación	Complejo	Simple	No necesitado	No necesitado	No necesitado
Inversión en instalaciones	Media	Baja (Alta si las instalaciones para hidrotratamiento no están disponibles)	Baja	Baja	Baja
Ácidos grasos libres y/o agua en el aceite de partida	Ácidos grasos libres son transformados a jabón	Ácidos grasos libres son transformados a biocombustible	Ácidos grasos libres son transformados a biocombustible	Ácidos grasos libres son transformados a biocombustible	Ácidos grasos libres son transformados a biocombustible
Precio del catalizador	Bajo	Medio	Bajo (Alto si lipasas)	Bajo (Alto si lipasas)	Alto
Impacto ambiental	Alto. Necesitamos lavar con agua el biodiesel	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo

INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta el elevado grado de madurez del procedimiento para obtener biocombustibles similares al diesel por hidrotratamiento de aceites y grasas, en las instalaciones de las refinerías convencionales de hidrotratamiento, utilizadas actualmente para reducir el azufre presente en los combustibles fósiles, habría que considerar la conveniencia de aplicar una revisión del marco legal que incentive a las empresas petroleras el incorporar cantidades crecientes de aceites y grasas renovables, en su proceso de refinado del petróleo convencional. Con esto se conseguiría cumplir los porcentajes de sustitución previstos, en aquellos países comprometidos por los tratados internacionales en la sustitución de combustibles fósiles por materias primas renovables.

Por otro lado, según puede verse en la Tabla 1.3, en la actualidad hay algunas otras metodologías, en fase de desarrollo, que pueden producir biocombustibles similares al biodiesel, que evitan la generación de glicerina, de modo que, al incorporar la glicerina como un derivado que forma parte del biocombustible, presentan 100% de eficiencia atómica. Además, este tipo de biocombustibles similares al biodiesel presentan propiedades lubricantes superiores tanto a los combustibles fósiles como incluso al biodiesel convencional. El mayor contenido de oxígeno, con respecto al diesel de petróleo también asegura una combustión más completa con emisiones con un menor contenido de CO, de hidrocarburos libres y de emisión de partículas.

Al mismo tiempo, estas tecnologías que integran la glicerina como un derivado (acetato de glicerina, ésteres de ácidos grasos del carbonato de glicerina o simplemente como monoglicéridos), también pueden aplicarse de forma rentable a la fabricación de biocombustibles a muy pequeña escala y con una inversión mínima, en comparación con las plantas de producción de biodiesel convencional o con las refinerías de petróleo actuales. Esto permitiría su instalación en zonas cercanas a donde se producen los cultivos de oleaginosas (la planta de biocombustible se convertiría realmente en un tratamiento adicional posterior a la extracción del aceite de los cultivos), permitiendo que estas tecnologías fuesen más competitivas que la tecnología de hidrotratamiento para la producción de biocombustibles, ya que estas presentan 100% de eficiencia atómica, mientras que el hidrotratamiento elimina la glicerina en forma de CO₂. Además, se evitarían los costes logísticos del transporte de áreas geográficas dispersas, a las plantas de gran producción, donde deben recogerse grandes cantidades de las materias primas necesarias.

INTRODUCCIÓN

A este respecto, hay que tener en cuenta la simplicidad de los procesos de producción de biocombustibles similares al biodiesel convencional, ya sea por interesterificación de aceites vegetales usando como aceptores de acilo acetato de metilo o carbonato de metilo (Figura 1.14), o los obtenidos por etanólisis selectiva de aceites vegetales utilizando lipasas como biocatalizadores (Figura 1.15), en comparación con el proceso de producción de biodiesel convencional, obtenido por reacciones catalizadas en medio básico, como se recoge en la Figura 1.7.

Con el desarrollo y la maduración de estas tecnologías, aquellas que producen biocombustibles similares al biodiesel convencional sin generar glicerina como subproducto, es de esperar que se impulse el uso de los biocombustibles, para crear un escenario de oportunidades para pequeñas y medianas empresas dedicadas a la producción de biocombustibles en muy diversas áreas geográficas, en las que sea posible el cultivo de plantas adecuadas para su transformación "in situ" en biocombustibles. De esta forma, la agricultura podrá desempeñar un papel cada vez más importante, a través de la producción de nuevos cultivos capaces de suministrar a los sectores industriales y energéticos, que ahora son completamente dependientes del petróleo.

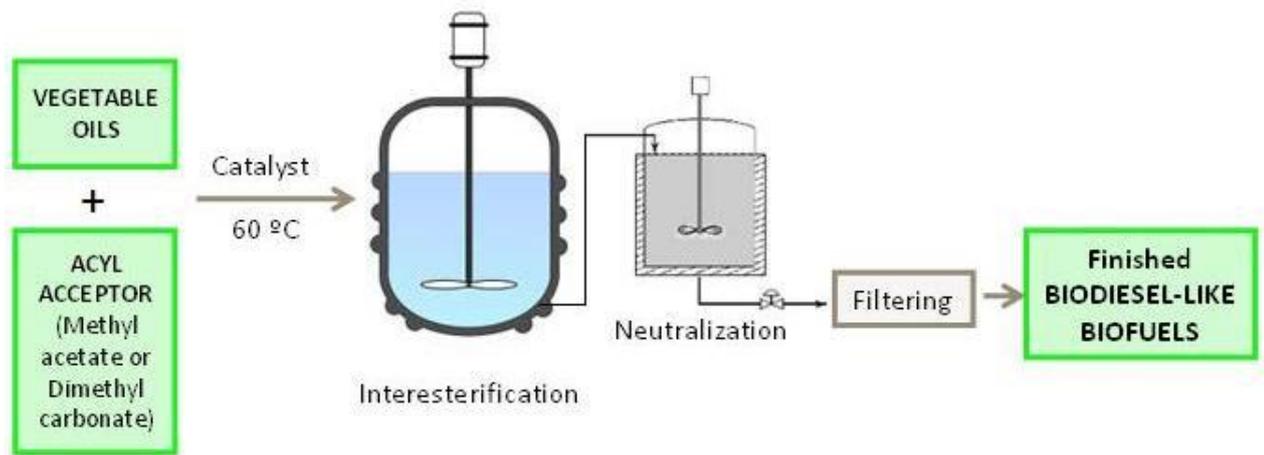


Figura 1.14. Proceso de producción de los biocombustibles similares al biodiesel por interesterificación de aceites vegetales con acetato de metilo o carbonato de metilo, que se utilizan como receptores de acilo.

INTRODUCCIÓN

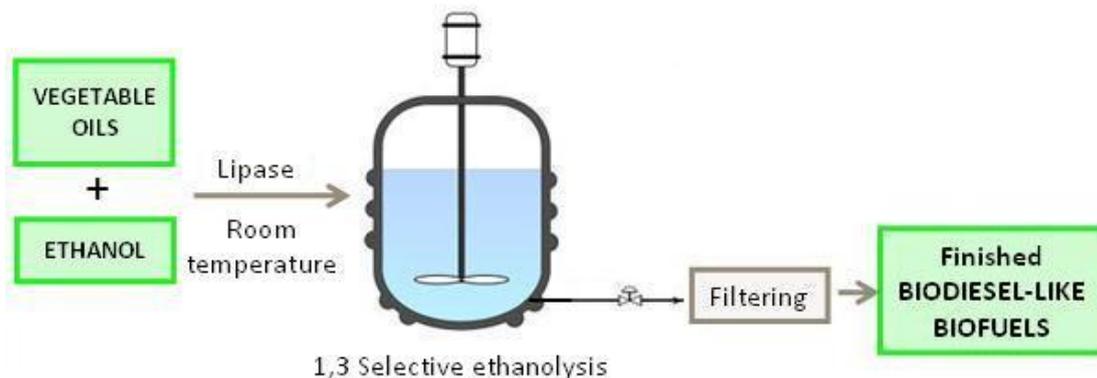


Figura 1.15 Proceso de producción de los biocombustibles biodiesel-como por etanolisis selectiva de aceites vegetales utilizando lipasas como biocatalizador.

Del mismo modo, los residuos forestales (de la agricultura, la pesca y la ganadería) podrían ser valorizados mediante su transformación en biocombustibles, aportando un importante valor añadido a las pequeñas y medianas empresas del sector. De este modo, los distintos países, en función de sus posibilidades de desarrollo podrían impulsar aquellos procedimientos más adecuados a sus circunstancias, para avanzar en un proceso estable y continuado de sustitución de los combustibles fósiles, por aquellas materias primas renovables más accesibles, en cada territorio.

En consecuencia, parece ser una prioridad la modificación del marco legal en aquellos países con el objetivo de promover el uso de estos nuevos biocombustibles, llevando a cabo una sustitución gradual y sostenida de los combustibles fósiles, dando la oportunidad de jugar el papel inicialmente asignado en exclusiva al biodiesel convencional (norma EN 14214). Sería de esperar que en este nuevo escenario legal se generen oportunidades para el establecimiento de empresas de base tecnológica (EBT), en las que se lleve a cabo la maduración de estas tecnologías para obtener en el corto/medio plazo un aumento gradual de los niveles de producción, para llegar en el largo plazo a la sustitución total en el uso de combustibles fósiles, evitando de esta manera el riesgo de una crisis energética no deseada.

1.6.2. Perspectivas futuras en la producción de los Biocombustibles.

A pesar de los logros conseguidos en los últimos años en la producción de biocombustibles renovables, capaces de sustituir al diesel fósil en los motores convencionales, es necesario aún resolver una serie de cuestiones para conseguir el objetivo de posibilitar el reemplazo de los combustibles fósiles de forma rentable y segura. Así, el grado de madurez de los procesos que permiten obtener “Green Diesel” en las refinerías convencionales es bastante elevado, lo que no impide que siga habiendo investigaciones en este campo, sobre todo abordando fuentes no convencionales de triglicéridos capaces de proporcionar diesel renovable [204] sin generar glicerina como subproducto. En general, esta tecnología hoy por hoy es insustituible para el tratamiento de mezclas de triglicéridos con elevadas concentraciones de ácidos grasos libres ya que estos materiales al ser tratados en cualquier medio básico producen jabones.

Por otra parte, en el campo de los biocombustibles similares al biodiesel convencional, podemos establecer una clara diferencia entre los procesos de interesterificación con acetato de metilo o carbonato de dimetilo (Figura 1.12), y los que se basan en la obtención de una etanólisis selectiva (Figura 1.13), ya que aunque en todos los casos se opera con un rendimiento o eficiencia atómica del proceso del 100 %, en los dos primeros casos se emplean reactivos de mayor precio, y que necesitan una mayor concentración de reactivo, que en el caso de la etanólisis selectiva, donde se emplea etanol como reactivo, en una concentración menor, ya que se pretende una etanólisis parcial.

Por tanto, las investigaciones tendentes a optimizar la utilización de lipasas, aprovechando su capacidad para obtener la alcoholólisis 1,3-regioespecífica de los triglicéridos con alcoholes de cadena corta, puede constituir a medio plazo un procedimiento competitivo, respecto al convencional basado en la catálisis homogénea básica, en la obtención de nuevos biocarburantes aplicables en motores diesel. Así, la incorporación de la glicerina como monoglicérido no sólo reduce la complejidad del proceso (aumenta su rendimiento y reduce al mínimo la generación de residuos), sino que además, al ser un proceso enzimático, las reacciones se llevan a cabo en condiciones comparativamente más suaves (o verdes) que las habitualmente empleadas para la producción de biodiesel (pH, temperatura, presión, etc.) en forma convencional.

INTRODUCCIÓN

Sin embargo, el elevado precio que presentan las enzimas en general limita de forma determinante su aplicación a escala industrial. Para paliar esta situación existe un consenso generalizado, que implica la utilización de lipasas de bajo coste y/o su fijación o inmovilización (heterogeneización) en cualquier tipo de soporte, compatible con el proceso al que se desee aplicar. En este sentido, en el Departamento de Química Orgánica de la UCO se viene desarrollando un proyecto de investigación que pretende optimizar esta ruta enzimática, mediante la caracterización de lipasas capaces de realizar el proceso selectivo, tanto en forma libre [205-208], como inmovilizada [209-212]. Avanzando incluso en la obtención de lipasas silvestres más eficientes en este proceso [213,214].

Para intentar solventar las actuales limitaciones existentes para el uso de lipasas industriales, debidas principalmente a sus altos costes, se han iniciado estudios para conseguir la etanolisis selectiva de triglicéridos por vía química. Así, a fin de lograr un incremento adicional en la viabilidad y competitividad respecto al proceso enzimático, recientemente se ha iniciado el estudio de la reacción de transesterificación parcial de los triglicéridos, a través del control cinético de la reacción química, para obtener los mismos resultados descritos en los procesos enzimáticos estereoselectivos. Estas investigaciones tienen como objetivo conseguir el mismo tipo de biodiesel, mediante el uso de catalizadores heterogéneos alcalinos como el KF soportado [215] o el CaO [216], como alternativas a las lipasas actualmente más caras.

Los catalizadores heterogéneos son más benignos que los homogéneos para el medio ambientalmente, ya que pueden operar en procesos continuos y ser reutilizados. Pero su costo de síntesis es comparativamente mayor que los catalizadores alcalinos convencionales, NaOH o KOH. Por ello, el CaO puede tener un interesante papel en la metanolisis de triglicéridos [217,218].

A pesar del éxito de diversos catalizadores heterogéneos, actualmente no se consideran viables para su aplicación a escala industrial en la producción de biodiesel convencional, ya que la mayoría de estos catalizadores son caros. Además, se obtiene siempre una marcada disminución en la actividad catalítica, en comparación con la catálisis homogénea, que requiere operar a presiones y temperaturas más elevadas y, con altas proporciones de aceite/alcohol, por lo que hasta ahora no se ha considerado rentable su aplicación a escala industrial para la producción de biodiesel convencional [219].

INTRODUCCIÓN

En la presente tesis doctoral se aborda la posibilidad de efectuar la metanólisis selectiva de los triglicéridos para obtener Ecodiesel, mediante el control cinético químico de un proceso convencional de catálisis homogénea. Esta ruta química permitiría abaratar los costes de producción de un biocombustible, el Ecodiesel, que integra la glicerina, con eficiencia atómica del 100%, empleando como reactivos alcoholes de bajo precio, como el etanol o el metanol, y como catalizadores el metóxido sódico o potásico.

Es decir, se pretende obtener la mezcla 2/1 de FAME/MG, actuando sobre el control cinético del proceso químico obtenido mediante catálisis alcalina optimizando las condiciones experimentales precisas: temperatura, relación molar de reactantes, concentración de catalizador homogéneo alcalino, tiempos de reacción, etc. De esta forma, junto a las ventajas descritas en el proceso enzimático, se podría obtener un importante ahorro económico en el proceso al sustituir las lipasas por un catalizador alcalino convencional. Este objetivo se presenta teóricamente factible ya que la glicerina presenta dos alcoholes primarios (posiciones 1 y 3) y un alcohol secundario (en el C-2). La reactividad de los carbonos primarios hacia los procesos de sustitución es muy superior a la de los C-2. Por tanto, se trata de determinar las condiciones experimentales capaces de realizar el proceso de transesterificación de los alcoholes primarios, respetando el carbono secundario.

Un aspecto fundamental para aumentar la competitividad de los biocombustibles similares al biodiesel se encuentra en mejorar su comportamiento en climas fríos. Este es un punto débil del propio biodiesel, ya que el punto de oclusión en frío, (POFF) o el punto de nube CFPP de los biodiesel convencionales obtenidos de las semillas más características, según se recoge en la Tabla 1.4, excluye prácticamente a todos, ya que los diesel de origen fósil presentan valores del orden de - 10 a -20 °C.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.4. Propiedades comparativas de los diferentes tipos de biodiesel de primera generación, obtenidos a partir de las semillas más características actualmente empleadas para producir biocombustibles líquidos renovables, a partir de aceites vegetales.

	COLZA	GIRASOL	SOJA	PALMA	PALMISTE
Densidad (g/cm³)	875-885	880-895	850-885	870-880	865-880
Viscosidad (cSt)	4.4	4.8	4.3	5.2	3
Índice de Yodo	110-115	120-135	122-140	50-95	15-20
Cont. ME linolénico (%)	6-12	<1	4-12	<0.5	<0.1
CFPP (°C)	(-8)-(-1)	1-(-3)	(-2)-(-6)	5-20	(-8)-(-9)
Poder Calorífico (MJ/Kg)	39.7	39.6	39.7	39.6	38.2

Los derivados de la glicerina, presentes en los biocombustibles que integran la glicerina en forma de algún derivado, si bien no empeoran de forma apreciable estos valores, tampoco los mejoran. En este sentido se efectúa un estudio relativo al efecto de los alcoholes de cadena corta, fundamentalmente etanol y 2-propanol, en sus mezclas con los biocombustibles, y especialmente las mezclas triples: diesel/alcohol/ biodiesel y diesel/alcohol/aceite, estimando los porcentajes de mezclas más adecuados para alcanzar los niveles adecuados de viscosidad para su aplicación en motores diesel convencionales, empleando la mínima cantidad de material no renovable.

En este sentido, las mezclas triples pueden matizar el efecto negativo que altas proporciones de alcoholes de cadena corta pueden ejercer sobre el índice de cetano de las mezclas dobles, de alcohol con diesel, aceite o biodiesel, ya que los alcoholes de cadena corta presentan índices de cetano (o retardo en la explosión) bajos (entre 2 y 12). Un alto porcentaje de alcoholes en el biocombustible, adecuado para mejorar sus propiedades de flujo, puede ejercer un efecto negativo en cuanto al índice de cetano. Por tanto, las mezclas (o blending) son esenciales para optimizar los biocombustibles, ya que el alto valor de cetano de biodiesel (o del biodiesel) podría compensar la disminución del número de cetano de las mezclas causada por la presencia de alcoholes. En este sentido, se ha comprobado que las mezclas biodiesel/etanol, con 5% de etanol, mejoran su comportamiento respecto a las mismas mezclas con diesel, o al biodiesel puro [220]. Por ejemplo se ha determinado que una mezcla triple diesel/biodiesel/etanol adquiere un comportamiento óptimo con la proporción 80/15/5

INTRODUCCIÓN

[221]. Tenemos por tanto que el Ecodiesel puede optimizarse mediante esta metodología de mezclas triples.

Las materias primas más adecuadas para producir los biocombustibles también constituyen un importante campo de estudios. Actualmente el biodiesel se obtiene mayoritariamente de aceites empleados en la alimentación, lo que ha generado un debate importante sobre seguridad alimentaria. Podemos comprobar (Tabla 1.4) que las propiedades de los biocombustibles de primera generación dependen estrechamente del tipo de semilla empleada para obtener el aceite de partida. Sin embargo, estas propiedades se alejan de estos valores cuando se emplean aceites reciclados o algunos aceites no comestibles, como por ejemplo el aceite de ricino. Estos biocombustibles se denominan de segunda generación, y se consideran un objetivo importante de conseguir, a pesar de la mayor complejidad de su manejo, dado que no presentan ningún conflicto respecto a la posible competencia con los aceites de consumo en alimentación. De hecho la Unión Europea ha establecido la pertinencia de incrementar de forma creciente el uso de biocombustibles de segunda generación.

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel de segunda generación, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costes de tratamiento como residuo. España es un gran consumidor de aceites vegetales, centrándose el consumo en aceites de oliva y girasol. La producción de los aceites usados en España se sitúa en torno a las 750.000 toneladas/año. Por su parte, los aceites usados presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustibles.

Además, el informe sobre el marco regulatorio de los carburantes propone reciclar aceite de fritura utilizándolo como materia prima para la producción de biodiesel, pero este aceite presenta una serie de problemas debido a su recogida y gestión. Por ello, la Comisión Europea propone que el Ministerio de Medio Ambiente y los Ayuntamientos creen un sistema de recogida de aceite frito, oleínas y grasas en tres etapas: industrial, hostelería y doméstica, con especial atención a su control y trazabilidad debido a su carácter de residuo. Por tanto, dicha recogida debe ser promovida enérgicamente por la Administración, ya que la Ley 10/98 de Residuos establece la prohibición de verter aceites usados, lo cual es un incentivo más para su utilización en la fabricación de biodiesel.

INTRODUCCIÓN

Además de los aceites de fritura usados, las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación para obtener biodiesel. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación, empleándose los de peor calidad en la formulación de los alimentos de animales. La aplicación de grasas animales surgió a raíz de la prohibición de su utilización en la producción de piensos, como salida para los mismos como subproducto durante la crisis de las vacas locas. Por tanto, en la actualidad constituyen un residuo sin aplicación industrial en España.

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. En este sentido, destacan en la bibliografía las posibilidades de utilización, como materias primas de la producción de biodiesel, de los aceites de *Camelina sativa*, *Crambe abyssinica* y *Jatropha curcas*. Pero estas especies no se adaptan bien a las condiciones climáticas de España. El aceite de Ricino presenta un elevado rendimiento, del orden de 1413 litros/hectárea, frente a los 952 litros/hectárea del girasol o los 448 litros/hectárea de la soja, y además de poderse introducir su cultivo en España, existe un amplio mercado internacional de dicho aceite, por su amplio uso en la industria química y farmacéutica.

El aceite de Ricino, es un aceite de semillas que no es comestible, pero si es de amplio uso industrial, pero el biodiesel obtenido a partir de este aceite presenta elevados valores de viscosidad, superiores a los 15 cSt, dada la elevada viscosidad del aceite de partida, 297 cSt, por lo que no puede emplearse en forma pura (denominado B100). Pero el uso de mezclas triples puede contribuir al empleo de mayores concentraciones de aceites de Ricino puro, o de Ecodiesel de este aceite, incentivando así la intensidad en el uso de biocombustibles.

El aceite de ricino se obtiene a partir de una planta que, además de ricino (o *ricinus communis*), también es llamada palma cristi, castor, higuera infernal, tártago o higuera. Es un arbusto que crece silvestre en la mayor parte de las regiones tropicales, sus semillas son venenosas por lo cual no son consumidas directamente sino que son prensadas y sometidas a extracción por disolventes para obtener aceite y torta. El aceite no es considerado como comestible, sin embargo posee múltiples usos: refinado tiene uso farmacéutico; en bruto se usa como emulsificante para desinfectantes del hogar, industria y pesticidas; y modificado se emplea como aceite hidráulico, disolvente de pinturas, impregnación de tinturas para textiles y

INTRODUCCIÓN

cuero, fusión de ceras naturales y químicas, así como para fabricación de polímeros y como aditivo plastificante. Aunque no se tienen datos precisos, se supone que es originaria de África de donde se extendió al Medio Oriente como planta silvestre y probablemente se introdujo en América después del descubrimiento. El producto activo de la semilla de ricino es la Ricinina, altamente tóxica para el hombre y los animales.

El aceite de ricino es un líquido viscoso miscible en alcohol y ácido acético glacial, de densidad 0.9537 g/ml a 25°C. Debido a su bajo punto de congelamiento (-10°C) se puede emplear en motores de alta revolución como lubricante. Su perfil lipídico indica que mayoritariamente está formado por el ácido Ricinoléico, 89.6 %. El resto lo forman los ácidos Palmítico 1.1%, Esteárico 3.1 %, Oleico 4.9 % y Linoléico 1.2 %. Su principal componente, el ácido ricinoléico, se encuentra formando el triglicérido simple denominado triricinoleína, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$ (Figura 1.16) de peso molecular 932 g/mol, que corresponde al 90% de dicho aceite [222]; además, contiene pequeñas cantidades de palmitina y estearina y triglicéridos mixtos de los ácidos grasos reportados.

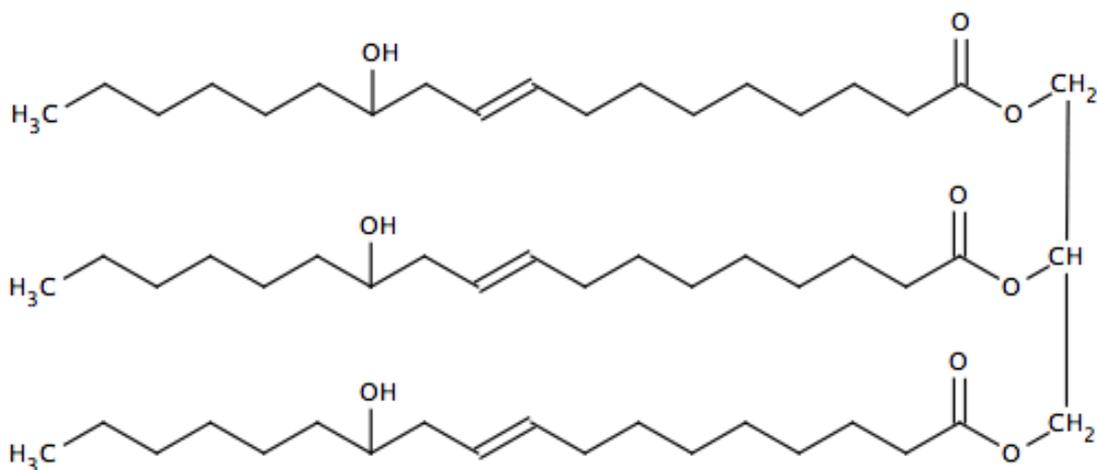


Figura 1.16 Estructura del Aceite de Ricino o Higuierilla.

La presencia de prácticamente un único tipo de ácido graso en la composición de los triglicéridos es una característica destacada del aceite de ricino. El ácido ricinoléico que posee 18 carbonos, presenta la particularidad de ser uno de los pocos ácidos grasos naturales cuya estructura química posee tres grupos funcionales altamente reactivos: el grupo carbonilo de los esteres de la glicerina, el doble enlace de insaturación en el carbono 9 y el grupo hidroxilo en el carbono 12. Esta proliferación de grupos funcionales presentes en el ácido ricinoleico

INTRODUCCIÓN

hace posible que el aceite de ricino pueda ser sometido a diversos procesos químicos en los que se pueden obtener muy diferentes productos, de ahí su amplia aplicación industrial [223].

Por otra parte, el elevado contenido de grupos hidroxilos en el aceite de ricino se refleja en sus propiedades coligative, tales como los altos valores de viscosidad y densidad. La alta viscosidad del aceite reduce la atomización del combustible y aumenta su capacidad de penetración en spray. Esta mayor capacidad de pulverización del combustible se considera que es parcialmente responsable de los problemas con los depósitos en el motor, lo que impide su empleo directo como combustible.

Sin embargo, estos efectos pueden ser solventados mediante la transesterificación del aceite para formar ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME), con la que se consigue una sustancial reducción en la densidad y en la viscosidad, como queda reflejado en la Tabla 1.5, donde se resumen sus propiedades físicas relevantes para su aplicación como materia prima para la producción de biocombustibles [224].

Tabla 1.5. Propiedades físicas relevantes para su uso como combustible del aceite de Ricino, del biodiesel obtenido comparadas con el diesel fósil [224].

Análisis	Aceite Ricino	FAME Ricino	Diesel
Viscosidad (cSt)	239.39	13.75	3.2
Azufre (%)	0	0.0001	0.2
Densidad 15°C	0,9573	0.9279	0.8503
Densidad 20°C	0.9584	0.9245	0.8465
Color ASTM	Amarillo	Amarillo	Rojo
Punto de inflamación (°C)	310	120	37
Corrosión Copper	1	1	1

Este proceso aunque disminuye la viscosidad, mantiene el número de cetano. Este biodiesel de aceite de ricino presenta mayor punto de inflamación y viscosidad que el diesel fósil. El mayor punto de inflamación (flash point) del biodiesel garantiza una mayor seguridad en el manejo y almacenamiento, pero la elevada viscosidad se ha de corregir mediante el uso de mezclas, hasta conseguir los valores establecidos para el diesel estándar. Por otra parte, el biodiesel obtenido a partir de aceite de ricino tiene un costo más bajo, en comparación con los obtenidos a partir de otros aceites, debido a que la mayor solubilidad de los alcoholes, dada su

INTRODUCCIÓN

estructura polar (debida a los tres grupos hidroxilos), permite realizar la reacción de transesterificación a temperaturas inferiores, prácticamente sin calentamiento [224].

Por tanto, la producción de Ecodiesel a partir de aceite de ricino podría facilitar la valorización de este aceite como biocombustibles de segunda generación, empleando condiciones especialmente suaves y adaptándolo a las normas adecuadas para su uso en motores diesel convencionales mediante su empleo en mezclas triples, diesel/Ecodiesel/alcohol.

2. METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

Para la determinación de la eficiencia de las diferentes fuentes de aceites y grasas estudiados, se llevan a cabo las reacciones en un reactor de tanque agitado (Batch), a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 20-60°C, y durante tiempos de reacción variables, entre 15 y 60 minutos. Las reacciones de alcoholisis se realizaron con aceite o grasas utilizando como reactivo metanol y como catalizador metóxido sódico. Además de la influencia de la temperatura y tiempo de reacción, se evalúan habitualmente la relación aceite/metanol y también la concentración de metóxido sódico. Dado que los aceites usados son, por su naturaleza y origen muy heterogéneos, como aceite estándar o patrón, se emplea aceite de girasol comercial.

Teniendo en cuenta que el aceite de girasol, y demás aceites estudiados, están constituidos por una mezcla de ácidos grasos en proporción variable (fundamentalmente oleico, linoleico y esteárico), los resultados de las reacciones se expresan a partir de las cantidades relativas de los correspondientes esteres metílicos (FAME, Fatty Acid Methyl Esters), y monoglicéridos (MG), respecto a la suma de las cantidades de diglicéridos (DG) y triglicéridos que no han reaccionado (TG), determinadas mediante cromatografía de gases por diferencia respecto al cetano (hexadecano) empleado como patrón interno.

El hexadecano o cetano, un hidrocarburo lineal, es precisamente el estándar empleado para determinar el denominado **Índice de cetano**, que expresa la calidad de un combustible diesel. Así, el **cetanaje** o **índice de cetano** corresponde a la cantidad presente (porcentaje en volumen) de cetano en una mezcla de referencia con igual punto de inflamación que el carburante (hidrocarburo) sometido a prueba. El número o índice de cetano guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del combustible.

Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después queman muy rápidamente, produciendo una rápida elevación de presión. Si el número de cetano es demasiado bajo, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones y reducción en el rendimiento del vehículo. Un humo y ruido excesivos son problemas comunes en los vehículos con motores diesel, especialmente bajo condiciones de

arranque en frío. En definitiva es un indicativo de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores de combustión interna.

Mediante el análisis cromatográfico se cuantifican mediante el uso del patrón interno empleado (el cetano), los productos obtenidos a partir de los triglicéridos, que no son detectados. De esta forma se puede determinar la **selectividad** o el rendimiento de la reacción respecto a los productos deseados, que hace referencia a la cantidad relativa de FAME producida, componentes exclusivos del Biodiesel convencional, y de los monoglicéridos, obtenidos por catálisis alcalina, (FAME+MG), que son los componentes útiles como biocombustibles ya que poseen un peso molecular algo mayor o equivalente al cetano. Estos productos de la reacción son los que presentan propiedades físico-químicas similares al cetano, que les hacen más útiles como biocombustibles, dado que presentan valores de viscosidad más próximos al cetano y demás hidrocarburos que constituyen el diesel convencional. La **conversión** contempla la cantidad total de triglicéridos transformados, lo que incluye los FAME+MG y los diglicéridos (FAME+MG+DG). Aunque los diglicéridos y los triglicéridos tienen valores de viscosidad más elevados, son materiales que pueden conceptualmente pueden ser empleados, en mezclas, como un biocombustible, ya que sus propiedades químico-físicas en general, y con la única excepción de la viscosidad, así lo permiten.

Por tanto, es completamente imprescindible realizar los análisis correspondientes a la viscosidad cinemática de todos los productos de reacción obtenidos, y su contraste con los valores de conversión y rendimiento de los procesos estudiados, ya que este parámetro estará estrechamente relacionado con los valores de conversión y rendimiento.

En este capítulo se describen, en primer lugar, los métodos analíticos utilizados en la caracterización de las materias primas y de cada uno de los productos de las reacciones, así como de los tratamientos intermedios, en su caso. Además, se detallan los instrumentos y aparatos utilizados, y las metodologías seguidas para la realización de todos los ensayos llevados a cabo. Se describe el método cromatográfico utilizado, así como la metodología seguida para la determinación de la viscosidad cinemática de todos los productos de reacción.

Es importante destacar la determinación de la viscosidad cinemática de la muestra de biocombustible, al ser el parámetro que en última instancia permite que el combustible sea

METODOLOGÍA

utilizable en motores, ya que están diseñados para operar con combustibles con un rango concreto de viscosidad cinemática. Si se utilizan biocombustibles con viscosidad más elevada se producen pérdidas de potencia y una mala combustión, mientras que si la viscosidad es demasiado baja se genera una mezcla demasiado rica en combustible y la combustión es deficiente.

Por tanto, en este capítulo se describen los diferentes parámetros utilizados en la caracterización de las materias primas, como son la humedad, el grado de acidez, la caracterización de los productos de la reacción, comprobando la presencia de jabones, calculando la viscosidad cinemática y determinando los contenidos de los compuestos presentes en las muestras de biodiesel (ésteres alquílicos, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y glicerina libre).

2.1. Métodos de Análisis de las Materias Primas

En este apartado se lleva a cabo una descripción de los diferentes métodos utilizados en la caracterización de la materia prima, como son la determinación de la humedad y del grado de acidez, parámetros que determinan de forma decisiva el proceso de transesterificación, ya que interaccionan con el metóxido sódico aplicado como catalizador homogéneo del proceso.

Las materias primas usadas en la presente tesis doctoral son diversos aceites de semillas comestibles comerciales: girasol, soja y colza; un aceite industrial no comestible: aceite de ricino; y diversas muestras de aceites usados. También se ha empleado una grasa animal procedente de residuos de matadero tras un tratamiento hidrotérmico.

Dado que los aceites refinados presentan unas propiedades definidas de acidez y humedad estrictas no han sido objeto de especial estudio en este sentido., aunque si son un importante aspecto a controlar en los aceites usados estudiados.

2.1.1. Determinación de la humedad.

Se han determinado mediante un ensayo por el cual la muestra se calienta en una estufa a vacío hasta que la pesada es constante. Para ello, se tara un vaso de precipitado, bien seco; se anota su peso y se añaden entre 35 - 45 g de muestra. Se introduce en un dispositivo que permite calentar a vacío, manteniendo una temperatura constante a 100 °C durante 24 horas. Pasado este tiempo y una vez frío, se pesa. Se repite el procedimiento hasta obtener una pesada constante. El contenido en humedad se obtiene de la diferencia de pesos y se expresa en tanto por ciento.

2.1.2. Determinación del índice de acidez.

La determinación del índice o grado de acidez es una medida del contenido de ácidos grasos libres en el material de partida. Dicha medida es de gran importancia en la producción de biodiesel convencional, ya que el procedimiento de catálisis básica utilizado hace que en presencia de ácidos libres se produzca la desactivación del catalizador y la formación de jabones. El índice hace referencia al peso en mg de KOH empleado para neutralizar los ácidos

METODOLOGÍA

grasos presentes en un gramo de muestra. El grado hace referencia al porcentaje en peso de estos ácidos grasos libres.

Para determinar el grado de acidez se ha seguido el procedimiento descrito en la norma ISO 660. Para ello se pesan entre 2.5 - 10 g de muestra, dependiendo de la acidez esperada, y se disuelven en 50 - 150 ml de una solución (1:1 v/v) de etanol-éter etílico (Panreac), previamente neutralizada. Se lleva a cabo una volumetría valorando con una disolución de KOH 0.1 N, previamente estandarizada, (Licor acidimétrico valorado, Panreac) y la adición de unas gotas de una solución de 10 g/L de fenolftaleína en etanol, hasta el cambio de color violeta que indica el punto final de la valoración. La acidez se expresa como porcentaje en ácido oleico.

2.1.3. Determinación de la densidad.

Se determina la masa de la unidad de volumen, expresada en gramos por centímetro cúbico, a una temperatura dada. La temperatura requiere un estricto control, ya que la densidad de las materias grasas varía aproximadamente 0.00068 unidades por grado. La determinación se realizará con un picnómetro normal de 10 ml, a 25 °C de temperatura, mediante el cociente del peso del aceite por 10, obteniéndose así la densidad en g/ml.

2.2. Transesterificación Parcial de Triglicéridos Mediante Control Cinético de la Metanólisis Selectiva Catalizada por Metóxido Sódico.

La obtención de una alcoholólisis selectiva requiere el empleo de condiciones menos enérgicas que las empleadas en las reacciones de transesterificación alcalina convencionales. Téngase en cuenta que para conseguir desplazar el equilibrio en el proceso consecutivo recogido en la Figura 1.4, para conseguir biodiesel convencional (FAME), según se recoge en la Figura 1.6, hay que emplear un gran exceso de metanol (el alcohol más reactivo) y condiciones especialmente enérgicas en temperaturas y tiempos de reacción.

Si por el contrario queremos conseguir una mezcla de reacción en la que se intenta limitar o reducir el paso final del proceso, lo más parecida posible a la indicada en la Figura 1.13, para obtener Ecodiesel, hay que optimizar las condiciones de operación, fundamentalmente temperatura, tipo de alcohol, proporción de la mezcla aceite/alcohol y catalizador (cantidad y tipo). Dado que el metanol es el más reactivo, en este caso operar con etanol, puede constituir una importante ventaja, ya que reúne tres requisitos que lo aconsejan, es menos activo que el metanol, es de carácter renovable y de bajo precio. Cabe también la posibilidad de emplear mezclas de ambos alcoholes, metanol y etanol. En definitiva se tratará de producir la máxima cantidad de FAMEs, FAEEs y MGs, minimizando la presencia de TG y DG, pero sobre todo evitando en lo posible la aparición de glicerina.

Para la determinación de la eficiencia de las diferentes condiciones experimentales estudiadas (temperatura, tiempo de reacción, concentraciones relativas de aceite/metanol, etc.) cuando se emplea metóxido sódico comercial (Panreac, Sodio metilato solución 30% en metanol PS) como catalizador heterogéneo para la obtención de biocombustibles, se llevan a cabo las reacciones de transesterificación de los triglicéridos, empleando como estándar aceite de girasol (de calidad alimentaría adquiridos en supermercados. Estas reacciones se efectúan en un reactor de tanque agitado (Batch), a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 25-65°C y durante tiempos de reacción variables (en el intervalo 15-60 minutos), empleando 12 mL de aceite de girasol, en un matraz de 50 mL que se acopla el matraz a un soporte en baño de agua termostatzado, con agitación magnética de 400 rpm (Figura 2.1).

METODOLOGÍA

También se han realizado estudios empleando 120 ml de aceite (0.1 moles) así como reacciones con 100 ml de aceite, variando las proporciones de metanol y metóxido sódico, en factores fácilmente visualizados como porcentuales, por ejemplo, una relación 100/10/1, indicando 100 ml de aceite, 10 ml de metanol y 1 ml de metóxido sódico. En un esquema similar al indicado en la Figura 2.1, se han realizado experimentos con un sistema de reactores de mayor tamaño, para operar con 1200 ml de aceite (1 mol), en condiciones de “banco de pruebas” o “benchmark”, y en reactores en planta piloto.

Para obtener las condiciones óptimas de reacción se han estudiado cantidades molares variables de aceite/metanol comprendidas en el intervalo (1/3–1/12), a diferentes temperaturas (30-60°C) y con cantidades variables de metanol/metóxido sódico, manteniendo constante el volumen de aceite de girasol, para el que se asume que 12 mL equivalen a 0.01 mol de triglicéridos. Se han evaluado tiempos de reacción en el intervalo 15-60 minutos. Previamente se realizaron reacciones test para optimizar la agitación mínima para los procesos que transcurran con control de difusión, estimándose en este sentido una agitación mínima de 400 rpm.

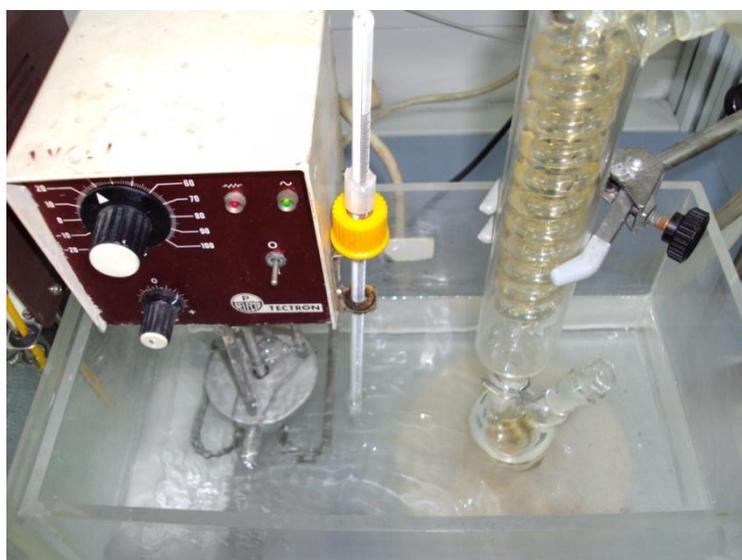


Figura 2.1. Dispositivo experimental con agitación magnética utilizado para efectuar la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol y/o etanol, para la obtención de Biocombustibles que integran la glicerina en forma de monoglicérido.

METODOLOGÍA

Los estudios a escala Benchmark o “banco de pruebas”, se realizan operado en un reactor de 2 litros, termostatzado, con agitación continua de 300 rpm, empleando un agitador electrónico a varilla Heidolph RZR 2102 control, equipado con Varilla de agitación de de hélice, soporte y pinza (Figura 2.2).



Figura 2.2. Agitador electrónico de varilla RZR 2052 control, empleado para la realización de los procesos a escala de banco de pruebas (reactor de 2 litros), de transesterificación de aceites con alcoholes de cadena corta para la obtención de Biocombustibles que integran la glicerina en forma de monoglicérido.

También se han llevado a cabo estudios a escala de Planta Piloto en las instalaciones de Seneca Green Catalyst, SL, (Figura 2.3) ubicadas en el Campus de Rabanales, de la Universidad de Córdoba. Se trata de un reactor discontinuo de 1500 litros, con agitación a 300 rpm, termostatzado que permite la calefacción de las muestras hasta los 60 °C, dotado de un tanque auxiliar de decantación para la separación de las fases de la reacción y un sistema de limpieza mediante adsorbentes inorgánicos.

La preparación de las muestras para los ensayos a escala de laboratorio, para la determinación de la eficiencia de las condiciones investigadas, se inicia con la pesada de 0.01 mol de materia grasa de partida, cuyo peso dependerá de la densidad del material empleado como fuente de triglicéridos. En el caso del aceite de girasol comercial utilizado como referencia, se ha tomado como estándar que 0.01 mol = 9.1 g de aceite. Las pesadas se realizan en una balanza de precisión Mettler AJ50 (precisión de ± 0.01 g), depositando la

muestra directamente en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 50 ml de capacidad. En dicho matraz se llevan a cabo directamente las reacciones de transesterificación, en el dispositivo indicado en la Figura 2.1.



Figura 2.3. Instalaciones de la Planta Piloto de Seneca Green Catalyst, SL. El reactor discontinuo de tanque agitado (300 rpm) de 1500 litros, Dotado de un tanque auxiliar para la decantación de los residuos, y posterior limpieza por adsorbentes.

Así, una vez se tiene la materia grasa en el matraz, se adiciona la correspondiente cantidad de metanol empleado, en el experimento concreto. Cuando el matraz contenga estos dos reactivos, se introduce durante el tiempo necesario en un baño de agua termostatzado para que se alcance la temperatura de trabajo, y se añade rápidamente la cantidad necesaria de metóxido sódico al matraz de reacción, comenzando en este mismo instante la agitación de la mezcla, que se toma como tiempo de inicio de la reacción. Las reacciones tienen lugar en diferentes condiciones controladas de agitación y temperatura, mantenidas con un agitador magnético convencional y un baño termostatzado, respectivamente. La toma de muestra, en los tiempos deseados, permite el control cromatográfico del proceso de transesterificación.

2.3. Caracterización de los Productos de Reacción

La reacción de transesterificación de aceites y grasas con un alcohol de cadena corta como el metanol puede dar lugar a varios productos, por ello es necesario caracterizar esta mezcla, ya que de su composición dependen las propiedades que presenta el biocombustible. Así, un alto contenido en triglicéridos y diglicéridos indica que la reacción ha avanzado poco, ya que son productos intermedios de la transesterificación total. Por el contrario, un alto contenido en monoglicéridos y ésteres metílicos, desvelan un gran avance de la extensión de la reacción y potencialmente unas buenas propiedades para el uso de la mezcla como biocombustible, ya que los altos contenidos en ésteres y monoglicéridos hacen que la mezcla presente bajas viscosidades y mejores propiedades de combustión, así como sus propiedades lubricantes.

2.3.1. Ensayo de presencia de jabones.

La comprobación de la presencia de jabones se lleva a cabo mediante un ensayo cualitativo. Para ello, se toman unos 2.5 - 5 g de muestra y se le añade aproximadamente la misma cantidad en volumen de acetona acuosa al 1 % y unas gotas de disolución de azul de bromofenol y se agita violentamente. Una tonalidad azul-violeta indica la presencia de jabones, y una tonalidad amarillo-verdosa indica su ausencia. De esta manera puede detectarse, o descartarse, la presencia de jabones en los biocombustibles obtenidos, que se forman durante la reacción de transesterificación en medio alcalino, por reacción de los ácidos grasos libres presentes en los aceites investigados, con los metales alcalinos Na o K, empleados como catalizadores.

2.3.2. Determinación de la viscosidad cinemática.

La viscosidad es el parámetro esencial a modificar, en una reacción de transesterificación de aceites para obtener biodiesel, ya que para poder utilizar el biodiesel como combustible en los actuales motores Diesel, es necesario que la viscosidad del biocombustible, o la mezcla final diesel-biodiesel, se encuentre en un rango de 3.5 - 5 mm²/s (EN ISO 3104). Por tanto, la correcta determinación de la viscosidad es crítica para evaluar la calidad del biocombustible obtenido, ya que unos valores inadecuados de este parámetro pueden afectar decisivamente al buen funcionamiento del motor.

METODOLOGÍA

En esta Memoria nos referimos a la viscosidad cinemática, entendiéndose por viscosidad la resistencia que ofrecen las capas de una masa líquida para el desplazamiento paralelo de unas sobre otras. La viscosidad dinámica (η) es la fuerza necesaria, expresada en dinas, para que dos láminas del líquido, con una superficie de 1 cm^2 y separadas entre sí 1 cm , se desplacen paralelamente a la velocidad de 1 cm/s . Su unidad es el Poise (P), cuyas unidades son $\text{g/cm}\cdot\text{s}$. Se emplea como submúltiplo el centipoise (cP). Así, la viscosidad cinemática (ν), representa el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad (ρ), $\nu = \eta/\rho$. Su unidad es el Stoke (St), cuyas unidades son cm^2/s . Se emplea como submúltiplo el centistoke (cSt), que equivale a mm^2/s .

La viscosidad se ha medido en un viscosímetro capilar Ostwald-Cannon-Fenske (Proton Routine Viscometer 33200, size 150), determinando el tiempo necesario para que un cierto volumen de líquido pase entre dos puntos marcados en el instrumento, colocado en posición vertical, (Figura 2.4). Esto constituye una medida de la amortiguación que sufre el flujo del líquido, como consecuencia del frotamiento interno de sus moléculas, en función de su viscosidad, siempre que se mantengan constantes las variables que influyen en el proceso, principalmente la temperatura. A partir del tiempo de flujo (t), expresado en segundos, se obtiene la viscosidad cinemática expresada en centistokes, $\nu = C \cdot t$. Donde C es la constante de calibración del sistema de medida en mm^2/s^2 , que viene dada por el fabricante del aparato ($0.040350 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, en este caso).

Para las medidas de viscosidad se sigue el procedimiento descrito en la Norma Española UNE 55-105-73. La muestra, previamente filtrada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, se sumerge en un baño termostático a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos, asegurándonos de que la temperatura es estable. Posteriormente se introduce la muestra en el viscosímetro y éste, a su vez, en el baño termostático, cuidando que esté situado en posición rigurosamente vertical, con el extremo inferior a una distancia mínima de 2 cm del fondo del baño. Se espera el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio térmico, y una vez alcanzado, mediante un tubito de goma se succiona haciendo subir el nivel de la muestra hasta alcanzar unos 5 mm por encima de la primera marca del viscosímetro. Se interrumpe la succión, dejando que el líquido descienda libremente en el instrumento, poniendo en marcha el cronómetro en el momento en que el menisco superior pasa por la marca entre los dos bulbos, y parando el cronómetro en el momento que el menisco alcance la segunda marca. Se anota el tiempo de flujo, expresado en segundos. Se repite esta operación dos veces.

Todas las medidas se han llevado a cabo por duplicado y se presentan como la media de ambas, comprobándose que no exista una variación mayor del 0.35 % entre medidas, como exige la norma UNE 55-105-73.

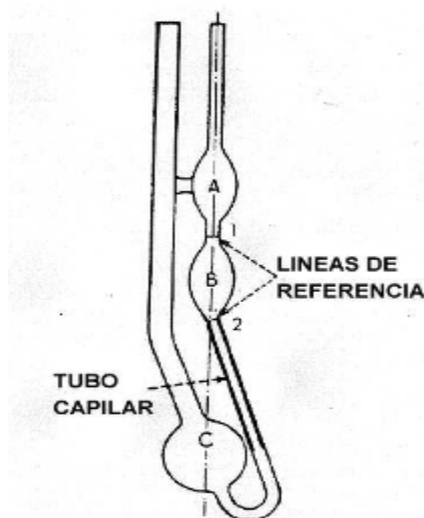


Figura 2.4. Viscosímetro de Ostwald-Cannon-Fenske.

2.3.3. Determinación del contenido de FAMEs, FAEs y glicéridos en los productos de reacción mediante cromatografía de gases.

La determinación del contenido de ésteres metílicos, etílicos y glicéridos en las muestras de biodiesel se ha realizado por un método cromatográfico puesto a punto en anteriores publicaciones [205-216]. Se ha utilizado un cromatógrafo de gases HP 5890 Series II, conectado a una columna capilar HT5 (25 m x 0.32 mm I.D x 0.1 μ m, SGE, Supelco) Aldrich Chemie, con un detector de Ionización por llama (FID) e inyección *splitless*. Este método consiste básicamente en una modificación e integración de dos métodos oficiales, EN ISO 14103 (ésteres) y EN ISO 14105 (glicéridos), para cuantificar el contenido de glicerina, ésteres etílicos y glicéridos (-mono, -di y triglicéridos), respectivamente. Las condiciones cromatográficas usadas fueron las indicadas en la Tabla 2.1.

Este método modificado nos permite obtener un análisis completo de la muestra en una sola inyección y en un tiempo no superior a 45 minutos, lo que simplifica el proceso y aumenta la velocidad de análisis. Por el contrario, si se sigue la metodología oficial, normas EN ISO 14103 y EN ISO 14105, se necesitan dos columnas distintas y condiciones cromatográficas también diferentes con mayores tiempos de análisis.

METODOLOGÍA

La preparación de las muestras para el análisis consiste en introducir una alícuota de 0.012 ml de la mezcla de reacción, junto con la misma cantidad de cetano (hexadecano) 99% usado como patrón interno, en un vial que contiene 4 ml de disolvente, formado por una mezcla de etanol y diclorometano (1:1). Una vez preparada la muestra se inyectan 0.5 μ L para su análisis cromatográfico.

Tabla 2.1. Condiciones cromatográficas empleadas en la determinación de ésteres etílicos y glicéridos en las muestras de biodiesel.

Gas portador	Helio, flujo 1.5 mL/min
Modo Inyección	<i>Splitless</i>
Temperatura Inyector	350 °C
Temperatura Detector	400 °C
Programa térmico	Desde 60 °C hasta 200 °C a una velocidad de 7 °C/min, seguido de otra rampa desde 200 °C hasta 360 °C a una velocidad de 15 °C/min, manteniendo los 360°C durante 10 minutos.

En estas condiciones, es posible cuantificar la glicerina, si se lleva a cabo la inyección directa, “splitless”, ya que aparece en dos picos diferentes, uno a 4.7 minutos y otro a 9.0 minutos, correspondientes de forma cuantitativa, el primero al producto de la deshidratación de la glicerina, con pérdida de dos moléculas de agua, dando acroleína producto volátil y que en las condiciones habituales más enérgicas suele confundirse con el pico del disolvente empleado, y el segundo a la propia glicerina. Los FAMES, FAEEs y ácidos libres aparecen a tiempos de retención de menos de 34 minutos, en el entorno del cetano, empleado como blanco que aparece a 15.0 minutos. Los MG aparecen en picos característicos a tiempos de retención superiores a 34 minutos. Los DG y TG no son detectados y se determinan por diferencia con el cetano empleado como blanco. Esto puede comprobarse en los resultados recogidos en la Figura 2.5.

Aquí se presentan (a) los cromatogramas del producto de la metanólisis selectiva de un aceite de girasol (recuperado de alimentos caducados) a 30 °C durante un tiempo de reacción de 1 hora. Las condiciones empleadas: 12 mL de aceite, 3.0 mL de metanol y 0.3 ml de metóxido sódico. El cromatograma (b) representa la misma muestra tras la adición del 2% de

METODOLOGÍA

glicerina. Los incrementos de las áreas de los picos, a tiempos de retención a 9 y 4 minutos, proporcionan las señales correspondientes a la glicerina y su producto de deshidratación, acroleína respectivamente. El cálculo de su integración, respecto al blanco, indica una concentración del 0.145%. Tenemos por tanto que, la aparición de picos a tiempos de retención por debajo del cetano debe ser asignado a la presencia de glicerina, o productos derivados de la misma en el medio de reacción. Su ausencia será un fiel reflejo de la obtención de un proceso de alcoholisis selectiva, donde la glicerina permanece como monoglicérido.

Para identificar los componentes más característicos de los biocombustibles obtenidos por alcoholisis selectiva, así como para comparar sus propiedades reológicas, se utilizaron varios patrones comerciales de referencia para FAME, FAEE, MG y DG, como se muestra en la Figura 2.6, [205-212]. Aquí también se incluye una muestra representativa de monoglicéridos de aceite de girasol, que se logra fácilmente mediante la sustitución de metanol o etanol por glicerina, en un proceso de alcoholisis convencional con KOH como catalizador homogéneo siguiente condiciones experimentales estándar.

Aquí podemos ver que los diferentes ésteres de ácidos grasos (FAES), que componen el perfil lipídico del aceite de girasol, muestran tiempos de retención (RT) ligeramente superior al cetano (n-hexadecano), utilizado como patrón interno. Así, en este caso, mientras que el RT del cetano es de unos 10 minutos, todos los RT de FAES aparecen en la rango de 16 a 26 minutos. Estos se componen de ésteres de metilo, etilo y glicerina (que constituyen los MGs) de palmítico, esteárico, linoleico y oleico. Así, los derivados del ácido palmítico (C16: 0) se agrupan en un rango estrecho de RT, de 16 a 17 minutos. Derivados de los ácidos oleico (C18: 1) y linoleico (C18: 2) se agrupan en RT de 19 a 21 minutos, con la excepción del éster glicérico del ácido oleico, o lo que es lo mismo, del MG del ácido oleico, tiene un comportamiento algo diferente, con un RT = 26 minutos. La glicerina es RT obtenido en 5 minutos, antes de cetano. La ausencia de este compuesto en los cromatogramas obtenidos demuestra claramente el carácter selectivo de la reacción de transesterificación selectiva estudiado.

En la Figura 2.6 también se puede ver la presencia de DG con tiempos de retención más altos, 40-60 minutos, que además una parte de ellos no permiten la integración de estos picos en el cromatograma GC, por lo que es necesario la determinación conjunta de DG y TG, mediante el uso de un patrón interno como el de cetano. Cabe señalar que la diferencias en los valores de RT entre MG y DG son mucho mayores que las existentes entre MG y FAME o FAEE,

METODOLOGÍA

como es de espera por las diferencias entre sus correspondientes pesos moleculares. Al mismo tiempo, está claro que los FAMES, FAEEs y MGs muestran valores de RT algo mayores que el cetano, pero dentro del rango de pesos moleculares de los hidrocarburos que componen el diesel fósil, lo que permite considerar que comparten similares propiedades reológicas y químico-físicas, que permitirán el uso de los FAEs puros o en mezclas con los hidrocarburos que constituyen diesel.

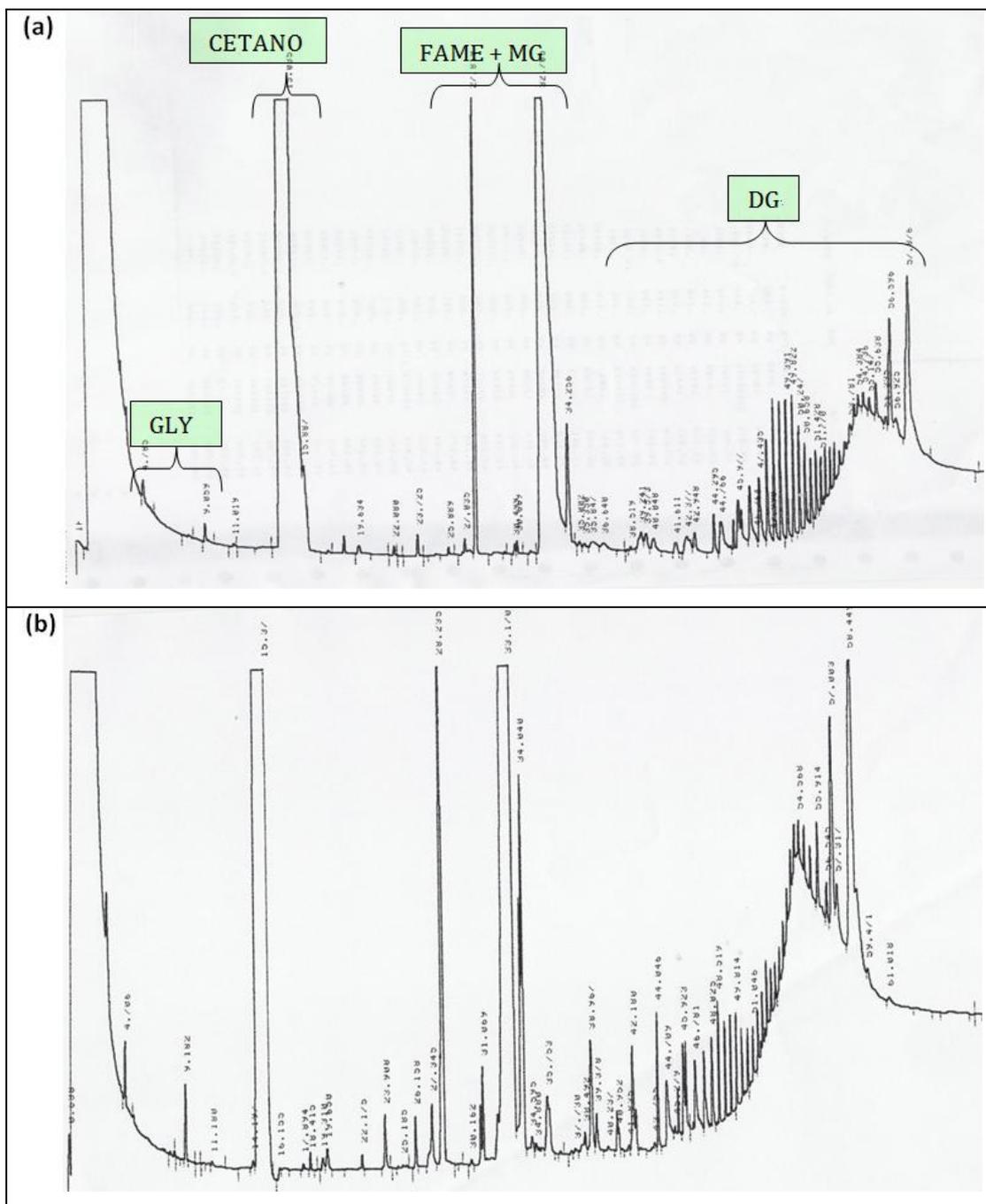


Figura 2.5. (a) Cromatograma del producto obtenido en la etanólisis selectiva de un aceite de girasol a 30 °C durante 1 hora. Las condiciones empleadas: 12 mL de aceite, 3.0 mL de metanol

y 0.3 mL de de metóxido sódico. (b) Cromatograma de la misma muestra, tras la adición del 2% de glicerina. Los picos que incrementan su área corresponden a la glicerina.

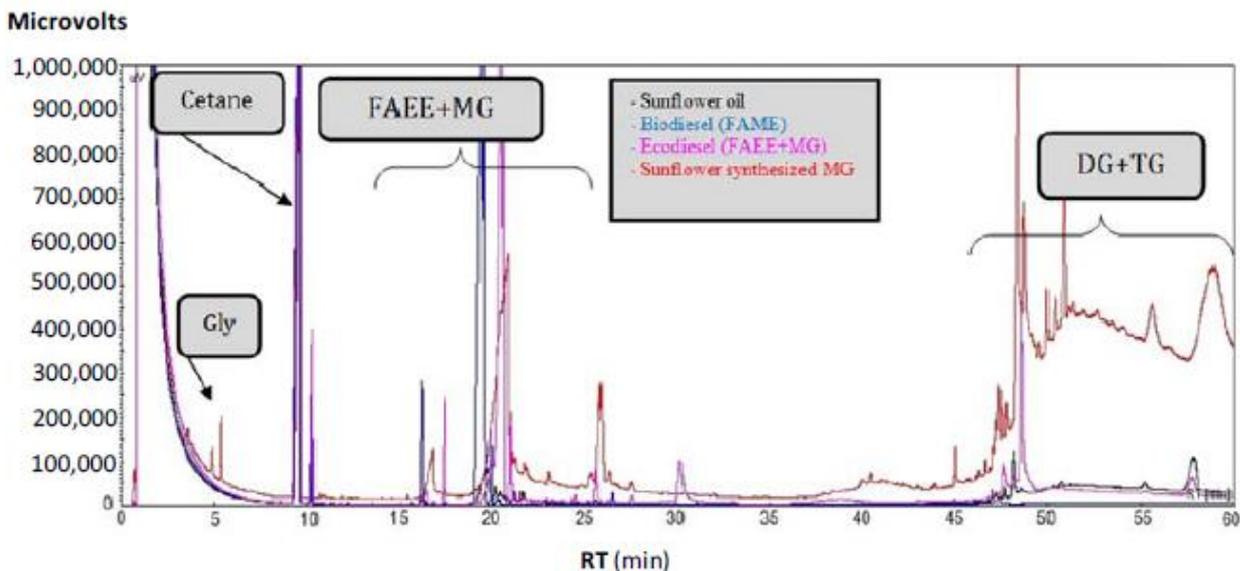


Figura 2.6. Cromatogramas superpuestos del aceite de girasol (negro), y los cromatogramas obtenidos en la alcoholólisis total o parcial de aceite de girasol: con metanol (FAME puro, biodiesel convencional), con etanol (FAEE+MG) y con glicerina (MG) correspondiente al azul, rosa y rojo, respectivamente. La selectividad es definida como el porcentaje de productos de reacción con tiempos de retención (RT <25) similares a los hidrocarburos que componen el diesel.

En resumen, la metodología experimental de la Cromatografía de Gases aplicada permite la caracterización de las mezclas de reacción, determinando con gran exactitud la presencia o ausencia de glicerina, lo que determina el grado de selectividad del proceso de obtención de Ecodiesel, considerando en forma conjunta el contenido de FAME y/o FAEE y MG, frente al contenido de DG y/o TG, que nos informa del grado de conversión del proceso.

2.3.4. Determinación de la calidad de los biocombustibles mediante el test 3/27 o test de Warnquist.

A partir de 2006 se viene considerando una nueva prueba o test de fácil realización (el test Jan Warnquist o test 3/27) para determinar de forma general, el grado en que un aceite vegetal (triglicéridos) se ha transformado en biodiesel (mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos). El grado de conversión es probablemente el factor más importante para determinar la calidad del biodiesel. Este parámetro se obtiene mediante cromatografía de gases, pero esta

METODOLOGÍA

determinación es relativamente costosa para una aplicación rutinaria. Este test de ser positivo, se asume que cumple la norma ASTM, que establece un contenido total de glicéridos del 0,24% del total de la materia que compone el biocombustible.

El test se basa en el hecho de que el biodiesel es bastante soluble en metanol, mientras que los triglicéridos tienen una muy baja solubilidad en metanol. Se asume que los diglicéridos son parcialmente solubles, pero menos que los monoglicéridos. En esencia, la presencia de trazas de triglicéridos (aceite sin reaccionar) se puede ver con esta prueba. Si hay triglicéridos es de suponer que también habrá diglicéridos y monoglicéridos. La cantidad de glicéridos sin disolver es un reflejo directo del grado en que el aceite se convirtió en biodiesel.

Para la realización del test se introducen 27 mL de metanol y 3 mL del biocombustible a ensayar, a temperatura ambiente, en un vial transparente o tubo de ensayo, a continuación, agitar y dejar reposar. Si aparece un material oleoso en 30 minutos (Figura 2.7), el biocombustible contiene más que trazas de triglicéridos, y por lo tanto mono y diglicéridos. Si por el contrario se mantiene transparente, se asume que el biocombustibles es de calidad adecuada.

En el presente estudio se emplearán viales de 10 mL empleando la tercera parte de las cantidades indicadas, es decir, 9 mL de metanol y 1 mL de biocombustible. En la Figura 2.7 aparecen dos pruebas que al recoger 0.4 y 0.2 mL de glicéridos, indican una conversión parcial de los TG, aproximadamente de esas magnitudes. Se considera que la temperatura no se debe alejar mucho de la ambiental 20-25 °C, ya que a temperaturas más bajas pueden aparecer falsos “negativos”, es decir, que creamos que la calidad del biocombustible es inferior a la real.

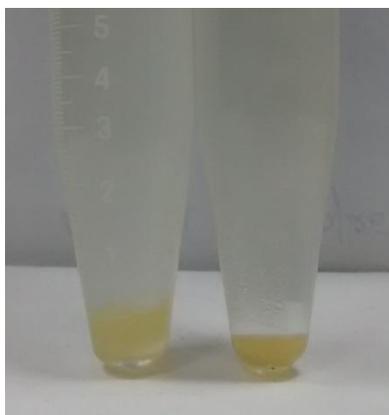


Figura 2.7. Viales con dos pruebas o test de Warnquist negativas, en las que aparecen volúmenes variables de glicéridos (DG y/o TG).

Si la temperatura ambiente es muy diferente a 20 °C, hay que utilizar un baño de agua termostatzado para controlar la temperatura de la muestra durante el período de 30 minutos de realización de la prueba. El vial debe estar bien limpio, lavado con alcohol isopropílico, antes de realizar la prueba. También debe estar cerrado durante la prueba, a fin de evitar que al evaporarse proporcione un falso negativo. Mínimas impurezas de agua en el metanol usado también pueden proporcionar fallos negativos.

3. RESULTADOS

RESULTADOS

En éste capítulo se exponen, de forma ordenada, los resultados de los experimentos llevados a cabo para obtener información relevante que permita alcanzar el **objetivo general** de la presente tesis doctoral: avanzar en el estudio de diferentes métodos que permitan la valorización de los aceites usados y otros aceites refinados, como biocombustibles de segunda generación, en motores diesel, sin necesidad de efectuar en ellos ninguna modificación, pudiendo así contribuir al reemplazo de los combustibles fósiles; y el **objetivo genérico** de conseguir la optimización de la producción de Ecodiesel, un nuevo tipo de biodiesel, por control cinético del proceso químico convencional, para conseguir la transesterificación parcial de los triglicéridos, evitando así la generación de glicerina. Este proceso ya descrito por vía enzimática, puede que sea más selectivo, pero sin duda de mayor costo económico.

Para la consecución de estos objetivos se han seguido los experimentos previstos en el Plan de Trabajo. Así, se ha estudiado la influencia de las diferentes variables (temperatura, concentración, etc.) que afectan a la reacción de transesterificación selectiva, empleando metóxido sódico como catalizador homogéneo, atendiendo a varios parámetros de interés, como pueden ser: la conversión, contenido en FAME, mono y diglicéridos y la viscosidad cinemática.

Para el tratamiento de los aceites usados se han diseñado experimentos basados en el tratamiento de los mismos con metóxido sódico, bajo determinadas condiciones experimentales, que permitan no sólo conseguir su decoloración, con el claro objetivo de mejorar su aspecto final, sino también reducir al máximo las impurezas que acompañen el aceite, especialmente el agua y ácidos grasos que suelen estar presentes en cantidades variables los aceites usados.

Además se han llevado a cabo estudios de evaluación de las mezclas binarias Diesel/Ecodiesel y Diesel/aceites y de las mezclas triples: diesel/alcohol/aceite y diesel/alcohol/Ecodiesel, consistiendo básicamente en la determinación de la viscosidad cinemática de estas mezclas, ya que este es un parámetro clave para la valoración de la utilidad de estas mezclas como biocombustibles para su uso en motores diesel convencionales, sin efectuar cambio alguno en los mismos.

3.1. Evaluación del Metóxido Sódico como Catalizador Homogéneo Estereoselectivo, en la Reacción de Transesterificación de Aceites y Grasas.

La obtención de un proceso selectivo mediante el control cinético del proceso de alcoholólisis implica encontrar las condiciones experimentales que permitan realizar el proceso de transesterificación de los hidroxilos primarios de la glicerina (posiciones 1 y 3) pero no la de los secundarios (posición 2). En este sentido, pueden influir una serie de variables como son: temperatura, pH, tiempo de reacción, relación molar aceite/alcohol, el uso de algún tipo de disolvente, tipo de materia prima, etc., para detener el proceso consecutivo de 3 pasos en la fase de monoglicérido (paso 2).

Sin embargo, la obtención de una alcoholólisis selectiva requiere el empleo de condiciones menos intensas, en lo que respecta a la concentración del alcohol usado como reactivo, que las empleadas en las reacciones de transesterificación alcalina convencionales, ya que el balance de materia exige el empleo de las 2/3 partes del alcohol necesario para efectuar la reacción convencional. De hecho las relaciones molares empleadas son muy superiores a las estequiométricas, ya que para conseguir desplazar el equilibrio en el proceso consecutivo recogido en la Figura 1.4, para conseguir biodiesel convencional (FAME), hay que emplear un gran exceso de metanol (el alcohol más reactivo) y condiciones especialmente enérgicas en temperaturas y tiempos de reacción (Figura 1.6).

Si por el contrario se desea conseguir una mezcla de reacción, lo más parecida posible a la indicada en la Figura 1.13, para obtener Ecodiesel, en la que se intenta evitar el paso final del proceso, hay que optimizar las condiciones de operación, controlando no sólo la proporción de la mezcla aceite/alcohol, sino también los demás parámetros que controlan el proceso del ataque nucleófilo del anión alcoholato al carbonilo, fundamentalmente temperatura, tipo de alcohol, y catalizador químico empleado (cantidad y tipo). Este control cinético es teóricamente posible porque en la glicerina hay dos tipos de alcoholes, de tipo primario, los que ocupan las posiciones 1 y 3; el grupo hidroxilo en posición 2 es de tipo secundario. Esto supone que el proceso de desconexión del éster metílico (o etílico) del ácido graso será más fácil en las posiciones 1 y 3 (salida del alcohol primario) que en la posición 2 (salida de un alcohol secundario del complejo tetraédrico).

RESULTADOS

Es decir, seleccionando condiciones de operación suficientemente suaves, podrá realizarse el proceso de alcoholólisis de las posiciones 1 y 3 (generando alcoholes primarios), pero no la posición 2 (que libera un alcohol secundario). En este sentido es prioritario evaluar el efecto de la temperatura y tiempo de reacción. Además, dado que el metanol es el alcohol más reactivo, hay que evaluar los resultados obtenidos operando con etanol. Esto puede constituir una importante ventaja, ya que reúne tres requisitos que lo aconsejan, es menos activo que el metanol, es de carácter renovable y su bajo precio. Cabe también la posibilidad de emplear mezclas de ambos alcoholes, metanol y etanol. En definitiva se tratará de producir la máxima cantidad de FAMEs, FAEEs y MGs, minimizando la presencia de TG y DG, pero sobre todo evitando en lo posible la aparición de glicerina.

Para la determinación de la eficiencia de las diferentes condiciones experimentales estudiadas (temperatura, tiempo de reacción, concentraciones relativas de aceite/metanol/ etc.) cuando se emplea metóxido sódico comercial (Panreac, Sodio metilato solución 30% en metanol PS) como catalizador heterogéneo para la obtención de biocombustibles, se llevan a cabo las reacciones de transesterificación de los triglicéridos, empleando como estándar aceite de girasol (de calidad alimentaria adquiridos en supermercados). Así mismo se investiga el comportamiento de aceites obtenidos a partir de diferentes semillas y aceites reciclados así como de grasas de origen animal.

3.1.1. Influencia del empleo de etanol en el proceso de etanolólisis selectiva, empleando como catalizador una disolución acuosa de NaOH.

Para efectuar estos procesos selectivos de alcoholólisis controlados cinéticamente, se aplican las condiciones generales de operación que se han descrito como óptimas en los procesos enzimáticos estudiados [181-185, 205-216], pero empleando diferentes concentraciones de una disolución acuosa de NaOH 10N como catalizador alcalino homogéneo. Así, en la mayoría de los casos se han empleado las mismas relaciones molares aceite/etanol (1/7), que en volúmenes usados suponen 12 mL de aceite y 3.5 mL de etanol absoluto y temperaturas en el rango 45 a 80 °C, con tiempos de reacción de 1 hora en todos los casos. Los resultados obtenidos con diferentes aceites y grasas reciclados se recogen en la Tabla 3.1.

RESULTADOS

Tabla 3.1. Comportamiento de diferentes materias primas como fuentes de triglicéridos para la obtención de biocombustibles de segunda generación, operando con 12 mL de aceite, etanol absoluto, y concentraciones variables de una disolución acuosa 10 N de NaOH para obtener la concentración alcalina adecuada. Temperaturas de reacción variables y tiempo de reacción 1 hora.

Nº	MATERIA PRIMA	T (°C)	NaOH (mL)	EtOH (mL)	Sel %	FAEE %	MG %	DG %	GLY %	Visc. (cSt)
1	Aceite Albabio ^a	45	0.30	2.0	11.5	7.1	4.5	6.9	0.25	13.5
2	Aceite Albabio	45	0.30	3.5	61.8	39.3	22.5	38.2	0.25	13.5
3	Aceite Albabio	45	0.30	3.5	72.2	48.3	25.4	27.8	0.07	14.0
4	Aceite Albabio	45	0.40	3.5	45.6	31.9	13.7	54.4	0.24	16.7
5	Grasa Albabio	45	0.45	3.5	36.8	23.5	13.3	63.2	0.10	14.1
6	Grasa Albabio	45	0.30	3.5	39.0	28.9	10.1	61.0	0.14	15.8
7	Aceite Albabio	45	0.30	3.5	55.0	38.3	16.7	45.0	0.23	10.5
8	Aceite Albabio ^b	45	0.30	3.5	67.1	54.4	12.7	32.9	0.21	10.3
9	Usad. Córdoba	80	1.75	3.5	74.2	55.1	15.2	25.8	0.36	13.5
10	Usad. Córdoba	80	1.75	2.0	96.8	68.5	28.3	3.2	0.20	17.2
11	Usad. Córdoba	60	1.75	2.0	60.1	43.9	16.2	39.9	0.81	17.3

^a La Conversión es del 18.1 %, TG = 81.9 %..

^b Limpiado con adsorbente.

Se estudian dos tipos de aceites reciclados, denominados Albabio, una grasa de origen animal, que a temperatura ambiente es sólida con viscosidad 62.1 cSt, proporcionados por Albabio, una empresa productora de biodiesel convencional ubicada en Almería y un aceite reciclado local, que denominamos Córdoba con viscosidad 75.3 cSt. Finalmente, el biocombustible obtenido se neutraliza con la cantidad de HCl, correspondiente a la cantidad de NaOH 10N empleada como catalizador. Antes de realizar la medida de la viscosidad se procede al filtrado de los biocombustibles, empleando como filtro papel adsorbente de laboratorio. Con este tratamiento se eliminan las muy pequeñas cantidades de sales y las impurezas que contienen los aceites reciclados.

Es importante indicar que en todos los casos se ha obtenido una sola fase, como producto de la reacción, como sucede en los procesos enzimáticos. Es decir, no se han

RESULTADOS

obtenido las típicas dos fases de biodiesel y alcohol conteniendo la glicerina, como muestra la Figura 1.5. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede considerar un éxito la obtención de la conversión del 100% de los triglicéridos en todos los casos investigados, excepto cuando se ha empleado una relación molar aceite/alcohol, 1/4 (con un volumen de etanol absoluto de 2 mL) operando a temperaturas moderadas, 45 °C, Reacción nº 1. En estas condiciones sí se obtiene la conversión completa de los triglicéridos presentes operando a temperaturas superiores, reacciones 10 y 11, en las que se aprecia un importante efecto de la temperatura.

Por tanto, en general, en todos los casos se consigue una conversión 100% gracias al control cinético del proceso, lo que permite la minimización del paso final responsable de la producción de glicerina, pero de una forma más imperfecta que la obtenida con las enzimas, en las que no se obtiene glicerina alguna. Aquí se obtienen concentraciones variables de glicerina que van del 0.07 al 0.81 %, lo que no permitiría su uso directo como biocombustibles, sin realizar un lavado previo de los biocombustibles, de acuerdo con la norma EN 14214. Tampoco la viscosidad es la adecuada, por lo que al efectuar mezclas se minimizaría tanto la concentración de glicerina libre, y se reduciría al mismo tiempo la viscosidad, como puede observarse en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Valores de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con un biocombustibles obtenido por transesterificación selectiva del aceite reciclado Córdoba (Nº 10), empleando una disolución acuosa de NaOH 10N, según las condiciones experimentales recogidas en la Tabla 3.1.

Mezcla	Diesel/Ecodiesel	Viscosidad (cSt)
B0	100/0	3.09
B10	90/10	4.18
B20	80/20	5.39
B30	70/30	6.04
B50	50/50	7.96
B100	0/100	17.2

Tenemos por tanto, que el Ecodiesel obtenido en la reacción nº 10, presenta condiciones permitidas por la Norma EN 14214, si se emplea como B10, ya que la viscosidad, 4.18 cSt entra en norma, al igual que la concentración máxima de glicerina que aquí sería 0.02%.

RESULTADOS

3.1.2. Influencia del empleo de mezclas de metanol y etanol en el proceso de etanolisis selectiva empleando como catalizador metóxido sódico.

El metanol es el alcohol más activo o eficiente, para su empleo en procesos de transesterificación de triglicéridos por lo que su uso permitiría un menor consumo de reactivo (comparado con el etanol) empleando temperaturas más suaves, pero tiene el inconveniente de su menor solubilidad en el biocombustible, lo que generaría una segunda fase, como muestra la Figura 1.5, en la que a pesar de no contener glicerina, supondría la necesidad de su reciclado. Hay que tener en cuenta que se pretende obtener un proceso como el mostrado en la Figura 1.15, en el que tras la reacción, bastaría un simple filtrado para poder usar el biocombustible denominado Ecodiesel. A este respecto, a fin de optimizar las condiciones experimentales para obtener la máxima selectividad, la mínima concentración de glicerina y también la mínima cantidad de componentes, se plantea la utilización de mezclas de etanol con metanol. Esta mezcla aporta, además de los efectos sobre el control cinético, la obtención de una segunda fase (debido a la baja solubilidad del metanol) en la que es arrastrada la pequeña cantidad de glicerina que se forme en el proceso. Es decir, se consigue “limpiar” el biocombustible en el mismo proceso de síntesis.

Como catalizador se emplea el metóxido sódico, obtenido por reacción del NaOH con metanol, previo a la reacción de alcoholisis. En este sentido, se introducirán en el reactor el aceite o grasa y el etanol, en las concentraciones previstas. Una vez alcanzada la temperatura seleccionada, se introducirá la disolución de metóxido sódico disuelta en metanol. Como fuente de triglicéridos se emplean los aceites y grasas recogidos en la Tabla 3.3, en la que se indica su origen y propiedades más características.

En la Tabla 3.4 se indican las condiciones de reacción en las que se han efectuado los procesos de alcoholisis selectiva de las fuentes de triglicéridos indicados en la Tabla 3.3, así como la composición, los valores de viscosidad obtenidos, parámetro esencial para su uso como biocombustibles, así como los volúmenes finales de biocombustible y de la mezcla de alcoholes, agua y sales residuales. Estos parámetros son importantes para evaluar la economía del proceso, ya que junto al Ecodiesel obtenido, hay que gestionar diferentes cantidades de residuos. Todas las reacciones se han efectuado a 60 °C, con tiempos de reacción de 60 minutos y empleando 100 mL de cada una de las diferentes materias primas estudiadas como

RESULTADOS

fuentes de triglicéridos. En todos los casos se ha empleado HCl como agente de neutralización, en la proporción 2 mL HCl por 1g NaOH usado como catalizador.

Tabla 3.3. Fuentes de triglicéridos empleados en los procesos de alcoholisis selectiva catalizados por metóxido sódico, empleando etanol y metanol como alcoholes. En todos los casos la densidad se encuentra en el intervalo 0.85-0.89 g/mL y la acidez siempre es menor que 1º.

Nº	Características	Viscosidad (cSt)
1	Grasa animal porcina comestible, origen Granada, actualmente se exporta a países de Centroeuropa para uso alimentario (GA-Gran)	sólido
2	Aceite usado comercial (AU)	46.1
3	Caft: Aceite usado de la cafetería Campus (AU-Caf)	38.1
4	Grasa animal de residuos de matadero (Prolongo-GA1)	sólido
5	Grasa animal de residuos de matadero (Prolongo-GA4)	sólido
6	Girasol refinado, origen República Checa (G-Ref)	44.0
7	Aceite de orujo de Jaén (viscosidad = 32.7 St), sometido a mutilación por tratamiento a reflujo (60 °C) de 100 mL de aceite con 10 mL de MeOH y sulfúrico, 1 mL, durante una hora (Oru-J)	19.8
8	Aceite usado comercial usado en la planta (AU-P)	79.1

En lo que respecta a la composición de los productos de las reacciones de alcoholisis selectivas obtenidas al emplear metanol y etanol, hay que considerar que habrá una mezcla compleja de MGs con FAMEs y FAEEs, como productos que aportan un descenso notable en los valores de viscosidad, respecto a los valores de los TG y DG. Por tanto, se asume que la Conversión supone la suma de todos los productos obtenidos por la reacción de alcoholisis de los TG, es decir, $Conversión = FAME + FAEE + MG + DG$. Mientras que la Selectividad supondrá el porcentaje de aquellos productos que contribuyen a un descenso apreciable de la viscosidad, reflejado en la suma $FAME + FAEE + MG$. Todos ellos son monoésteres de ácidos grasos del metanol, etanol o glicerol, FAEs, en los que se mantendrá prácticamente la relación $FAME + FAEE / MG = 2/1$, mientras se detecten mínimas cantidades de DG. Debido al carácter consecutivo del proceso (Figura 1.4), sólo cuando $TG = DG = 0.0$, se obtendrán valores de $FAME + FAEE \gg 2MG$, pero eso supondría la generación de glicerina en forma libre, ya que se habría iniciado el tercer paso del proceso.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en los análisis cromatográficos demuestran muy claramente que en los productos de reacción no hay el menor rastro de glicerina. Las pequeñas cantidades que se generan, en el rango 0.8-0.04 similar a los registrados en la Tabla 3.1, son detectadas ahora en los residuos del proceso, que contiene fundamentalmente, metanol, agua y las sales de la neutralización con HCl, donde es posible detectar las pequeñas cantidades producidas.

Tabla 3.4. Valores de la viscosidad cinemática, y composición de los biocombustibles obtenidos por transesterificación selectiva de diferentes fuentes de triglicéridos, empleando diferentes proporciones de alcoholes (metanol y etanol), y de NaOH. Todas las reacciones se han efectuado a 60 °C, tiempos de reacción de 60 minutos y empleando 100 mL de cada una de las diferentes materias primas estudiadas como fuentes de triglicéridos. Para la neutralización del NaOH usado como catalizador se emplea HCl en la proporción 2 mL HCl/ 1g NaOH.

Materia Prima	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOH (g)	Conv (%)	Sel. (%)	FAE ^a (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Biofuel (mL)	Res. (mL)
GA-gran	20	15	2	100	79.3	55.1	24.2	20.7	5.3	94	33
AU-4	0.0	10	1	100	88.1	66.4	21.7	11.9	4.7	93	25
AU-Caf	0.0	10	1.5	100	94.2	60.4	33.9	5.8	5.8	101	17
AU-Caf	10	5	0.5	72.2	59.1	40.4	18.7	13.1	13.6	107	8
AU-Caf	10	6	0.6	76.0	65.4	48.6	16.8	10.6	12.2	106	8
AU-Caf	10	7	0.7	100	95.4	68.6	26.8	4.6	8.9	106	8
Prol-GA1	10	7	0.7	100	58.6	35.7	22.9	41.4	12,0	111	5
Prol-GA4	10	7	0.7	100	62.5	40.9	21.6	37.5	11,2	114	5
G-Refin.	10	7	0.7	100	72.0	57.1	14.9	28.0	8.3	110	6
Oru-J	0.0	20	2.0	100	43.1	33.1	10.0	56.9	8.7	101	18
AU-P	10	7	0.7	100	73.1	50.3	21.8	26.9	10.3	105	7

^a FAE = FAME +FAEE

Estos resultados indican que prácticamente se ha logrado optimizar las condiciones de reacción para obtener, mediante el control de la cinética del proceso de alcoholisis selectiva, los mismos resultados descritos por la aplicación de las lipasas. En este sentido, los valores de viscosidad obtenidos claramente indican que los productos de reacción están prácticamente constituidos por un mol de MG por cada dos moles de FAME y FAEE, teniendo en cuenta que la

RESULTADOS

viscosidad de la MG son sólo ligeramente superior a las de FAME o FAEE correspondientes. La similitud de las propiedades reológicas de la FA y MG también se manifiesta claramente en los valores muy similares de RT en GC (Figura 2). Esta selectividad tan claramente definida, que evita la producción de glicerina, se debe a la diferente dificultad de producir la reacción de sustitución nucleófila de los alcoholes secundarios y primarios (posiciones 1 y 3), presentes en los ésteres de la glicerina.

Tenemos por tanto que, al emplear una mezcla de metanol y etanol es posible conseguir el esquema de síntesis recogido en la Figura 1.15, en el que tras la reacción, tras un simple filtrado es posible obtener el biocombustible denominado Ecodiesel, pero obtenido mediante el control cinético del proceso, mucho más económico que el inicialmente patentado, obtenido mediante el empleo de lipasas. En este sentido, también merece la pena destacar que, en los procesos enzimáticos hay que emplear etanol absoluto, mientras que en el proceso de control cinético, se emplea etanol 94%, mucho más económico. Sin embargo, la menor selectividad del proceso químico se resuelve mediante el empleo de la mezcla MeOH/EtOH, en las proporciones optimizadas. De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 3.4, la proporción óptima de los reactivos: Aceites/EtOH/MeOH/NaOH sería: 100/10/7/0.7.

A partir de los resultados obtenidos operando a escala de laboratorio, se ha llevado a escala de Planta Piloto las conclusiones aquí alcanzadas. Así, operando con un aceite usado, procedente de recogida doméstica en la provincia de Córdoba (Nº 8, en la Tabla 3.3) en la planta de Seneca Green Catalyst, SL, (Figura 2.3) y una grasa animal de Prolongo, (Nº 4, en la Tabla 3.3) conduce a los resultados mostrados en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales aplicadas a escala de planta piloto en las instalaciones de Seneca Green Catalyst, SL, para la conversión a Ecodiesel mediante control cinético de un aceite reciclado y una grasa animal (Nº 8 y Nº 4, respectivamente, en la Tabla 3.3). Las reacciones se han efectuado a 60 °C y tiempos de reacción de 60 minutos.

Materia Prima	TG (L)	EtOH (L)	MeOH (L)	NaOH (Kg)	HCl (L)	FAE ^a (%)	MG (%)	DG (%)	Visc (cSt)	Biofuel (L)	Res. (L)
Grasa	200	30	20	2.2	6.0	50.9	21.6	27.5	9.3	228	19

RESULTADOS

Aceite	1000	100	70	7.0	20	60.8	22.3	16.9	8.7	1093	75
--------	------	-----	----	-----	----	------	------	------	-----	------	----

^a FAE = FAME +FAEE, Conversiones 100% y Sel = FAE + MG

Los análisis cromatográficos ponen de manifiesto que en los dos casos se obtienen Conversiones y Selectividades del 100%, lo que supone un funcionamiento más eficiente que el obtenido a escala de laboratorio. En los residuos obtenidos se observa la presencia de muy pequeñas cantidades de glicerina, pero ésta está plenamente ausente en los productos de la reacción.

Este proceso no sólo es plenamente competitivo con respecto al proceso enzimático, en el sentido del mayor precio de las lipasas, sino que si se les compara con datos de planta piloto similares, para procesos convencionales, tenemos por tanto que para obtener 2000 litros de biocombustible (planta de Ingenia, en Holanda) se requieren 2000 litros de grasa animal (procedente de grasas de mataderos de aves) 400 litros de metanol y 25 Kg de NaOH. La neutralización del catalizador requiere 10 litros de ácido fosfórico, y la gestión de 400 litros de metanol residual. El biodiesel convencional requiere ser lavado cuatro veces sucesivas con un volumen equivalente de agua. Esto es viable técnicamente en Holanda, donde no hay limitación alguna al uso intensivo de agua en cualquier proceso industrial.

La grasa animal proporciona un biocombustible de excelentes propiedades a temperaturas altas o moderadas de excelente aspecto (Figura 3.2), pero a temperaturas ambientales próximas a los 0.0 °C, se enturbia de forma apreciable (Figura 3.3). El Ecodiesel obtenido a partir de aceites usados tiene una excelente apariencia, y no experimenta este tipo de problemas a temperaturas bajas, Figura 3.4.



RESULTADOS

Figura 3.2. Ecodiesel obtenido a partir de grasa animal (muestras 4 y 5 en la Tabla 3.3) según el procedimiento indicado en la Tabla 3.4.



Figura 3.3. Ecodiesel obtenido a partir de grasa animal (muestra 4 en la Tabla 3.3) según el procedimiento indicado en la Tabla 3.4, y biodiesel convencional de Albabio, a temperatura ambiente de 2°C.



Figura 3.4. Ecodiesel obtenido a partir de aceite usado (muestra 8 en la Tabla 3.3) según el procedimiento indicado en la Tabla 3.4, en contacto con un adsorbente.

3.1.3. Influencia del empleo de mezclas de metanol y etanol en el proceso de etanólisis selectiva empleando como catalizador metóxido sódico comercial.

A fin de optimizar el proceso de alcoholólisis selectiva controlada cinéticamente se diseñan una serie de experiencias empleando aceite de girasol refinado, de uso alimentario. De esta forma se consigue homologar la materia prima de partida, siendo los resultados obtenidos claramente debidos a la modificación concreta de los diferentes parámetros experimentales investigados. Con el mismo objetivo, se emplea metóxido sódico comercial (Panreac, Sodio metilato solución 30% en metanol PS), lo que garantiza que la preparación del catalizador tampoco afectará a los resultados. El aceite de girasol de uso alimentario presenta una composición, determinada cromatográficamente, 66.7% TG, 22.0 % DG y 11.3% de MG, con una viscosidad de 34.5cSt a 40 °C. También se ha comprobado el efecto de los tiempos de reacción, realizando dos series de experimentos a 60 minutos y 30 minutos. Finalmente se ha comparado el comportamiento de un aceite reciclado con el de girasol refinado.

3.1.3.1. Influencia de las diferentes proporciones de alcoholes y NaOMe comercial, respecto al aceite.

En los resultados previos (Tabla 3.4) se comprueba que las proporciones relativas de los componentes de la reacción afectan de forma decisiva a la conversión y selectividad del proceso. Para optimizar estas proporciones se han diseñado los experimentos recogidos en la Tabla 3.6. En esta también se recogen los resultados del test Warnquist 3/27, relativo a la calidad del biocombustible obtenido.

Las concentraciones de glicerina se determinan en el pequeño residuo que se obtiene (< 1.0 mL) en todos los casos en que se emplea la mezcla EtOH/MeOH. Cuando se emplea el MeOH solo, el volumen es prácticamente el inicialmente empleado de MeOH. En el biocombustible no se detecta en ningún caso la presencia de glicerina. Las cantidades (o ausencia) de glicerina son una medida del control del proceso selectivo.

En las condiciones estudiadas la menor viscosidad se consigue al emplear el máximo volumen de NaMeO y de MeOH estudiado (exp nº 17), 2 y 0.5 mL, respectivamente. En la nº 11 y 13, también se obtienen bajas viscosidades, con 0.3 y 0.4 mL de NaMeO. Aunque es una

RESULTADOS

buena opción la nº 18, con buena viscosidad, empleando 0.3 mL de NaMeO, y una mezcla MeOH y EtOH de 1/1.

Tabla 3.6. Resultados obtenidos al emplear diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico comercial, operando con 10 mL de aceite de girasol, 1 hora de reacción a 60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con el mismo volumen de HCl, 35%, que el de NaOMe empleado en cada reacción.

Nº	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Test (+/-)	Visc. (cSt)	Conv (%)	Sel.. (%)	FAE ^a (%)	MG (%)	DG (%)	GLY ^b (%)
1	1.0	0.5	0.2	+	5.06	100	98.0	66.9	31.1	2.0	0.000
2	1.0	0.6	0.1	+	5.78	100	97.8	66.0	31.8	2.2	0.067
3	1.0	0.4	0.3	-	6.24	100	90.4	60.6	29.8	9.6	0.000
4	1.0	0.5	0.2	-	7.00	100	92.0	69.4	22.6	8.0	0.000
5	1.0	0.65	0.05	-	10.58	49.6	41.0	35.2	5.8	8.6	0.000
6	1.0	0.5	0.2	+	5.06	100	97.2	62.8	34.4	2.8	0.018
7	1.0	0.55	0.15	-	11.11	77.9	52.4	44.5	7.9	25.5	0.000
8	1.0	0.3	0.4	+	4.90	100	94.7	67.3	27.4	5.3	0.000
9	1.0	0.55	0.15	-	8.71	100	79.6	59.2	20.4	20.4	0.165
10	0.0	1.5	0.2	-	5.69	100	90.5	67.5	23.0	9.5	0.041
11	0.0	2.0	0.3	+	4.50	100	97.8	66.2	31.6	2.2	0.061
12	1.0	1.0	0.2	-	5.09	100	92.5	59.9	32.6	7.5	0.186
13	0.0	2.0	0.4	+	4.37	100	98.1	67.1	31.0	1.9	0.024
14	1.7	1.0	0.2	-	5.03	100	88.9	57.1	31.8	11.1	0.068
15	1.4	0.8	0.2	+	5.00	100	91.7	59.2	32.5	8.3	0.170
16	0.0	1.5	0.3	+	4.54	100	97.6	65.9	31.7	2.4	0.030
17	0.0	2.0	0.5	+	4.31	100	95.1	66.5	28.6	4.9	0.018
18	1.0	1.0	0.3	+	4.44	100	97.7	71.4	26.3	2.4	0.068
19	1.7	1.0	0.3	+	4.67	100	97.7	63.2	34.5	2.3	0.189
20	1.4	0.8	0.3	+	4.63	100	96.5	67.0	29.5	3.5	0.048

^a FAE = FAME +FAEE

^b La concentración de glicerina se ha determinado en el pequeño residuo.

Lo ideal será conseguir una viscosidad lo más baja posible, empleando la mínima cantidad de reactivos. Así, las diez primeras reacciones emplean 1.7 mL de reactivos. De ellas

RESULTADOS

los mejores resultados se obtienen con la reacción nº 8, con una relación EtOH/MeOH/NaMeO, 1/0.3/0.4. Buenos resultados se consiguen en las nº 1 y 6, que responden a la relación 1/0.5/0.2, que se trata de la repetición de las condiciones. Las diez restantes, con la excepción de la nº 16, emplean valores superiores a 2.2 mL. Desde el punto de vista de su aplicación industrial hay una gran diferencia, ya que pasamos de un 17% a un 22% o superior.

Los experimentos realizados con tiempos de reacción de 30 minutos ponen de manifiesto que se obtienen claramente resultados muy similares a los obtenidos con tiempos de reacción de 60 minutos, operando en las condiciones experimentales fijadas. Basta comparar las reacciones 1,4 y 6 de la Tabla 3.6 y las 1,2, 6 y 7 de la Tabla 3.7, en las que se emplean idénticas proporciones, de EtOH, MeOH y NaMeO, pero con tiempos de reacción diferentes, obteniéndose similares valores de viscosidad. Igual sucede en mezclas en que no se emplea etanol, por ejemplo, las reacciones 10 y 16 de la Tabla 3.6 y 8 y 9 de la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados obtenidos al emplear diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico comercial, operando con 10 mL de aceite de girasol, 30 minutos de reacción a 60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con el mismo volumen de HCl, 35%, que el de NaOMe empleado en cada reacción.

Nº	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Test (+/-)	Visc (cSt)	Conv (%)	Sel (%)	FAE ^a (%)	MG (%)	DG (%)	GLY ^b (%)
1	1.0	0.5	0.2	-	6.25	100	93.3	61.0	32.3	6.7	0.038
2	1.0	0.5	0.2	-	6.08	100	91.2	55.4	35.8	8.8	0.010
3	1.0	0.5	0.2	-	5.92	100	92.6	59.9	32.7	7.4	0.074
4	1.5	0.0	0.2	-	9.30	100	87.3	47.1	40.2	12.7	0.034
5	0.0	2.0	0.4	+	4.50	100	97.9	64.8	33.1	2.1	0.025
6	1.0	0.5	0.2	-	6.97	100	84.7	46.2	46.2	15.3	0.034
7	1.0	0.5	0.2	-	5.65	100	91.9	64.4	27.5	8.1	0.021
8	0.0	1.5	0.2	+	4.60	100	96.4	63.9	32.5	3.6	0.012
9	0.0	1.5	0.3	+	4.57	100	97.7	65.2	32.5	2.3	0.012
10	0.0	1.45	0.35	+	4.57	100	96.6	65.1	23.3	3.4	0.029
11	0.0	1.55	0.25	-	8.84	100	90.3	53.0	37.2	9.7	0.041
12	0.0	1.50	0.25	-	5.00	100	96.1	65.0	31.1	3.9	0.030
13	0.0	1.40	0.35	+	4.60	100	94.4	69.8	24.6	5.6	0.025

RESULTADOS

14	0.0	1.50	0.30	+	4.60	100	97.8	68.3	29.5	2.2	0.009
----	-----	------	------	---	------	-----	------	------	------	-----	-------

^a FAE = FAME +FAEE

^b Concentración de glicerina determinada en el residuo (< 1.0 mL) en todos los casos.

Por otra parte es interesante constatar que es importante la presencia de metanol, como puede comprobarse con los resultados de la reacción nº 4 de la Tabla 3.7, siendo también necesario una cantidad de NaMeO igual o superior a 0.2 mL, en un volumen total de reactivos entre 1.7 y 1.8 mL. Un tiempo de reacción de 30 minutos es suficiente.

Los resultados obtenidos con un aceite usado, Tabla 3.8 ponen de manifiesto que la acidez del aceite usado requiere el empleo de una mayor cantidad de NaMeO, pasando de los 2 mL que se requieren con el aceite de girasol refinado, acidez 0.2 º, a los 0.4-0.5 mL requeridos con el aceite usado, de acidez 0.8 º. Pero la ausencia de etanol lleva a la generación de una mayor cantidad de glicerina.

Tabla 3.8. Resultados obtenidos al emplear diferentes proporciones de metanol y metóxido sódico comercial, operando con 10 mL de aceite usado, de viscosidad 49.35 cSt y acidez 0.8º, 30 minutos de reacción a 60 ºC y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con el mismo volumen de HCl, 35%, que el de NaOMe empleado en cada reacción.

Nº	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Test (+/-)	Visc. (cSt)	Conv (%)	Sel. (%)	FAE ^a (%)	MG (%)	DG (%)	GLY ^b (%)
1	1.6	0.2	-	6.41	100	85.4	68.7	16.7	14.6	0.54
2	2	0.3	+	5.32	100	92.9	72.1	20.8	7.1	0.04
3	1.5	0.3	-	5.59	100	92.7	70.7	22.0	7.3	0.33
4	2	0.4	+	5.26	100	94.4	71.9	22.5	5.6	0.86
5	2	0.5	+	5.19	100	94.9	69.8	25.1	5.1	0.24
6	2	0.6	+	5.39	100	95.6	73.9	21.7	4.4	0.26

^a FAE = FAME +FAEE

^b La concentración de glicerina se ha determinado en el residuo.

De Acuerdo con los resultados obtenidos, operando en las diferentes condiciones experimentales y con diferentes materias primas, en general, viscosidades del orden de 5.0 cSt suponen conversiones del 100% y selectividades superiores al 95 %. Estos valores son los que permiten un test 3:27 (o test de Warnquist) positivo. En este sentido, se considera que la

RESULTADOS

presencia de más de un 5% de DG no pasa el test. Estos resultados matizan los criterios que actualmente se aplican respecto a la idoneidad del test de Warnquist. En este sentido, un positivo supone que el biocombustible puede contener cualquier cantidad de MG, ya que este compuesto es de hecho más soluble en el metanol, que los propios FAMES o FAEEs de referencia para el test. Por otra parte, el volumen relativo de materia grasa obtenido en el test, prácticamente se puede asociar a la cantidad de DGs presentes, ya que este compuesto, al igual que los TGs, es muy poco soluble en el metanol.

En conclusión el test de Warnquist puede considerarse una herramienta valiosa para controlar la calidad del biodiesel convencional y también del Ecodiesel, ya que aparecen “negativos” con valores de viscosidad iguales o superiores a 6.0 cSt, que se corresponden a concentraciones de DG \geq 8.0 %.

3.1.3.2. Influencia de las diferentes proporciones de alcoholes, NaOMe, y HCl en la proporción de biocombustibles obtenido respecto a los residuos generados.

Una vez establecidos las condiciones adecuadas para generar Ecodiesel, es importante avanzar en la optimización de las mezclas de reactivos para la generación de la mínima cantidad de residuos, pues a partir de los resultados obtenidos a escala de laboratorio, empleando 10 mL de aceite de girasol o aceite usado, son suficientes 1.5-1.0 mL de alcohol y 0.1-0.2 mL de NaOCH₃. En todos los casos se ha empleado un volumen de HCl igual a l volumen de metilato para la neutralización del medio alcalino.

Para optimizar estas proporciones se han realizado experiencias, operando en las condiciones experimentales de las Tablas 3.7 a 3.8, es decir, una hora de reacción y 60 °C, empleando 100 mL de aceite de girasol y diferentes proporciones de reactivos, que permitan Conversiones del 100%. Así mismo se han comprobado los resultados obtenidos empleando cantidades menores de HCl para conseguir la neutralización, ya que este reactivo también contribuye de forma importante a la generación de residuos, toda vez que contiene una importante proporción de agua. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.9.

Los resultados obtenidos en lo que respecta a rendimiento y selectividad son muy parecidos, ya que la conversión es 100% en todos los casos, y las selectividades oscilan en el intervalo 90 a 98%. Con viscosidades también en un estrecho intervalo de 4.0 a 5.5 cSt,

RESULTADOS

aproximadamente. Sin embargo, los contenidos de los productos de reacción son variables. Así, la reacción nº 6 proporciona 115 mL de biocombustibles y 10 mL de residuos, lo que supone un 8% del volumen total.

La reacción nº 19, proporciona similares resultados empleando un aceite usado, lo que exige emplear 4 mL de metilato sódico, en lugar de 3 mL. Por el contrario, la reacción nº 16, proporciona 100 mL de biocombustible, con 11 mL de residuos, un 9.9 % del total del producto de reacción. Tenemos por tanto una diferencia del 15 % del volumen de biocombustible, dependiendo de la proporción de reactivos, además con una calidad inferior, ya que en el primer caso la viscosidad es 5.03 cSt, mientras que en el segundo de 8.63 cSt.

Tabla 3.9. Resultados obtenidos al emplear diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de girasol, 1 hora de reacción a 60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con diferentes volúmenes HCl, 35%. En todos los casos la Conversión es del 100%, y la Selectividad (Sel. = FAE + MG, siendo FAE = FAME +FAEE).

Nº	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	HCl	Test (+/-)	Visc. (cSt)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	GLY ^a (%)	Biof. (mL)	Res (mL)	Res (%)
1	0	15	3	3	+	4.60	65.4	31.5	3.1	0.022	101	12	10.6
2	0	20	3	3	+	4.47	66.2	26.8	7.0	0.016	108	16	12.9
3	5	15	3	3	+	4.67	63.2	32.0	4.8	0.040	106	15	12.4
4	10	10	3	3	+	4.96	58.3	35.5	6.2	0.025	110	14	12.7
5	12	8	3	3	-	5.42	64.1	25.2	10.7	0.047	110	13	10.6
6	15	5	3	3	+	5.03	66.5	29.9	3.6	0.030	115	10	8.0
7	0	20	4	3	+	5.59	68.3	25.3	6.4	0.081	111	13	10.6
8	0	20	4	4	+	4.20	64.5	32.5	3.0	0.015	108	19	15.0
9	0	20	4	2	+	4.17	62.8	30.0	7.2	0.000	107	15	12.3
10	0	20	5	2.5	+	4.21	60.9	30.0	9.1	0.000	110	17	13.4
11	0	15	4	2	+	4.37	64.0	31.5	4.5	0.014	106	13	10.9
12	0	15	5	2	+	4.27	66.6	24.3	9.1	0.023	105	15	12.5
13	5	10	4	2	+	4.86	60.4	35.4	4.2	0.000	106	12	10.2
14 ^b	0	25	0.8	1	+	3.97	74.0	24.0	2.0	0.023	105	18	14.6
15 ^b	0	20	0.8	1	+	4.85	69.1	28.8	2.1	0.000	104	14	13.5
16 ^b	0	10	0.8	1	-	8.63	53.1	30.0	16.9	0.000	100	11	9.9

RESULTADOS

17	5	10	4	2	+	4.10	68.1	29.6	2.3	0.000	104	12	10.3
18 ^c	0	20	3	3	+	5.19	60.6	30.1	9.3	0.270	110	17	13.4
19 ^c	5	10	4	2	-	5.85	60.3	29.6	10.1	0.000	113	10	8.1
20 ^d	5	10	4	2	+	4.39	61.6	30.9	7.5	0.030	106	11	9.4
21 ^e	5	10	4	2	+	4.33	68.3	29.1	2.6	0.000	105	11	9.5

^a La concentración de glicerina se ha determinado en el residuo. ^b 0.8 g de NaOH /1.0 mL HCl.

^c Aceite usado, viscosidad 49.35 cSt.

^d Mezcla de aceite usado y girasol (20/80).

^e Mezcla de aceite usado y girasol (15/85).

En resumen, podemos concluir que para 100 mL de aceite de girasol la proporción más adecuada es la que contiene como reactivos una mezcla de 15 mL de EtOH, 5 mL de MeOH y 3 mL de metóxido sódico. La aplicación de un aceite usado parece que aconseja emplear un porcentaje superior al 25% de metóxido sódico.

En lo que respecta al comportamiento del test 3/27, también se comporta de la forma prevista, de forma negativa (presencia de materia grasa), en los casos excepcionales (reacciones nº 5, 16 y 19) con un contenido de DG > 10%. Los positivos, es decir, biocombustibles adecuados, presentan viscosidades en el intervalo 4-5.5 cSt y con selectividades > 90%.

A fin de obtener una mayor precisión en lo que respecta a la optimización de las condiciones que permiten una menor generación de residuos se ha operado en un reactor de 2 litros, termostatzado, con agitación continua de 300 rpm, empleando un agitador electrónico a varilla Heidolph RZR 2102 control. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.10

Tabla 3.10. Resultados obtenidos al emplear diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico, operando con 1500 mL de aceite de girasol, 1 hora de reacción a 60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con la mitad de volumen de HCl, 35%, que el de NaOMe empleado en cada reacción. En todos los casos la Conversión es del 100%. No se ha detectado glicerina en ninguna reacción.

Nº	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Visc. (cSt)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Biof. (mL)	Res (mL)	Res (%)
----	--------------	--------------	---------------	----------------	-------------	------------	-----------	-----------	---------------	-------------	------------

RESULTADOS

1	0.0	200	60	4.90	97.9	69.1	28.8	2.1	1510	193	11.3
2 ^a	0.0	200	60	8.68	83.1	53.1	20.0	16.9	1506	201	11.8
3	75	150	60	4.62	92.7	65.1	27.6	7.3	1650	165	9.1
4	75	150	60	4.50	96.3	72.7	23.6	3.7	1105	105	8.7
5	75	150	60	4.75	94.8	72.1	22.7	5.2	1107	105	8.7
6	75	150	60	4.43	96.0	65.3	30.7	4.0	1645	165	9.1
7	75	150	60	4.43	90.2	64.7	25.5	9.8	1647	170	9.4
8	75	150	60	4.46	96.3	60.2	36.1	4.0	1675	175	9.5
9	75	150	60	4.49	94.9	61.9	33.0	5.1	1663	173	9.4
10	75	150	60	4.93	87.9	59.1	28.8	12.1	1591	166	9.4
11	75	150	60	4.79	95.3	64.5	30.8	4.7	1583	170	9.7
12 ^a	75	150	60	5.28	95.9	66.1	29.8	4.1	1785	225	11.2
13 ^b	75	150	60	5.93	95.1	64.1	31.0	4.9	1643	250	13.2

^a Grasa animal.

^b Aceite usado, viscosidad 49.35 cSt.

Los resultados obtenidos afinan las conclusiones obtenidas en estudios a escala de laboratorio, en el sentido de aconsejar el empleo de una mezcla de alcoholes etanol/metanol 1/2, que a su vez están en la proporción 1/7, alcohol/aceite. La cantidad de metilato sódico, respecto al aceite es 1/25. En estas condiciones se puede obtener solo un 9% de residuos, respecto al biocombustible, Ecodiesel. Al emplear metanol solo, o al emplear grasa animal se genera un 11 % de residuos. Los aceites usados generan un 13 % de residuos.

3.1.3.3. Influencia de las diferentes proporciones de alcoholes, NaOMe, empleando ácido fosfórico como neutralizante, en la proporción de biocombustibles obtenidos respecto, a los residuos generados.

El empleo de ácido fosfórico como agente de neutralización se ha investigado empleando diferentes aceites y grasas, puros o en mezclas con aceite de girasol refinado. Los resultados se recogen en la Tabla 3.11. Tenemos que aplicando las condiciones óptimas de reactivos, aceite/etanol/metanol/metóxido sódico, que para 100 mL de aceite, se establecen 100/5/10/4, al emplear HCl para neutralizar el metilato se generan residuos en el intervalo 9-13% del volumen del biocombustible producido.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto una importante reducción en los residuos obtenidos, ya que estos oscilan en el intervalo 5-8 %. Es decir, se consigue reducir la proporción de residuos a la mitad, al neutralizar con ácido fosfórico. Esto se debe a que el ácido clorhídrico es una disolución acuosa con un 35% de ácido, con lo que además del ácido que neutraliza el catalizador alcalino, se introduce una cantidad extra de agua, que además de formar una fase insoluble en el biocombustibles, “arrastra” una proporción de metanol. Además el volumen necesario de ácido clorhídrico es mucho mayor que el de ácido fosfórico, ya que no sólo en el primer caso se trata de una disolución (al 35%) sino que también el equivalente ácido del HCl es 1, mientras que el del H_3PO_4 es 3. Así para la proporción optimizada: aceite/etanol/metanol/metóxido sódico, 100/5/10/4, se necesitan 2 mL de metilato sódico y solo 0.7 mL de ácido fosfórico.

De acuerdo con los resultados aquí mostrados, se puede plantear un proceso en el que prácticamente el 99.0% de los reactivos usados se conviertan tras su reacción en biocombustible (reacción N° 10), alcanzándose uno de los objetivos prioritarios de la Química Verde, de conseguir cero residuos y la máxima eficiencia en la transformación (eficiencia atómica 100%). En este caso el residuo lo forman las sales de Na_3PO_4 hidratadas, y el volumen de líquido está constituido por una mezcla de biocombustibles, principalmente MGs, FAMEs y FAEEs y alcoholes, prácticamente al 50%.

El único inconveniente estriba en que este biocombustible presenta una viscosidad elevada que no permite su uso en forma directa, en los actuales motores diesel sin modificar, pero ello no impide su empleo en mezclas con diesel convencional, que es lo que actualmente se recomienda.

Tabla 3.11 Resultados obtenidos al emplear diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico, operando con diversos aceites y mezclas, 1 hora de reacción a 60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con diferentes volúmenes de ácido H_3PO_4 , empleando 18 mL de ácido fosfórico por 100 mL de metóxido. En todos los casos la Conversión es del 100%. No se ha detectado glicerina en ninguna reacción.

Nº	Aceite (mL)	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Visc. (cSt)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Biof. (mL)	Res (mL)	Res (%)
1	100	10	5	4	6.11	89.5	67.1	22.4	10.5	111	8	6.7

RESULTADOS

2	100	10	5	4	4.20	95.6	62.3	33.2	4.4	113	6	5.0
3	500	50	25	25	8.50	82.4	58.3	24.0	17.6	113	6	5.0
4	1000	100	50	50	4.98	96.1	60.9	35.2	3.9	1080	120	10.0
5	2000	200	100	100	4.87	93.0	58.9	34.1	7.0	2100	240	10.3
6	2000	200	100	100	5.65	93.2	65.1	28.1	6.8	2160	160	6.9
7	2000	200	100	100	5.52	92.8	65.9	26.8	7.2	2185	180	7.6
8	1000	100	50	50	5.54	97.6	68.8	28.8	2.4	1055	100	8.7
9	500	50	25	25	8.23	86.3	57.6	28.7	13.7	570	30	5.0
10	100	5	5	1	15.8	53.3	37.8	15.5	46.7	109	1.2	1.1

* El aceite de girasol usado en las mezclas presenta una viscosidad de 34.5 cSt a 40 °C.

Nº 1- Oleina, sólida a temperatura ambiente, (funde a 35 °C) procedencia Tostaderos Sol de Alba, SA. Viscosidad 28.6 cSt.

Nº 2 - Mezcla de Oleina/girasol 1/3.

Nº 3 - Aceite usado, viscosidad 37.1 cSt, densidad 0.930 g/mL; humedad 1.71%

Nº 4 – Mezcla 1/1 aceite usado (c)/Girasol;

Nº 5 – Mezcla 1/1 aceite usado/Girasol;

Nº 6 – Mezcla 1/1 aceite usado/Girasol;

Nº 7 – Mezcla 1/1 aceite usado/Girasol;

Nº 8 –Aceite usado, viscosidad 42.0 cSt; densidad 0.924 g/mL; humedad 0.71%

Nº 9 –Aceite usado, viscosidad 43.9 cSt; densidad 0.918 g/mL; humedad 1.33%

Nº 10 – Aceite de Girasol de uso alimentario puro.

3.1.3.4. Influencia de la temperatura y tiempos de reacción.

La temperatura es un parámetro característico por su influencia en la cinética de las reacciones químicas. El tiempo de reacción es esencial en un proceso selectivo consecutivo. Para determinar la influencia de estos parámetros en el proceso de alcoholisis selectiva, se establecen una serie de reacciones controlando los resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción y a diferentes temperaturas. Para ello, se ha operado con 100 mL de aceite de girasol (viscosidad 34.5 cSt), 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico a temperaturas en el intervalo 20-60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄.

RESULTADOS

Se han seleccionado las concentraciones de reactivos más pequeñas de las empleadas en la Tabla 3.11, tanto en alcoholes como en metóxido sódico a fin de optimizar el proceso que permitiría la máxima economía, a pesar de conseguir biocombustibles que requiriesen su uso en mezclas con diesel convencional. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.12. Aquí podemos comprobar que se generan unos parámetros muy similares, con Conversiones del 100% en todos los casos, y elevadas selectividades. La última toma de muestra se recoge a los sesenta minutos, donde se calcula la viscosidad, y también se consignan los volúmenes de residuos generados en los diferentes procesos.

De acuerdo con estos resultados podemos concluir que al elevar la temperatura de reacción de 20 a 60 °C, prácticamente no se consigue una variación apreciable en la actividad catalítica. Los tiempos de reacción a partir de 10 minutos, no parecen manifestar efecto alguno por tiempos de reacción más prolongados. De hecho, parece que la viscosidad se incrementa ligeramente con la temperatura de reacción.

Es decir, ninguno de los parámetros considerados, tiempos de reacción de 5 a 60 minutos y temperaturas en el intervalo 25-60 °C parecen afectar de forma apreciable los resultados de un proceso estrechamente controlado por unas proporciones adecuadas de alcohol/metilato sódico, siempre que se opere a una agitación suficiente para permitir la homogenización de los componentes del proceso, que son completamente insolubles entre sí. La sustitución de parte del metanol por etanol, permite la generación de un menor volumen de residuos, cooperando también a la selectividad del proceso.

Operando con las mezclas aceite/etanol/metanol/metóxido sódico 100/5/5/1, se puede estimar que se consigue un ahorro notable de reactivos, a costa de obtener un biocombustible que no puede emplearse puro, por no presentar una viscosidad adecuada (≤ 5 cSt).

Tabla 3.12. Resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción y a diferentes temperaturas, operando con 100 mL de aceite de girasol (viscosidad 34.5cSt), 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico temperaturas en el intervalo 20-60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄. La Conversión siempre es 100% y los residuos no contienen glicerina, lo forman 53.8 % de biofuel y 46.2 de alcoholes. La selectividad, Sel. = FAE + MG, siendo FAE = FAME +FAEE.

RESULTADOS

Temp. (°C)	Tiempo (min)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Res. (mL)
20	5	42.5	28.1	14.4	57.5		
20	10	68.1	55.9	12.2	31.9		
20	15	77.8	61.3	16.5	22.2		
20	30	80.7	61.3	19.4	19.3		
20	45	72.4	61.1	11.3	27.6		
20	60	85.6	71.6	14.0	14.4	13.15	2.9
30	5	74.4	63.5	11.0	25.6		
30	10	60.2	49.5	10.7	39.8		
30	15	72.4	62.0	10.4	27.6		
30	30	71.2	60.7	10.5	28.8		
30	45	72.0	60.6	11.4	28.0		
30	60	69.3	59.3	10.0	30.7	14.56	1.8
40	5	76.3	63.0	13.3	23.7		
40	10	67.7	57.2	10.5	32.3		
40	15	64.8	54.8	10.0	35.2		
40	30	58.5	48.8	9.8	41.5		
40	45	58.1	49.1	9.0	41.9		
40	60	62.5	52.1	10.4	37.5	15.41	1.6
50	5	46.0	18.0	28.0	54.0		
50	10	49.2	34.6	14.6	50.8		
50	15	57.3	44.8	12.5	42.7		
50	30	57.7	48.5	9.2	42.3		
50	45	58.5	42.9	15.6	41.5		
50	60	54.0	42.8	11.2	46.0	16.40	3.0
60	5	28.0	17.1	10.9	72.0		
60	10	55.6	43.1	12.5	44.4		
60	15	58.6	48.1	10.5	41.4		
60	30	51.7	33.3	18.4	48.3		
60	45	58.2	41.4	16.8	41.8		
60	60	57.8	39.5	18.3	42.2	16.34	1.0

Sin embargo, en la actualidad los biocombustibles se emplean en mezclas de diferentes porcentajes con diesel convencional. Los resultados obtenidos en las mezclas de los biocombustibles sintetizados, a las diferentes temperaturas se recogen en la Tabla 3.13. En ellas se recogen las muestras que se obtienen añadiendo cantidades crecientes de biocombustibles a 9.7 mL de biodiesel convencional, después de la determinación de los valores de viscosidad. Las mezclas con diferentes porcentajes de biocombustibles en diesel se expresan en la forma convencional como B10, B20, etc.

RESULTADOS

Tabla 3.13. Viscosidad de los productos obtenidos mediante la mezcla de los biocombustibles obtenidos por transesterificación del aceite de girasol a diferentes temperaturas, según se recogen en la Tabla 3.12, con petrodiesel de viscosidad 3.15 cSt, obtenidas al poner cantidades crecientes de biocombustibles a 9.7 mL de diesel.

Mezcla	Vol. Biod. (mL)	Mezcla (%)	20 °C (cSt)	30 °C. (cSt)	40 °C (cSt)	50 °C. (cSt)	60 °C (cSt)
B0	0.0	0.0	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
B5	0.51	5.0	3.32	3.32	3.78	3.41	3.55
B10	0.57	10.0	3.61	3.71	3.98	3.72	3.84
B15	0.64	15.0	3.88	4.04	4.47	4.14	4.05
B20	0.68	20.0	4.17	4.40	6.04	4.56	4.24
B25	0.80	25.0	4.44	4.49	6.08	5.06	4.54
B30	0.95	30.0	4.99	5.52	6.50	5.54	5.06
B100	puro	100.0	13.15	14.56	15.41	16.40	16.34

Tenemos por tanto que, mediante transformaciones selectivas en unas condiciones muy suaves (y económicas), que mantienen un nivel de DG en el intervalo 30-50 %, se consigue rebajar la viscosidad a unos 15.0 cSt, prácticamente el 50% del valor de viscosidad del aceite de partida, incorporando la totalidad de los reactivos al biocombustible, y por tanto generando una mínima cantidad de residuos. Ello no impide que con mezclas B5-B30 se puedan usar en los motores diesel convencionales, contribuyendo así al nivel de reemplazo de combustibles fósiles actualmente recomendado por la UE.

Similares resultados se obtienen operando con aceites reciclados. Así operando con idénticas condiciones experimentales que las aplicadas en la Tabla 3.12, pero empleando un aceite usado de viscosidad 54.99 cSt, y un 30% más de metóxido sódico. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.14, donde se registran las composiciones de los productos obtenidos, a diferentes tiempos de reacción, operando a diferentes temperaturas

RESULTADOS

Tabla 3.14. Resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción y a diferentes temperaturas, operando con 100 mL de aceite usado (viscosidad viscosidad 54.99 cSt), 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.5 mL de metóxido sódico a 300 rpm y temperaturas en el intervalo 20-60 °C. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄. La Conversión siempre es 100% y los residuos no contienen glicerina, lo forman 53.8 % de biofuel y 46.2 de alcoholes.

Temp. (°C)	Tiempo (min)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Res. (mL)
20	5	81.4	29.6	51.8	18.6		
20	10	39.5	29.0	10.5	60.5		
20	15	35.2	26.9	8.3	64.8		
20	30	39.5	24.9	14.6	60.5		
20	45	40.1	33.1	7.0	59.9		
20	60	55.7	39.6	16.1	44.3	17.81	0.4
30	5	37.9	25.6	12.3	62.1		
30	10	25.0	17.4	7.6	75.0		
30	15	52.5	34.6	17.9	47.5		
30	30	54.5	41.4	13.1	45.5		
30	45	60.8	48.1	12.7	39.2		
30	60	67.3	55.3	12.0	32.7	14.88	0.3
40	5	48.3	33.5	14.8	51.7		
40	10	58.1	33.2	24.9	41.9		
40	15	62.3	35.3	27.0	37.7		
40	30	76.7	52.7	24.0	23.3		
40	45	82.0	57.9	24.1	18.0		
40	60	80.1	58.8	27.2	19.9	15.18	0.5
50	5	59.8	44.4	15.4	40.2		
50	10	57.6	41.5	16.1	42.4		
50	15	52.2	35.1	17.1	47.8		
50	30	67.0	52.5	14.5	33.0		
50	45	65.6	49.2	16.4	34.4		
50	60	65.9	49.7	16.2	34.8	15.64	0.4
60	5	54.9	40.5	14.4	45.1		
60	10	53.5	34.6	18.9	46.5		
60	15	66.2	49.6	16.6	33.8		
60	30	65.9	49.0	16.9	34.1		
60	45	56.0	37.6	18.4	44.0		
60	60	67.6	51.0	16.6	32.4	17.26	0.3

RESULTADOS

Los resultados obtenidos son muy similares a los descritos en la Tabla 3.12, empleando aceite de girasol, con viscosidades muy similares, y quizá la diferencia más notable se encuentre en que los volúmenes de residuos son aún menores, prácticamente la tercera parte. Igualmente, las mezclas con diesel convencional producen descensos adecuados para su empleo en motores diesel convencionales, como recoge la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Viscosidad de los productos obtenidos mediante la mezcla de los biocombustibles obtenidos por transesterificación del aceite usado a diferentes temperaturas, según se recogen en la Tabla 3.14, con petrodiesel de viscosidad 3.15 cSt, obtenidas al poner cantidades crecientes de biocombustibles a 9.7 mL de diesel.

Mezcla	Vol. Biod. (mL)	Mezcla (%)	20 °C (cSt)	30 °C (cSt)	40 °C (cSt)	50 °C (cSt)	60 °C (cSt)
B0	0.0	0.0	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
B5	0.51	5.0	3.24	3.28	3.24	3.53	3.44
B10	0.57	10.0	3.61	3.65	3.48	3.73	3.69
B15	0.64	15.0	3.93	4.30	3.81	3.94	4.06
B20	0.68	20.0	4.30	4.67	4.13	4.46	4.42
B25	0.80	25.0	4.70	4.86	4.54	4.66	5.03
B30	0.95	30.0	5.19	5.39	4.99	5.15	5.83
B100	puro	100.0	17.81	14.88	15.18	15.64	17.26

Tenemos que las transformaciones selectivas obtenidas en los aceites usados, empleando unas condiciones experimentales muy suaves, con bajas concentraciones de reactivos, lo que las hace muy ventajosas desde el punto de vista económico, mantienen un nivel de DG en el intervalo 30-50 %, que consigue rebajar la viscosidad a solo a unos 15.0 cSt, igual prácticamente que cuando se opera con aceite de girasol, a pesar de partir de unos niveles de viscosidad más elevados en los aceites usados (54.99 cSt), incorporando la totalidad de los reactivos al biocombustibles. Por ello, las mezclas B5-B30 se puedan usar en los motores diesel convencionales.

Entonces, empleando condiciones muy suaves de temperatura y tiempos muy pequeños de reacción, 5-10 minutos, permiten obtener resultados relacionados básicamente

RESULTADOS

con las proporciones de reactivos, siempre que la agitación se mantenga por encima de las 300 rpm. Esto supone que con unas instalaciones muy simples (y por tanto económicas) empleando condiciones simples de temperatura (condiciones ambientales 20-30 °C) y bajas concentraciones de reactivos, podremos obtener biocombustibles de segunda generación a un costo realmente bajo.

3.1.3.5. Influencia de las diferentes proporciones de alcoholes, NaOMe, empleando ácido fosfórico como neutralizante, operando en condiciones extremadamente suaves de temperatura y tiempos de reacción.

Dado que resultados anteriores han puesto de manifiesto que las reacciones a 60 y 30 minutos dan resultados prácticamente coincidentes, y que las temperaturas en el intervalo 20 a 60 °C, producen muy poca influencia en el biocombustibles obtenido (la viscosidad en dicho intervalo se reduce en solo 8%), se han realizado una serie de experimentos operando a temperatura ambiente, 25 °C, y tiempos de reacción mínimos, solo 5 minutos, a fin de determinar la calidad del Ecodiesel obtenido, en función del parámetro más importante, como es la proporción relativa de reactantes. Poder obtener un biocombustible adecuado, operando en condiciones tan suaves tiene una repercusión económica importante, ya que se conseguiría un importante ahorro en tanto tiempo como en energía, al pasar de temperaturas de reacción de 60 °C a temperatura ambiente (25 °C), lo que supondría no sólo un ahorro en las condiciones de reacción, sino en la simplicidad de la planta de procesado. Tiempos de reacción de 5 minutos suponen un aumento notable en la capacidad de operación de la planta. Los resultados obtenidos con aceite de girasol y un aceite usado se recogen en las Tablas 3.16 y 3.17, respectivamente.

Tabla 3.16. Resultados obtenidos al emplear 500 mL de aceite de girasol (66.7% TG, 22.0 % DG y 11.3% de MG, con una viscosidad de 34.5cSt a 40 °C) y diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico, operando con tiempos de reacción de 5 minutos de reacción a 25 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con diferentes volúmenes H₃PO₄ relativos al metóxido empleado (1.8 de fosfórico por 10 de metóxido). En todos los casos la conversión es 100% y no se detecta glicerina en el biocombustibles.

Nº	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Visc. (cSt)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Biof. (mL)	Res. (mL)	Res (%)
----	--------------	--------------	---------------	----------------	-------------	------------	-----------	-----------	---------------	--------------	------------

RESULTADOS

1	25	35	10	6.60	89.1	64.5	24.6	10.9	527	43	7.5
2	25	25	10	10.95	86.9	67.6	19.3	13.1	530	10	1.9
3	20	20	7	13.18	80.7	64.3	15.4	19.3	535	5.8	1.1
4	30	30	5	9.43	77.1	63.4	13.7	22.9	535	30	5.3
5	25	25	5	13.15	80.0	64.9	15.1	20.0	540	8	1.5
6	30	25	5	11.77	77.8	58.5	19.3	22.2	525	20	3.7

Los resultados ponen de manifiesto que en condiciones tan suaves como las estudiadas pueden conseguirse conversiones y selectividades suficientemente elevadas como para producir unas mezclas que permitirían su uso en algunos casos puros, o en todo caso, en mezclas con diesel convencional. Así, en la Tabla 3.18 se puede comprobar cómo los biocombustibles obtenidos con viscosidades elevadas para su uso en forma pura (B100), pasan a valores de viscosidad adecuadas en la forma de B20, es decir, mezclados al 20% con diesel convencional.

Hay que considerar que la forma en que en la actualidad se plantea la utilización de los biocombustibles es precisamente en mezclas, B20 en 2020, y B30 en 2030, respectivamente. Si esto es así, parece lo más adecuado sintetizar los biocombustibles en la forma más económica posible, para permitir su empleo en las mezclas B20, que encarecer de forma innecesaria dicha síntesis, que permitiría su uso en forma B100, para en la práctica usarlo en mezclas.

Tabla 3.17. Resultados obtenidos al emplear 500 mL de aceite usado de viscosidad de 61.0 cSt y diferentes proporciones de etanol, metanol y metóxido sódico, operando con tiempos de reacción de 5 minutos de reacción a 25 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con diferentes volúmenes H₃PO₄ relativos al metóxido empleado (1.8 de fosfórico por 10 de metóxido). En todos los casos la conversión es 100%.

Nº	EtOH (mL)	MeOH (mL)	NaOMe (mL)	Visc. (cSt)	Select. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	GLY (%)	Biof. (mL)	Res. (mL)	Res. (%)
1	0	120	20	4.53	89.7	60.8	28.9	10.3	0.026	510	80	13.6
2	25	50	20	4.16	92.9	64.0	28.9	7.1	0.016	550	40	6.8
3	25	35	10	13.67	91.3	68.1	23.2	8.7	0.017	560	20	3.4
4	25	25	10	16.53	69.9	55.5	14.4	30.1	0.017	548	8	1.4
5	20	20	7	24.46	79.6	66.2	13.4	20.4	0.025	520	4	0.8

RESULTADOS

6	30	30	5	18.57	69.7	59.0	20.7	20.3	0.009	545	8	1.4
7	25	25	7.5	15.80	75.7	60.5	25.2	14.3	0.084	549	5	0.9
8	25	25	7.5	16.30	80.2	65.1	15.1	19.8	0.080	548	5	0.9

De acuerdo con los resultados obtenidos una mezcla 500/20/20/7, de aceite/etanol/metanol/metilato sódico, permitiría con el mínimo volumen de reactivos, generar un volumen de biocombustibles correspondiente a la suma de los reactivos y aceite, con pérdida de sólo 1% del volumen empleado. Este biocombustible podría emplearse en forma de B20, cumpliendo todos los requisitos exigibles a estas mezclas por la normativa actualmente vigente, para su empleo en motores diesel convencionales, sin necesidad de modificación.

Tabla 3.18. Valores de viscosidad de los biocombustibles obtenidos en condiciones muy suaves de reacción a partir de aceite de girasol y aceite usado, recogidos en las Tablas 3.13 y 3.14, y los correspondiente valores de sus mezclas B20.

Nº	Biocombustible Girasol (cSt)	Biocombustible Girasol-B20 (cSt)	Biocombustible Aceite usado (cSt)	Biocombustible Aceite. Usado-B20 (cSt)
1	6.60	3.75	4.53	4.06
2	10.95	4.04	4.16	3.88
3	13.18	4.24	13.67	4.47
4	9.43	4.08	16.53	4.24
5	13.15	4.24	24.46	5.06
6	11.77	4.11	18.57	4.73
7	--	--	15.80	4.30
8	--	--	16.30	4.50

La presencia de Etanol como co-reactivo o disolvente del metanol, opera muy positivamente porque mejora la viscosidad, al quedar parte en el biocombustible, produciendo una disminución efectiva del volumen de residuos. Esto se consigue siempre que el volumen de EtOH \geq MeOH. En estas condiciones se favorece también la presencia de DG y MG, que integran la glicerina, reduciendo la viscosidad de forma suficiente. El empleo de aceites usados genera mínimas cantidades de glicerina. Esto se evita empleando aceite de girasol refinado.

RESULTADOS

Así, las disoluciones de EtOH = MeOH comprendidas en el rango 20 a 30 mL, con MeONa en el rango 5 a 10 mL producen biocombustibles al reaccionar con 500 mL de aceites, a temperatura ambiente y en tiempos de reacción muy cortos, 5 minutos. Estos biocombustibles presentan viscosidades en el rango 15 a 25 cSt, que como mezclas B20 alcanzan valores que oscilan entre 4.2 y 5.0 cSt. Las proporciones óptimas para el aceite de Girasol: serían 100/4/4/1.4 o 100/5/5/1; y si se trata de un aceite Usado: 100/4/4/1.4 o 100/5/5/1.5.

En general, podemos concluir que operando con una velocidad de agitación superior a 300 rpm (que permite el contacto necesario entre el aceite y el alcohol, insolubles entre sí) el tiempo de reacción y la temperatura se manifiestan como parámetros irrelevantes en la síntesis del Ecodiesel. En las condiciones menos enérgicas de temperatura y tiempo de reacción es posible obtener Ecodiesel de calidad óptima, viscosidades del orden de 4.0 cSt, pero para ello hay que emplear concentraciones de catalizador y alcoholes más elevadas, lo que supone un mayor costo y la producción de mayores cantidades de residuos. O por el contrario, operando con mínimas cantidades de catalizador y alcoholes, generar un Ecodiesel que si bien no puede emplearse como B100, si puede emplearse como B20 con total seguridad. Este biocombustible de menor costo, prácticamente no genera residuo alguno ($\leq 1\%$), donde se recogen las sales de Na_3PO_4 , producidas en la neutralización.

3.1.3.6. Evaluación de diferentes aceites obtenidos de diferentes semillas, comestibles y no comestibles, como materias prima para la obtención de Ecodiesel.

De acuerdo con los resultados previamente obtenidos, es posible obtener biocombustibles que integran la glicerina en forma de monoglicéridos (o diglicéridos), es decir, obtención de Ecodiesel, operando en condiciones de temperatura ambiente y tiempos reducidos de reacción, habiéndose comprobado en el epígrafes anteriores, (3.1.3.4 y 3.1.3.5) que para 100 mL de aceite, las mezclas de etanol/metanol/metóxido sódico, 5/5/1 permiten unas condiciones experimentales óptimas porque generan una mínima concentración de residuos, y una viscosidad adecuada, unos 15.0 cSt, para permitir su uso en mezclas hasta B30.

Para su aplicación a escala comercial es importante avanzar en la optimización de estos parámetros, cuando se aplican con los aceites obtenidos de diferentes semillas y de diversos orígenes. Estos resultados, para su mejor evaluación se compararán con los

RESULTADOS

resultados obtenidos al obtener el biodiesel convencional de las correspondientes semillas. En la Tabla 3.19 se recogen los resultados obtenidos operando en condiciones para la obtención de biodiesel convencional de las diferentes materias primas estudiadas.

En las Tablas 3.20 a 3.23 se recogen los resultados obtenidos con las diferentes materias primas, operando en condiciones óptimas para obtener Ecodiesel, es decir, operando a diferentes tiempos de reacción, a 30 °C, y a 300 rpm, con proporciones óptimas de alcoholes y NaOMe, respecto al aceite estudiado (en mL: 100/5/5/1, aceite/etanol/metanol/metóxido sódico), con 0.1 mL de ácido fosfórico como agente de neutralización, que evita mejor los residuos que el HCl.

Tabla 3.19. Resultados obtenidos al emplear 100 mL de aceites de diferentes semillas, 20 mL de metanol y 4 mL de metóxido sódico operando con tiempos de reacción de 60 minutos de reacción a 60 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 3 mL de HCl. En todos los casos la conversión es 100%.

Aceite	Visc. Aceite (cSt)	Sel. (%)	FAME (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. Biod. (cSt)	Biod. (mL)	Res. ^a (mL)
Girasol	37.37	91.9	85.3	6.6	8.1	4.34	108	13.5
Soja	35.99	89.8	81.8	8.0	10.2	3.91	109	11.0
Colza	32.47	100	91.0	9.0	0.0	3.65	106	16.0
Ricino	227.0	100	90.0	10.0	0.0	11.37	109	13.0

^aEn los residuos se obtienen 2-4 g de glicerina, 3.5- 6.5 g de MG y el resto Metanol.

Tabla 3.20. Resultados obtenidos al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Girasol (viscosidad de 37.37 cSt), diferentes tiempos de reacción a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄.

Tiempo (min)	Conv. (%)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	Visc. (cSt)	Res. (mL)
15	86.7	38.9	32.4	6.5	47.8	13.3	12.09	0.8
30	58.9	23.2	19.6	3.6	35.7	41.1	11.36	0.4
45	100	84.3	70.8	13.5	15.7	0.0	12.41	1.2
60	100	66.6	54.4	12.2	33.4	0.0	11.20	1.1

RESULTADOS

Tabla 3.21. Resultados obtenidos al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Soja (viscosidad de 35.99 cSt), diferentes tiempos de reacción a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄.

Tiempo (min)	Conv (%)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	Visc. (cSt)	Res. (mL)
15	77.8	69.1	59.0	10.1	8.7	22.2	14.49	2.0
30	100	69.1	52.1	17.0	30.9	0.0	13.57	5.0
45	100	76.5	64.3	12.2	23.5	0.0	12.81	2.2
60	100	69.5	53.1	16.4	30.5	0.0	13.54	1.5

Tabla 3.22. Resultados obtenidos al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Colza (viscosidad de 30.0 cSt), diferentes tiempos de reacción a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄.

Tiempo (min)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Res. (mL)
15	86.6	72.3	14.3	13.4	11.24	0.8
30	78.6	78.6	0.0	21.4	12.46	1.0
45	99.4	82.9	16.5	0.6	11.81	1.3
60	100	74.5	25.5	0.0	11.65	1.0

Tabla 3.23. Resultados obtenidos al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Ricino (viscosidad de 227.0 cSt), diferentes tiempos de reacción a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄.

Tiempo (min)	Conv (%)	Select. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	Visc. (cSt)	Res. (mL)
15	73.3	52.0	40.9	11.1	21.3	26.7	64.36	5.0
30	67.3	44.0	34.1	9.9	23.3	32.7	93.02	6.0

RESULTADOS

45	71.1	42.7	30.4	12.3	28.4	28.9	105.96	3.0
60	78.0	50.8	40.3	10.5	27.2	22.0	75.68	7.5

Ya se ha indicado que el propósito de obtener estos biocombustibles similares al Ecodiesel es su empleo en forma de mezclas, de diferentes porcentajes con diesel convencional. Los resultados obtenidos en las mezclas de biocombustibles sintetizados a partir de aceite de Girasol, recogidos en la Tabla 3.13 ponen de manifiesto que una viscosidad del orden de 15.0 cSt puede bajar su viscosidad a unos 5 cSt en mezclas B20. En la Tabla 3.24 se recoge el comportamiento del Ecodiesel producido con aceite de Soja, según se indica en la Tabla 3.21, tras su mezcla con diesel convencional. En ellas se recogen las muestras que se obtienen añadiendo cantidades crecientes de biocombustibles a 9.7 mL de biodiesel convencional, después de la determinación de los valores de viscosidad. Las mezclas con diferentes porcentajes de biocombustibles en diesel se expresan en la forma convencional como B10, B20, etc. Los biocombustibles evaluados se corresponden con los obtenidos tras diferentes tiempos de reacción.

Tabla 3.24. Viscosidad de los productos obtenidos mediante la mezcla de los biocombustibles obtenidos por transesterificación del aceite de Soja a diferentes tiempos de reacción, según se recogen en la Tabla 3.21, con petrodiesel de viscosidad 3.15 cSt, obtenidas al poner cantidades crecientes de biocombustibles a 9.7 mL de diesel.

Mezcla	Vol. Bio. (mL)	Mezcla (%)	15 min. (cSt)	30 min. (cSt)	45 min. (cSt)	60 min. (cSt)
B0	0.0	0.0	3.15	3.15	3.15	3.15
B5	0.51	5.0	3.36	3.49	3.61	3.57
B10	0.57	10.0	3.65	3.73	3.73	3.81
B15	0.64	15.0	4.02	4.06	4.26	4.58
B20	0.68	20.0	4.38	4.34	5.39	4.43
B25	0.80	25.0	4.86	4.78	6.61	6.85
B30	0.95	30.0	5.35	6.69	7.96	7.92
B100	puro	100.0	14.49	13.57	12.81	13.54

Tenemos que el aceite de Soja es una materia prima similar al aceite de Girasol, y al aceite de Colza. No obstante, el aceite de Ricino presenta unos valores de viscosidad

RESULTADOS

especialmente elevados. Por ello, es importante establecer que porcentajes de mezcla podrían usarse en este caso. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.25. En este caso B15 es el máximo nivel de mezcla que se puede conseguir, operando con Ecodiesel obtenido en las condiciones aquí indicadas para generar las mínimas concentraciones de residuos.

Tabla 3.25. Viscosidad de los productos obtenidos mediante la mezcla de los biocombustibles obtenidos por transesterificación del aceite de Ricino a diferentes tiempos de reacción, según se recogen en la Tabla 3.23, con petrodiesel de viscosidad 3.15 cSt, obtenidas al poner cantidades crecientes de biocombustibles a 9.7 mL de diesel.

Mezcla	Vol. Biod. (mL)	Mezcla (%)	15 min. (cSt)	30 min. (cSt)	45 min. (cSt)	60 min. (cSt)
B0	0.0	0.0	3.15	3.15	3.15	3.15
B5	0.51	5.0	3.48	3.73	3.89	3.70
B10	0.57	10.0	4.02	4.14	4.06	4.26
B15	0.64	15.0	4.74	4.95	4.83	4.83
B20	0.68	20.0	8.31	6.16	6.73	7.26
B100	puro	100.0	64.36	93.02	105.96	75.68

3.1.3.7. Aplicación de reacciones sucesivas, operando en condiciones extremadamente suaves, que evitan la generación de residuos, para obtener biocombustibles de mayor calidad y menor viscosidad.

Las condiciones experimentales optimizadas en los anteriores epígrafes consiguen minimizar y prácticamente evitar la generación de residuos, pero con la contrapartida de obtener valores de viscosidad elevados que impiden su uso en forma pura, aunque permiten su uso en todos los casos como B20, a excepción del aceite de Ricino, que sólo permite su uso como B15.

Al operar en condiciones estándar a tiempos de reacción de 30 minutos, operando a 30 °C, con proporciones óptimas de alcoholes y NaOMe, respecto al aceite de girasol (en mL: 100/5/5/1) a 300 rpm, con 0.1 mL de ácido fosfórico como agente de neutralización, en la composición del biocombustible obtenido se obtienen valores comprendidos entre 13 y 16 cSt.

RESULTADOS

Pueden obtenerse valores inferiores mediante reacciones sucesivas, como se puede comprobar en la Tabla 25. Así, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.26, podemos comprobar que el aceite de Colza también puede mejorar los valores de viscosidad tras reacciones sucesivas.

Tabla 3.25. Resultados obtenidos en reacciones sucesivas al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Girasol, (Viscosidad 37.37 cSt) tiempos de reacción 30' a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄. En todos los casos la conversión es 100%, no se obtiene glicerina en ningún caso.

Reac. (Nº)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Bioconb. (mL)	Residuos (mL)
1	55.4	51.2	4.2	44.6	11.16	108	1.0
2	78.3	63.3	15.0	21.7	5.28	117	1.9
3	91.2	76.4	14.8	8.8	4.38	122	5.9

Tenemos que en conjunto, tras tres reacciones sucesivas se consigue un biocombustible que permite su empleo como B100, dada su viscosidad 4,38 cSt. Aunque se generan 122 mL de Ecodiesel, presenta una pérdida de 8.8 mL de reactivos. Esto supone la pérdida de un volumen correspondiente al 6.7% del volumen de biocombustible obtenido.

Realmente bastarían dos reacciones, pues 5.28 cSt permite su empleo prácticamente puro, o en mezclas a cualquier porcentaje. Esto sucede también con el aceite de Colza, que de acuerdo con la Tabla 3.26 con la segunda reacción alcanza una viscosidad de 4.63 cSt. En este caso el biocombustible obtenido a partir de aceite de Colza retiene un menor volumen de alcoholes que el obtenido a partir de Girasol, ya que en este caso se obtienen 115 mL de biocombustibles, frente a los 122 mL con el biocombustible con aceite de Girasol, pero en efecto bastaría sólo un segundo tratamiento para obtener una viscosidad de 4.63 cSt.

RESULTADOS

Tabla 3.26. Resultados obtenidos en reacciones sucesivas al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Colza, (Viscosidad 32.47 cSt) tiempos de reacción 30' a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄. En todos los casos la conversión es 100%, no se obtiene glicerina en ningún caso.

Reac. (Nº)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Biocomb (mL)	Residuos (mL)
1	87.9	64.1	23..8	12.1	10.02	109	2.0
2	98.9	94.7	94.7	1.10	4.63	114	5.0
3	99.2	72.5	26.7	0.80	3.25	115	10.4

En el caso del aceite de Ricino, de acuerdo con la Tabla 3.23, las viscosidades obtenidas en una sola reacción en las condiciones suaves establecidas, oscilan entre 64 y 106 cSt. Ello supone que es ventajoso proceder a la realización de varias reacciones sucesivas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27. Resultados obtenidos en reacciones sucesivas al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de Ricino, (Viscosidad 227.0 cSt) tiempos de reacción 30 min a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄. En todos los casos la conversión es 100%, no se obtiene glicerina en ningún caso.

Reac. (Nº)	Conv (%)	Select. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	Visc. (cSt)	Biocomb. (mL)	Res. (mL)
1	65.3	41.0	31.2	9.8	24.3	34.7	93.02	108.0	2.0
2	67.9	51.1	39.0	12.1	16.8	32.1	34.49	120.0	0.8
3	87.3	77.3	54.9	22.4	10.0	12.7	9.25	113.4	16.6

En efecto, tras tres reacciones sucesivas se obtienen 113.4 mL de Ecodiesel con una viscosidad de 9.25 cSt, que al mezclar con diesel convencional puede conseguir una viscosidad de 5.84 cSt en una mezcla B30, aunque ello supone la generación de 19.4 mL de residuos (Tabla 3.28). Estos residuos contienen alcoholes y biocombustibles, fundamentalmente MGs, en una proporción 40-50 %.

RESULTADOS

Tabla 3.28. Viscosidad de los productos obtenidos mediante la mezcla del biocombustible obtenido por tres reacciones sucesivas de transesterificación durante 30 min del aceite de Ricino a 30 °C en condiciones estándar, con viscosidad 9.25 cSt (Tabla 3.27), con diesel convencional de viscosidad 3.15 cSt, obtenidas al poner cantidades crecientes de aceite de ricino a 9.7 mL de diesel.

Mezcla	Vol. Biodiesel (mL)	Mezcla (%)	Viscosidad (cSt)
B0	0.00	0.0	3.15
B5	0.51	5.0	3.08
B10	0.57	10.0	3.24
B15	0.64	15.0	3.49
B20	0.68	20.0	3.81
B25	0.80	25.0	4.70
B30	0.95	30.0	5.84

Los aceites reciclados también son susceptibles de experimentar una importante reducción en sus valores de viscosidad al realizarse reacciones sucesivas, en condiciones suaves, como puede observarse en la Tabla 3.29. La eliminación de 15.6 mL de residuos permite obtener 116.0 mL de Ecodiesel de una excelente viscosidad, 3.28 cSt. Esta baja viscosidad se debe en parte a la presencia de un 15% de alcoholes en su composición, además de su elevada viscosidad.

Tabla 3.29. Resultados obtenidos en reacciones sucesivas al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.5 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de reciclado, (Viscosidad 40.2 cSt) tiempos de reacción 30 min a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.15 mL de H₃PO₄. En todos los casos la conversión es 100%, no se obtiene glicerina en ningún caso.

Reac. (Nº)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Biocomb. (mL)	Residuos (mL)
1	69.9	55.5	14.4	30.1	16.53	108.0	1.6
2	87.4	46.4	11.0	12.6	5.12	110.5	8.0

RESULTADOS

3	97.6	71.5	26.1	2.4	3.28	116.0	6.0
---	------	------	------	-----	------	-------	-----

3.2. Decoloración, Purificación y Limpieza de Aceites Reciclados.

Por lo general, para la obtención de la materia prima que aporta los triglicéridos, para su transformación en monoésteres de los ácidos grasos, útiles como sustitutivos de los hidrocarburos de origen fósil que componen el combustible diesel, convencional, es necesario proceder a un tratamiento previo de los materiales que se emplean como materia prima. La optimización de este paso previo puede suponer que una determinada materia prima sea rentable, o no, para el proceso de obtención del biocombustibles, en este caso del Ecodiesel.

En el caso de los aceites de semillas, es habitual considerar su uso como materia prima una vez se ha procedido al refinado de los mismos. Así, con independencia del tipo de semilla empleada para obtener el aceite (soja, cacahuete, algodón, lino, girasol o colza), una vez que los aceites son extraídos de las semillas, se someten a un proceso de refinamiento para mejorar las condiciones de conservación y nutricionales, ya que algunas semillas contienen una serie de sustancias denominadas antinutrientes que pueden llegar a ser tóxicas.

Este proceso de refino de los aceites de semillas comprende una serie de pasos, comunes para cualquier tipo de aceite, que se identifican como Extracción, mediante la cual la extracción de la fase grasa de la semilla se puede realizar mediante medios mecánicos (presión) o mediante disolventes (hexano). El Refinado, o “purificación” donde se realiza una clarificación del aceite pero para conseguir aceites con una calidad organoléptica óptima, seguido de una serie de operaciones que eliminen el olor y sabor indeseables. La Neutralización es un proceso mediante el cual se eliminan los ácidos grasos libres que se han formado durante la extracción y que pueden enranciar el producto final. La Decoloración es un proceso mediante el cual se eliminan los restos de pigmentos naturales (carotenos, clorofilas) mediante el uso de filtros especiales como el carbón activo o la tierra adsorbente. El Desgomado es un proceso mediante el que se eliminan los fosfolípidos y glucolípidos que se encuentran disueltos en el aceite y que se alteran con mayor facilidad que los triglicéridos. La Desodorización es un tratamiento mediante el que se eliminan las sustancias hidrosolubles responsables del olor, para mejorar sus propiedades organolépticas.

Tras estos pasos tecnológicos se consigue un producto final homogéneo y limpio, adecuado para el consumo alimentario, pero habría que considerar que tratamientos serían realmente necesarios para obtener una materia prima adecuada para su transformación en

RESULTADOS

biocombustibles, pues la eliminación de uno o más pasos redundaría en un ahorro económico importante.

Por otra parte, la aplicación de aceites usados y grasas residuales, como materia prima para la fabricación de biocombustibles, implica un tratamiento específico de purificación y limpieza de la materia prima de partida, para disponer de una materia prima homologada, a fin de poder aplicar los reactivos de forma equilibrada en cada operación. Aparte de los aceites recogidos en los domicilios y establecimientos de hostelería, se dispone de múltiples fuentes de aprovisionamiento de materia prima rica en triglicéridos, como pueden ser restos de alimentos que han pasado a ser no aptos para el consumo humano (fecha de caducidad, lotes en mal estado, etc.), como las mayonesas, o residuos industriales como las bentonitas empleadas precisamente en el tratamiento de purificación de aceites destinados al consumo humano.

En este contexto, el color de la materia prima tiene también un importante valor comercial, ya que este parámetro es muy valorado por los consumidores finales. Los aceites usados suelen tener un color excesivamente intenso que se trasmite a las mezclas con diesel convencional. Así, la reducción de la intensidad del color de los aceites reciclados es un importante objetivo tecnológico para facilitar su comercialización como biocombustibles.

3.2.1. Influencia del empleo de aceites de semillas parcialmente refinados en la calidad del Ecodiesel obtenido mediante alcoholólisis selectiva.

Dado que el aceite de Girasol es el más habitualmente consumido y producido en nuestra área geográfica, se han realizado una serie de experiencias para comprobar en qué medida es necesario operar con aceites de Girasol refinado para obtener biocombustibles de calidad adecuada. Para ello, se ha contado con la colaboración de la empresa Migasa, líder en el sector oleícola español, que ha proporcionado tres muestras de aceite de Girasol que no han sido sometidas a la totalidad de los tratamientos necesarios para su empleo en consumo humano. Concretamente una de las muestras consiste en el resultado de la simple extracción en prensa (por presión) del aceite de las semillas recolectadas. Otra muestra consiste en el aceite obtenido mediante extracción con n-hexano. Y por último, una muestra que se ha refinado parcialmente, es decir, ha sido filtrada, pero no ha sido sometida ni a Neutralización,

RESULTADOS

Decoloración, ni Desgomado. Los resultados obtenidos, operando en las condiciones optimizadas para minimizar la producción de residuos (Tabla 3.20), se recoge en la Tabla 3.30.

Tabla 3.30. Resultados obtenidos al emplear 5mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.0 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de un aceite de Girasol, sometido a diferentes tratamientos de purificación, operando durante un tiempo de reacción de 30 minutos, a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.1 mL de H₃PO₄. La Conversión siempre es del 100%. Estos aceites han sido proporcionados por la empresa Migasa.

ACEITE	Visc. (cSt)	Conv (%)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Biocomb. (mL)	Residuos (mL)
PRENSA	31.69	100	66.5	52.7	12.8	34.5	12.72	110.0	(1)
EXTRACTO	30.04	100	78.0	69.8	8.2	22.0	14.1	110.0	(1)
REFINADO	31.52	100	81.2	71.1	10.1	18.8	12.56	110.0	0.0

(1) sólido gel, fácilmente filtrado en papel.

Tenemos por tanto que las operaciones de refinado de los aceites vegetales son completamente innecesarias para la obtención de un Ecodiesel, en las condiciones más adecuadas para la minimización de los residuos. El medio empleado para la alcoholólisis es suficiente para la eliminación de los compuestos que acompañan al aceite y que hacen necesaria su refinado.

3.2.2. Procesos de extracción de aceites de materias residuales, de origen alimentario o industrial.

En este sentido se han investigado dos fuentes potenciales de aceites útiles como materias primas para la producción de biocombustibles, que en la actualidad constituyen residuos industriales que han de ser gestionados con el consiguiente costo económico. Por un lado, se trata de residuos de fabricación de mayonesa, incluyendo aquella que ha cumplido su fecha de caducidad, y necesita ser retirada del mercado. También se estudia la composición y posibilidades de bentonitas empleadas en el refinado de aceites comestibles.

3.2.2.1. Proceso de extracción del aceite de residuos de mayonesa.

RESULTADOS

Para la determinación de la composición del residuo de mayonesa, se procede a decantar el frasco recibido, que contiene 595 g, de la que se separan por decantación 150 mL de agua, por lo tanto el contenido de materia orgánica es de 445 g.

Por simple decantación se puede separar el 25% del agua que contiene el residuo, acompañada de ácido acético, dado que el pH = 3.0. La gestión de estas aguas debe tener esto en cuenta. El mínimo tratamiento supondría su neutralización con NaOH, KOH o NH₃, en función del destino que se pretenda dar a esta agua.

Para determinar la cantidad de triglicéridos, útiles para su transformación en biocombustibles, se toman 125.6 g de la materia a la que se ha quitado el agua por decantación, y se someten a digestión con 100 mL de n-hexano, a 40 °C, durante 1 hora, con agitación. A continuación, se separa por filtración a vacío, en embudo Buchner la materia sólida (Fig.3.5), la harina de maíz que compone la mayonesa (49.1 g), y una disolución fuertemente coloreada de n-hexano. De aquí se infiere que la cantidad de materia orgánica disuelta en n-hexano será $125.6 - 49.1 = 76.5$ g. Este material orgánico será mayoritariamente aceite, aunque contiene algo de acético, dado que el pH = 3.0.



Figura 3.5. Sólido separado (harinas) por filtración a vacío en Buchner.

Una vez destilada a vacío, en rotavapor, la disolución de n-hexano, se recogen 100.0 mL de una disolución que contiene el aceite (Fig. 3.6). Es coherente el valor del peso estimado 76.5 g, y el volumen recuperado (100 mL) obtenidos, ya que el valor de la densidad $76.5./100 = 0.77$ g/mL, es un valor algo bajo para un aceite, pero coherente con el normal error

RESULTADOS

experimental. Por tanto, la materia orgánica está compuesta fundamentalmente por aceite y harina, en una relación aproximada 60/40 (aceite/harina). Esto supone que la materia residual contiene un 46% de aceite, un 29 % de harina y un 25% de agua, lo que aconseja su valorización como fuente de materia prima para la producción de biocombustibles.



Figura 3.6. Aceite obtenido (100 mL) tras la evaporación del n-hexano en el que se ha extraído el aceite que contienen 168 g de mayonesa.

El aceite se consigue separar mediante la ruptura de la emulsión, mediante calentamiento a 90 °C, con un 10% de disolución de metóxido sódico y agitación elevada (> 300 rpm). De esta forma se consigue extraer el 40-50 % en peso del residuo, en forma de un aceite aprovechable como materia prima para producir biocombustibles. La materia orgánica restante se puede gestionar fácilmente para la producción de compost.

3.2.2.2. Proceso de extracción del aceite de residuos de bentonitas, empleadas en el refinado de aceites destinados al consumo humano.

A fin de determinar la cantidad de triglicéridos útiles para su transformación en biocombustibles se toman 31.0 g del residuo, y se someten a digestión con 91.0 mL de n-hexano, a 40 °C, durante 1 hora, con agitación. A continuación, se separa por extracción de la disolución de la materia sólida, una segunda extracción, (tras adición de 9.0 mL de n-hexano). Una vez evaporado el n-hexano en rotavapor se recuperan 12.9 g de materia orgánica, constituida fundamentalmente por aceite y una notable proporción de ácidos grasos libres, como puede comprobarse en los datos de cromatografía de gases, recogidos la Figura 3.7.

RESULTADOS

En este sentido, del cromatograma (a) se obtiene que la proporción de ácidos grasos es del orden del 19.8%, ya que prácticamente la totalidad de los picos detectados en el cromatograma (a) se corresponden con ácidos grasos en forma libre, ya que el cetano aporta picos (b) que no son significativos en el cromatograma (a).

Aunque las bentonitas presentan un alto contenido de materia orgánica, un 41.5 % de su peso en aceite, según se obtiene al considerar que de 31.1 g de bentonitas se extraen 12.9 g, de aceite, no es adecuado para su transformación en Ecodiesel, ya que su elevado contenido en ácidos grasos libres lo dificulta, por su transformación en jabones.

En efecto, esto puede comprobarse al intentar obtener Ecodiesel tras la extracción de aceite de la bentonita con n-hexano, seguido de la producción del biocombustibles. Así, al tratar 59.6 g de bentonita con 10 mL de n-hexano a reflujo durante 1 hora a 40 °C. Se extraen 7.5 mL de mezcla aceite/n-hexano, al que se incorporan 10 mL de etanol 95%, reflujo a 60 °C, 1 hora. Se extraen 7.5 mL de disolución etanólica. Después, se mezclan los dos extractos, 15.0 mL, y se adicionan 3 mL de Metanol con NaOH al 10%. Se observan claramente dos fases. Al comenzar a refluir a 60 °C durante una hora, al minuto se obtiene una sola fase homogénea que constituye el biocombustibles. Una vez enfriado el producto de la reacción se observa una importante precipitación característica de jabones, según se observa en la Figura 3.8.

Por tanto, este aceite con elevada acidez no sería viable para la obtención de Ecodiesel mediante una ruta alcalina. Ello no impide la valoración de este aceite por otro tipo de ruta, como sucedería con cualquier aceite con elevada acidez.

RESULTADOS

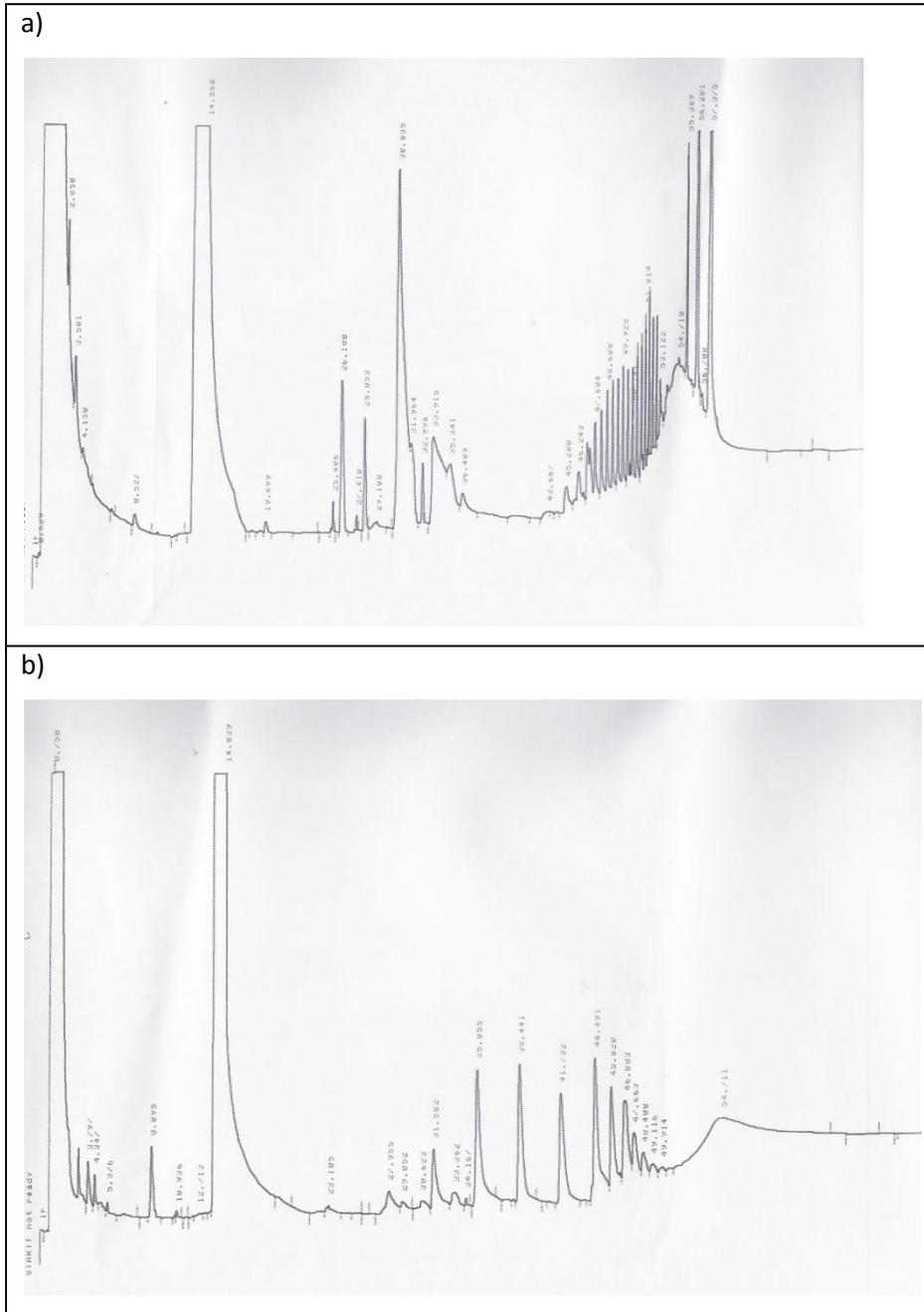


Figura 3.7. Cromatogramas: (a) del extracto de aceite adsorbido en la bentonita (b) del n-hexano con el patrón interno de cetano (2mL/0.02 g).

RESULTADOS



Figura 3.8. Jabones precipitados de la reacción de obtención del Ecodiesel a partir de los aceites extraídos de las bentonitas.

3.2.3. Purificación y decoloración de aceites reciclados.

La aplicación de aceites usados como materia prima para la fabricación de biocombustibles, aconseja un tratamiento de purificación y limpieza de la materia prima, que permita disponer de una materia prima homologada, a fin de poder aplicar los reactivos de forma equilibrada en cada operación. En este contexto, el color de la materia prima tiene también un importante valor comercial, ya que este parámetro es muy valorado por los consumidores finales. Los aceites usados suelen tener un color excesivamente intenso que se trasmite a las mezclas B10, B20 o B30 con que se suelen comercializar en las gasolineras, por lo que reducir la intensidad de los mismos es muy recomendable.

En efecto, en la producción de Ecodiesel a partir de aceites usados (Figura 3.9), sin realizar ningún tratamiento previo de decoloración donde se recogen los compuestos obtenidos en los tratamientos sucesivos (Tabla 3.31), cuando se obtiene Ecodiesel en el primer tratamiento, el color es bastante inadecuado, ya que al no producirse una separación de fases, los pigmentos quedan disueltos en el Ecodiesel. Esto sólo tiene importancia desde el punto de vista estético, porque no sucede igual con los jabones formados con los ácidos grasos libres, y con el agua contenida en los aceites usados. El Ecodiesel producido con este aceite usado, una vez purificado (segundo y tercer paso) no sólo posee una viscosidad apreciablemente menor, sino que además el color, y la pureza (sin jabones ni agua) son mucho mejor.

RESULTADOS

El color mejora apreciablemente con los dos tratamientos sucesivos siguientes como consecuencia de producirse la separación de fases, los pigmentos pasan a la fase hidrosoluble. Además, al igual que los pigmentos, el agua que contenga el aceite de partida pasará a la fase hidrosoluble. También los ácidos grasos libres pasarán a la fase hidrosoluble en forma de las sales sódicas que se forman por reacción con el metóxido sódico formado. Por tanto, el método de purificación más adecuado sería aquel que permita la separación de fases empleando el mínimo volumen de reactivos posibles.

Tabla 3.31. Resultados obtenidos en reacciones sucesivas al emplear 5 mL de etanol, 5 mL de metanol y 1.5 mL de metóxido sódico, operando con 100 mL de aceite de reciclado, (Viscosidad 49.1 cSt) tiempos de reacción 30' a 30 °C y 300 rpm. La neutralización se lleva a cabo con 0.15 mL de H₃PO₄. En todos los casos la conversión es 100% y no se obtiene glicerina en ningún caso.

Reacción (Nº)	Sel. (%)	FAE (%)	MG (%)	DG (%)	Visc. (cSt)	Biocomb. (mL)	Residuos (mL)
1	74.6	58.1	16.5	25.4	15.34	110	0.0
2	84.1	53.3	30.8	15.9	7.06	107.5	12.5
3	97.4	66.2	31.2	2.6	3.57	108.5	9.0

Tenemos por tanto que modificando el proceso optimizado para la obtención del Ecodiesel, en el que se prioriza la obtención del menor volumen de residuos, es posible obtener la purificación del aceite usado. En esencia, se plantea usar una disolución de metóxido sódico en metanol, en la cantidad mínima posible para que se formen dos fases, de forma que los pigmentos y demás impurezas pasen a esta fase hidrosoluble. Este aceite purificado y decolorado con un tratamiento mínimo (en lo que se refiere al volumen de reactivos) estará listo para su aplicación directa o su empleo como materia prima en la fabricación de biocombustibles.

RESULTADOS



Figura 3.9. Aspecto visual de los productos de las reacciones sucesivas indicadas en la Tabla 3.31.

Para la decoloración y limpieza de los aceites usados se ha seleccionado un método de extracción líquido/líquido, que aprovecha la baja solubilidad del metanol en el aceite, por lo que se consigue la formación de una fase hidrosoluble con muy poco volumen de alcohol. Así, empleando un pequeño volumen de metanol, tanto el agua como los ácidos grasos y la mayoría de los pigmentos vegetales coloreados se irán a la fase hidrosoluble (Figura 3.9). Para inducir la solubilidad de los ácidos grasos se opera en medio básico, para la que se emplea metóxido sódico. La labor experimental se ha centrado en optimizar las condiciones de volúmenes relativos de los componentes de la extracción: volúmenes relativos aceite/alcohol/metóxido sódico.

Este proceso puede mejorarse realizándose el tratamiento con metanol exclusivamente, ya que en realidad, al producirse las dos fases, que contienen los compuestos liposolubles (superior) e hidrosolubles (inferior) se está produciendo un proceso de extracción líquido/líquido de los pigmentos y el agua (compuestos polares) desde la fase liposoluble a la hidrosoluble. Así, al eliminar el etanol en el proceso descrito, se aprovechará la muy baja solubilidad del metanol en el aceite para aumentar la capacidad de extracción, empleando un menor volumen de alcoholes.

3.2.3.1. Optimización del proceso de purificación y decoloración de aceites usados.

Dado que los aceites usados pueden contener diferente grado de coloración e impurezas, se ha puesto a punto un método para la realización de test, mediante un ensayo manual, de manera fácil y rápida, se determinen las condiciones óptimas para producir la

RESULTADOS

decoloración y purificación. De esta forma es posible determinar la cantidad de reactivo más aconsejable para efectuar la operación de limpieza de una partida de aceite usado determinado. Este test parece ser más adecuado que la formulación compleja de las cantidades de reactivos exigidos, dado que hay varios parámetros a conjugar, principalmente acidez y contenido en agua, junto a las impurezas sólidas y el color.

En esencia, el test consiste en realizar las reacciones del aceite usado con metanol y metóxido sódico; con sacudida manual intensa durante 5 minutos, a temperatura ambiente, en un frasco de vidrio transparente, de 30 mL, cerrado con tapón de plástico. Esto nos permite controlar, para un determinado aceite usado, las cantidades óptimas necesarias, en función de los parámetros de calidad del aceite.

En la Tabla 3.32 se recogen los resultados obtenidos en los test realizados con un aceite usado que viene definido por las propiedades: Viscosidad: 51.2 cSt; Densidad: 0.87 Kg/L; acidez: 1.6º; contenido en agua: 0.14%. Las cantidades correspondientes de aceite y reactivos empleadas se obtienen dividiendo por 5 cada uno de los componentes, que expresan la proporción de aceite/metanol/metóxido sódico, para adaptarlas al volumen del frasco de vidrio donde se realiza la reacción, con agitación manual. En la Figura 3.10 se registran los resultados obtenidos.

En general, cualquiera de las proporciones es adecuada para eliminar el agua y los ácidos grasos libres en forma de jabón. El color más claro (mínima cantidad de pigmentos) se consigue cuando el metóxido sódico se emplea por encima de 2.5; las cantidades de metanol afectan al valor de la viscosidad de la mezcla. Estas mezclas contienen cantidades variables de triglicéridos. Si se desea obtener una mayor conversión, puede realizarse una segunda reacción, empleando una mezcla de etanol/metanol, que redundaría en una pérdida mínima de reactivos, pero ya estaría asegurada la pureza del Ecodiesel, además de un color más adecuado.

Además, los valores de viscosidad conseguidos podrían permitir su empleo en mezclas con diesel convencional, de forma segura (al no contener agua ni jabones) y un color adecuado. También puede emplearse con seguridad en plantas convencionales para producir biodiesel convencional, con las mismas garantías que empleando un aceite refinado, pero incluso con un gasto menor de reactivos.

RESULTADOS

Tabla 3.32. Resultados obtenidos en las reacciones test de un aceite usado con metanol y metóxido sódico; con sacudida manual intensa durante 5 minutos, a temperatura ambiente, en un frasco de vidrio transparente, de 30 mL, cerrado con tapón de plástico. El aceite usado presenta las propiedades de Viscosidad: 51.2 cSt; Densidad: 0.87 Kg/L; acidez: 1.6^º; y contenido en agua: 0.14%.

Volúmenes Relativos Aceite/MeOH/NaMeO	Conv. (%)	Sel. (%)	FAME (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	Visc. (cSt)
(100/8/2.6)	79.8	59.8	46.5	13.3	20.0	20.2	9.81
(100/9/3)	87.4	72.0	50.5	21.5	15.4	12.6	6.64
(100/10/2)	76.6	56.1	37.6	18.5	20.5	23.4	12.7
(100/10/2.5)	80.4	58.9	41.7	17.2	21.5	19.6	9.05
(100/10/3)	88.6	72.4	56.2	16.2	16.2	11.4	6.18



Figura 3.10. Aspecto visual de los productos de las reacciones test indicadas en la Tabla 3.32.

Resultados similares se obtienen efectuando las reacciones con agitación mecánica, a 300 rpm, a temperatura ambiente, 26 °C, durante 30 minutos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.33, donde se recogen los resultados obtenidos al efectuar las reacciones con 200 mL de aceite usado y las cantidades correspondientes a las proporciones indicadas. El aceite viene definido por las propiedades: Viscosidad: 60.54 cSt, densidad: 0.92 Kg/L; acidez: 0.4 ° y contenido en agua o humedad: 0.1%.

RESULTADOS

Tabla 3.33. Resultados obtenidos en las reacciones test de un aceite usado con metanol y metóxido sódico; con agitación mecánica de 300 rpm, durante 30 minutos, a temperatura ambiente, en frascos de vidrio transparente, empleando 200 mL de aceite y las proporciones de reactivos proporcionales a las indicadas. El aceite usado presenta las propiedades de Viscosidad: 60.54 cSt, densidad: 0.92 Kg/L; acidez: 0.4 º y contenido en agua o humedad: 0.1%.

Volumenes Relativos Aceite/MeOH/NaMeO	Conv. (%)	Sel. (%)	FAME (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	Visc. (cSt)
(100/6/1.5)	85.7	69.0	39.4	19.7	26.6	14.3	15.14
(100/7/1)	80.4	47.4	31.6	15.8	33.0	19.6	16.61
(100/7/1.5)	93.4	82.5	50.6	25.3	17.5	6.6	12.93
(100/4/1)	74.0	40.6	27.1	13.5	33.4	26.0	17.00

En la Figura 3.11 se registran los resultados obtenidos en las reacciones registradas en la Tabla 3.33. Los resultados ponen de manifiesto, que al igual que se obtiene en los test realizados con agitación manual, un mayor contenido en metóxido sódico favorece una disminución de la viscosidad, mejorando el color. En todos los casos se elimina el agua y los ácidos grasos libres presentes.



Figura 3.11. Aspecto visual de los productos de las reacciones test indicadas en la Tabla 3.33.

RESULTADOS

El grado de purificación puede determinarse fácilmente, mediante este tipo de reacciones test. Si los resultados obtenidos en la Tabla 3.33 (Figura 3.11) no resultan suficientemente satisfactorios, podemos intensificar el tratamiento, empleando una proporción 100/8/2. Se obtiene una Viscosidad: 11.1 cSt, con una conversión del 98.4 %, y una Selectividad del 83.6 % (TG = 1.6 %; DG = 14.8 %; MG = 31.6 %; FAME = 52.0%). Podemos comprobar, por su aspecto visual (Figura 3.12), como se consigue una apreciable reducción del color, y de la viscosidad final obtenida. Es decir, este test permite seleccionar las condiciones para llevar a cabo de forma rápida y sencilla el grado de purificación que se desea conseguir. Obviamente, las condiciones elegidas comportan un costo económico diferente, una vez se traslada a escala industrial.

Estos aceites purificados, dados los niveles de viscosidad podrán emplearse directamente en mezclas con diesel convencional, una vez neutralizados con ácido fosfórico, en proporción aproximada 0.1 mL de ácido fosfórico/1 mL de metóxido sódico. Si su destino es la obtención de un Ecodiesel con mejor viscosidad, o biodiesel convencional, podrá usarse sin ningún otro tratamiento, e incluso empleando una cantidad menor de alcoholes y catalizador alcalino, ya que se trata de una mezcla con un alto grado de transformación.



Figura 3.12. Aspecto visual del aceite de partida y del producto obtenido tras la reacción test, efectuada en las condiciones indicadas en la Tabla 3.33, pero empleando una relación 100/8/2, de aceite, metanol y metóxido sódico.

Por ejemplo, sometiéndolo directamente a una segunda reacción (condiciones de la Tabla 3.29), operando con 100 mL del Ecodiesel de referencia (100/6/1.5) del aceite empleado en la Tabla 3.33, se obtiene un volumen de Ecodiesel de 110 mL, sin residuo alguno, con una Viscosidad de 3.8 cSt. La conversión es del 100%, la Selectividad del 97.1% y sin obtener ninguna cantidad de glicerina.

RESULTADOS

En lo que respecta, a su uso como materia prima para obtener biodiesel convencional, y aplicando las condiciones experimentales empleadas a escala industrial por la empresa Eco-Queremos, temperatura 60 °C y tiempo de reacción 60 min, pero aplicando exactamente la mitad de los reactivos, partiendo de 100 aceite/ 6.9 mL MeOH / 0.3 g KOH, se obtienen 102 mL de biodiesel convencional y 8 mL de residuos, que contienen la glicerina, el metanol y restos de biocombustibles. La viscosidad de este biodiesel es 5.81 cSt, con una conversión del 100 % y una selectividad del 97.3 %; no obteniéndose glicerina alguna en el biodiesel, ya que ha pasado toda a los residuos. Es de destacar que no sólo se obtiene un importante ahorro de reactivos (el 50%), sino que el volumen de residuos también es menor.

Realizada esta reacción a escala industrial en las instalaciones de Eco-Queremos, en un reactor discontinuo, de tanque agitado de 800 litros, empleando 533 kg de Ecodiesel, en las condiciones experimentales habituales (temperatura 60 °C y tiempo de reacción una hora), pero aplicando la mitad de los reactivos (44 Kg de Metanol y 1.9 Kg de KOH). El biodiesel convencional obtenido presenta una viscosidad de 5.95 cSt, con una conversión del 100 % y una selectividad del 99.7 %.

El Ecodiesel de partida se produce en las instalaciones de Seneca Green Catalysts, SL, empleando un aceite usado, cuyos parámetros son: viscosidad: 51.2 cSt; Densidad: 0.87 Kg/L; acidez 1.6º y contenido en agua: 0.14%. Tras su tratamiento a temperatura ambiente, durante 15 minutos y agitación a 300 rpm con una proporción de reactivos 100/6/1.5, con la que se mejora el color y se eliminan los residuos de agua y ácidos grasos, y se obtiene una viscosidad de 15.20 cSt, una conversión del 85.1 % y una selectividad del 68.0 %.

Operando con aceites usados muy similares, pero empleando el doble de concentraciones de reactivos (doble costo económico) se obtienen biocombustibles muy similares, con valores de viscosidad en el margen 6.2-5.9 cSt, siempre conversiones del 100% y selectividades en el margen 99.5 -99.8%.

Por tanto, el proceso de reacciones sucesivas, cuando se parte de aceites reciclados, se estima más adecuado realizar una primera reacción empleando metanol, como único alcohol, valorando las proporciones más convenientes para producir una segunda fase que limpie el aceite de partida. En una segunda reacción se determinan las condiciones más aconsejables para obtener el producto deseado, Ecodiesel de una determinada viscosidad o biodiesel

RESULTADOS

convencional. Es decir, se propone lo que en inglés se denomina una “tailored reaction”, en función del objetivo previsto.

RESULTADOS

3.3. Evaluación de las Mezclas Triples: Diesel Fósil, Alcoholes y Biocombustibles.

En el Capítulo 3.1 se ha estudiado el comportamiento de las mezclas diesel convencional con biocombustibles, en diferentes proporciones porcentuales, constituyendo los denominados B10, B20, etc. Se han evaluado las posibilidades del uso del Ecodiesel en mezclas con diesel, ya que este producto suele presentar valores de viscosidad que exceden los permitidos por la norma EN 590, debido a que la intensidad del tratamiento de alcoholísis efectuado no es intenso, a fin de no generar excesiva cantidad de residuos (principalmente glicerina). Estas mezclas permiten utilizar biocombustibles con valores de viscosidad superiores a lo establecido por las normas específicas elevadas. Los propios aceites sin tratamiento alguno pueden cumplir las normas de uso de los combustibles de motores diesel, con proporciones adecuadas (en menor proporción por supuesto).

Por tanto, es importante establecer las proporciones máximas de estos aceites capaces de reemplazar cantidades variables de diesel de origen fósil, sin realizar tratamiento alguno, con el consiguiente ahorro del proceso. Así, tenemos la Tabla 3.34 donde se recogen los resultados obtenidos con las mezclas de aceites productores de biocombustibles de primera y segunda generación. En todos los casos, es posible obtener mezclas B10 adecuadas para su uso en motores diesel convencionales, sin modificar. Es notable, que a pesar de las diferencias en las viscosidades de partida de los aceites estudiados, todos adquieren la misma viscosidad en las mezclas B10, excepto con el girasol, que puede emplearse en mezclas directas hasta el 15%.

Tabla 3.34. Viscosidad de los productos obtenidos mediante la mezcla directa de aceites de Girasol (Viscosidad 37.37 cSt), Soja (Viscosidad 35.99 cSt), Ricino (Viscosidad 227.0 cSt), dos aceites usados, 1 y 2 (de viscosidades 40.2 cSt y 54.99 cSt) con diesel convencional de viscosidad 3.15 cSt, obtenidas al poner cantidades crecientes de aceites a 9.7 mL de diesel.

Mezcla	Aceite (mL)	Cont. (%)	Girasol (cSt)	Soja (cSt)	Ricino (cSt)	Usado 1 (cSt)	Usado 2 (cSt)
B2.5	0.25	2.5	3.32	3.32	3.41	3.29	3.41
B5	0.26	5.0	3.48	3.58	3.74	3.58	3.74
B7.5	0.28	7.5	3.51	3.87	4.10	4.01	4.20
B10	0.29	10.0	3.61	4.30	4.56	4.56	4.56
B12.5	0.31	12.5	3.88	4.73	5.09	4.63	4.73
B15	0.33	15.0	4.14	5.19	5.75	4.93	5.75
B20	0.72	20.0	5.12	5.94	7.29	5.55	7.00
B25	0.80	25.0	5.88	6.86	9.26	6.47	7.72
B30	0.90	30.0	6.63	7.63	12.16	7.39	9.30

RESULTADOS

La aplicación de alcoholes de cadena corta en mezclas con aceites es una metodología adecuada para posibilitar su aplicación en motores diesel, al conseguir de esta forma la mejora de las propiedades de flujo (viscosidad) y los parámetros esenciales a bajas temperaturas. Esta metodología será muy adecuada para posibilitar la mejora de las propiedades de los diferentes tipos de biocombustibles investigados, incluyendo no sólo el Ecodiesel, sino incluso los aceites empleados para su producción. El objetivo de estas mezclas es obtener biocombustibles eficaces en motores convencionales, empleando la mínima cantidad de materiales no renovables.

Además, recientemente se han publicado diversas investigaciones y ensayos relativos al efecto del denominado E-diesel, oxidiesel o diesel oxigenado, en las emisiones de los motores. Se trata de mezclas de diesel No. 2 estándar con hasta un 15% de etanol y algún aditivo para mantener la estabilidad de mezcla y ciertas propiedades del combustible, que puede comprender del 0,2% al 5,0% de la mezcla [225]. Tenemos por tanto, que la presencia de etanol (y probablemente cualquier alcohol de cadena corta) aporta un efecto favorable en las emisiones de los biocombustibles que los incorporan.

En este sentido, serán evaluados el etanol y el isopropanol. Sin ninguna duda el etanol es un alcohol de origen 100% renovable. El isopropanol, a pesar de no ser actualmente de origen renovable, su uso es muy interesante ya que, a pesar de obtenerse a partir de productos petrolíferos, al incluir el gas natural, supone una mayor diversificación en las fuentes de aprovisionamiento, respecto al diesel fósil. Además, su uso posibilita el empleo de mayores concentraciones de aceites o de Ecodiesel, incentivando la intensidad del uso de biocombustibles.

El Ecodiesel obtenido empleando las condiciones (100/6/1.5) del aceite usado descrito en la Tabla 3.33, que presenta una viscosidad relativamente elevada (15.14 cSt), al ser sintetizado en unas condiciones seleccionadas para evitar la generación de residuos puede ser mezclado en proporciones crecientes con etanol y 2-propanol, generando una reducción de la viscosidad de las mezclas (Tabla 3.35), dado que las viscosidades de los alcoholes son apreciablemente más bajas que el Ecodiesel estudiado, 1.3 cSt el etanol y 1.63 cSt el isopropanol.

RESULTADOS

El Ecodiesel, en general, contiene un cierto contenido de etanol, ya que en su síntesis se puede emplear bien etanol puro (cuando se emplea catálisis enzimática), o en mezclas metanol/etanol. No obstante, en este caso se evalúa la adición de cantidades crecientes hasta que lo permita la solubilidad de ambos componentes de la mezcla. En el presente caso la solubilidad no supera las mezclas B30, mezcla que no alcanza valores de viscosidad adecuados para su empleo como biocombustibles. Por el contrario, el isopropanol permite mezclas en cualquier proporción, de forma que las mezclas comprendidas entre B40 y B75 presentan valores de viscosidad en el rango permitido para su uso en motores diesel convencionales. Entonces, nos encontramos con la posibilidad de emplear un biocombustible sin contener diesel fósil alguno, aunque esto no significa que se trate de un diesel 100% renovable, porque hoy por hoy, el isopropanol se obtiene a partir de materiales de origen fósil.

Aún así, estos resultados son de interés porque en estas mezclas se puede llevar a cabo un uso más intenso del Ecodiesel, que en las mezclas con diesel convencional. En efecto, como puede comprobarse en la Tabla 3.36, sólo las mezclas inferiores a B30 cumplen las normas relativas a la viscosidad adecuada para los actuales motores diesel.

Tabla 3.35. Viscosidad de las mezclas obtenidos mediante la mezcla de Ecodiesel (Viscosidad 15.14 cSt), con los alcoholes etanol y 2-propanol, obtenidas al poner cantidades crecientes del alcohol a 4.75 mL de Ecodiesel. Las viscosidades del etanol y el isopropanol son 1.3 cSt y 1.63 cSt, respectivamente. El Ecodiesel, fue obtenido empleando las condiciones (100/6/1.5) con el aceite usado descrito en la Tabla 3.33.

Mezcla	Alcohol (mL)	Contenido (%)	Etanol (cSt)	2-Propanol (cSt)
B5	0.25	5	10.46	12.50
B10	0.53	10	8.86	10.59
B15	0.84	15	8.79	9.12
B20	1.19	20	7.82	8.15
B25	1.58	25	7.75	7.32
B30	2.04	30	*7.32	6.41
B35	2.57	35		5.98
B40	3.17	40		5.24
B45	3.88	45		4.74
B50	4.75	50		4.41
B55	5.81	55		3.30
B60	7.13	60		3.64
B65	8.82	65		3.34
B70	11.08	70		3.14

RESULTADOS

B75 14.25 75 3.00

*No es posible obtener una disolución homogénea, dado que aparecen dos fases.

La utilización de alcoholes en mezclas triples: diesel, alcohol y biocombustible, es una estrategia encaminada a posibilitar el reemplazo de cantidades mayores de diesel fósil, que las conseguidas empleando las mezclas diesel/biocombustibles. Es decir, el objetivo de estas mezclas es obtener biocombustibles eficaces en motores convencionales, empleando la mínima cantidad de materiales no renovables.

Tabla 3.36. Viscosidad de las mezclas de Ecodiesel (Viscosidad 15.14 cSt), con diesel convencional, obtenidas al poner cantidades crecientes de Ecodiesel a 4.75 mL de diesel convencional de viscosidad 3.15 cSt. El Ecodiesel, fue obtenido empleando las condiciones (100/6/1.5) con el aceite usado descrito en la Tabla 3.32.

Mezcla	Ecodiesel (mL)	Contenido (%)	Viscosidad (cSt)
B0	0.0	0.0	3.47
B5	0.25	5	3.91
B10	0.53	10	3.94
B15	0.84	15	3.97
B20	1.19	20	4.24
B25	1.58	25	4.64
B30	2.04	30	5.14
B35	2.57	35	5.68
B40	3.17	40	6.28
B45	3.88	45	6.88
B50	4.75	50	7.42

Además de optimizar el uso del Ecodiesel, en estas mezclas triples, está el interés de evaluar las posibilidades del uso directo de los aceites, ya que estrictamente hablando también son biocombustibles. De hecho, los aceites reciclados y el aceite de ricino, configuran lo que se denomina biocombustibles de segunda generación, al no competir con el uso alimentario de los mismos.

Así, se evalúan las mezclas triples: diesel/alcohol/aceite y diesel/alcohol/Ecodiesel, estimando los porcentajes de mezclas más adecuados para alcanzar los niveles adecuados de viscosidad que permitan emplear estas mezclas como biocombustibles eficaces en motores convencionales, empleando la mínima cantidad de materiales no renovables.

RESULTADOS

En base a este comportamiento, en las mezclas triples diesel, Ecodiesel y alcoholes es posible obtener combinaciones de elevada capacidad de reemplazo de materiales no renovables. En la Tabla 3.37 se recogen los valores de viscosidad de las mezclas triples empleando etanol e isopropanol con Ecodiesel y diesel convencional. Estas mezcla triples se obtienen al incorporar volúmenes crecientes de dos tipos de mezclas al 25 % de Ecodiesel (viscosidad 15.14 cSt) con etanol o con 2-propanol, a un diesel convencional (viscosidad 3.47 cSt). Estas mezclas al 25% con etanol, tiene una viscosidad de 7.75 cSt y con 2-propanol, 7.32 cSt.

De acuerdo con los resultados recogidos en la Tabla 3.37, con las mezclas triples es posible operar con una mezcla diesel/Ecodiesel/etanol, 60/30/10, en la que se incorpora un 40% de compuestos de origen renovable, lo que no se puede hacer con las mezclas de diesel/Ecodiesel, con las que se puede operar como máximo como B25 (Tabla 3.36). Las mezclas de Ecodiesel con etanol no son viables (Tabla 3.35). En el caso del isopropanol, con sólo un 40% de diesel puede obtenerse un biocombustible de excelente calidad, en una mezcla 40/45/15 (diesel/Ecodiesel/isopropanol), en la que se opera con un 45% de biocombustibles de carácter renovable, es decir, un 5% más que empleando etanol.

En cualquier caso, el comportamiento de las mezclas de Ecodiesel con diesel y alcoholes depende de forma directa de la viscosidad de este Ecodiesel, como puede comprobarse en los resultados obtenidos con un Ecodiesel de viscosidad 9.05 cSt (obtenido a partir de una mezcla 100/10/2.5), según se indica en la Tabla 3.32. En la Tabla 3.38 se recogen los valores de viscosidad de las mezclas de este Ecodiesel (viscosidad 9.05 cSt) con etanol e isopropanol y en la Tabla 3.39 las mezclas con diesel convencional.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que en este caso, el Ecodiesel puede admitir entre un 20 y un 50% de etanol, de forma que puede considerarse un biocombustible 100% renovable, en el que no se ha generado ningún residuo, es decir, los materiales de carácter renovable se incorporan al 100% como biocombustibles. En este caso, el isopropanol ofrece resultados similares al etanol, aunque su carácter no renovable le hace menos conveniente que el etanol. En lo que respecta a las mezclas diesel/Ecodiesel, los resultados recogidos en la Tabla 3.38 ponen de manifiesto que pueden operar hasta en mezclas B50.

RESULTADOS

En lo que se refiere a las mezclas triples diesel/Ecodiesel/alcohol (Ecodiesel de 9.05 cSt), estas se obtienen preparando mezclas de diesel convencional con una mezcla del Ecodiesel con alcohol al 25%, Tabla 3.40.

Tabla 3.37. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples diesel/Ecodiesel/alcohol obtenidas al incorporar cantidades crecientes de una mezcla de Ecodiesel (viscosidad 15.14 cSt) con un alcohol al 25%, considerando dos tipos de mezclas al 25 % de Ecodiesel, con etanol (viscosidad 7.75 cSt) y con 2-propanol (viscosidad 7.32 cSt). Estas mezclas se adicionan a 4.75 mL de diesel convencional (viscosidad 3.47 cSt).

Mezcla	EcoD/Alcohol (mL)	Cont (%)	Proporción (%) Diesel/EcoD/Alcohol	EtOH (cSt)	2-PrOH (cSt)
B0	0.0	0.0	100/0/0	3.47	3.47
B5	0.25	5	95/3.75/1.25	4.04	3.30
B10	0.53	10	90/7.5/2.5	3.57	2.94
B15	0.84	15	85/11.25/3.75	3.71	3.00
B20	1.19	20	80/15/5	3.87	3.17
B25	1.58	25	75/18.75/6.25	4.11	3.34
B30	2.04	30	70/22.5/7.5	4.24	3.54
B35	2.57	35	65/26.25/8.75	4.47	3.71
B40	3.17	40	60/30/10	4.71	3.91
B45	3.88	45	55/33.75/11.25	4.94	4.14
B50	4.75	50	50/37.5/12.5	5.28	4.37
B55	5.81	55	45/41.25/13.75	5.58	4.71
B60	7.13	60	40/45/15	*5.78	5.04
B65	8.82	65	35/48.75/16.25		5.68
B70	11.08	70	30/52.5/17.5		6.58
B75	14.25	75	25/56.25/18.75		6.85

* No es posible obtener una disolución homogénea, dado que aparecen dos fases.

Así, al incorporar los volúmenes indicados en la Tabla 3.40 de cantidades creciente de dos tipos de mezclas al 25% de alcohol con Ecodiesel de viscosidad 9.05 cSt, (con dos alcoholes etanol o 2-propanol) a un diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt. Así se obtienen los valores indicados de viscosidad para las diferentes mezclas. Estas mezclas al 25% presentan valores de viscosidad con etanol, 4.78 cSt y con 2-propanol, viscosidad 4.74 cSt (Tabla 3.38).

RESULTADOS

Tabla 3.38. Viscosidad de las mezclas obtenidos mediante la mezcla de Ecodiesel (Viscosidad 9.05 cSt), con los alcoholes etanol y 2-propanol, obtenidas al poner cantidades crecientes del alcohol a 4.75 mL de Ecodiesel. Las viscosidades del etanol y el isopropanol son 1.3 cSt y 1.63 cSt, respectivamente. El Ecodiesel, fue obtenido empleando las condiciones (100/10/2.5) con el aceite usado descrito en la Tabla 3.32.

Mezcla (mL)	Alcohol (mL)	Contenido (%)	Etanol (cSt)	2-Propanol (cSt)
B5	0.25	5	7.38	8.39
B10	0.53	10	6.85	6.85
B15	0.84	15	5.54	5.58
B20	1.19	20	4.94	5.48
B25	1.58	25	4.78	4.74
B30	2.04	30	4.21	4.41
B35	2.57	35	4.11	3.94
B40	3.17	40	3.71	3.64
B45	3.88	45	3.73	3.49
B50	4.75	50	*3.24	3.20
B55	5.81	55	2.94	3.03

*Turbidez

Los resultados obtenidos con mezclas triples indican que no se obtienen ventajas adicionales a las mezclas dobles diesel/Ecodiesel, cuando los valores de viscosidad son relativamente parecidos. Si el Ecodiesel presenta mayores valores de viscosidad si resulta beneficioso incorporar relativamente pequeñas cantidades de alcoholes por su efecto intenso en la adecuación (bajada) de la viscosidad. Esto es debido a la baja solubilidad del etanol en el diesel convencional, como puede comprobarse en la Tabla 3.41. En cualquier caso, un contenido mayor al 10% produce con los dos alcoholes un descenso de la viscosidad por debajo de 2.5 cSt, lo que impediría su empleo (EN 14214) en motores diesel convencionales.

RESULTADOS

Tabla 3.39. Viscosidad de las mezclas de Ecodiesel (Viscosidad 9.05 cSt), con diesel convencional, obtenidas al poner cantidades crecientes de Ecodiesel a 4.75 mL de diesel convencional de viscosidad 3.15 cSt. El Ecodiesel, fue obtenido empleando las condiciones (100/10/2.5) con el aceite usado descrito en la Tabla 3.32. El Ecodiesel, fue obtenido empleando las condiciones (100/6/1.5) con el aceite usado descrito en la Tabla 3.32.

Mezcla (mL)	Ecodiesel (mL)	Contenido (%)	Viscosidad (cSt)
B0	0.0	0.0	3.47
B5	0.25	5	3.14
B10	0.53	10	3.30
B15	0.84	15	3.44
B20	1.19	20	3.81
B25	1.58	25	3.91
B30	2.04	30	4.11
B35	2.57	35	4.41
B40	3.17	40	4.61
B45	3.88	45	4.78
B50	4.75	50	5.24

La gran capacidad de los alcoholes para bajar la viscosidad de las mezclas en que participan permite considerar la posibilidad de evaluar las mezclas de alcoholes con aceites, o mezclas triples diesel/aceite/alcohol como combustibles. Este sería un procedimiento para aumentar las posibilidades de mezclas directas de aceites con diesel, que de acuerdo a los resultados recogidos en la Tabla 3.34 no pueden superar el 10%, con la excepción del aceite de Girasol que admite el 15%.

Sin embargo, los resultados recogidos en la Tabla 3.42 ponen de manifiesto la limitación que presenta la baja solubilidad del etanol en el aceite de Girasol. No es el caso del isopropanol, que puede mezclarse en cualquier proporción tanto con el Girasol, como con un aceite reciclado, como puede comprobarse en la Tabla 3.43.

RESULTADOS

Tabla 3.40. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples diesel/Ecodiesel/alcohol obtenidas al incorporar cantidades crecientes de una mezcla de Ecodiesel (viscosidad 9.05 cSt) con un alcohol al 25%, considerando dos tipos de mezclas al 25 % de Ecodiesel, con etanol, viscosidad 4.78 cSt y con 2-propanol, viscosidad 4.74 cSt. Estas mezclas se adicionan a 4.75 mL de diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt.

Mezcla	EcoD/Alcohol (mL)	Cont (%)	Proporción (%) Diesel/EcoD/Alcohol	EtOH (cSt)	2-PrOH (cSt)
B0	0.0	0.0	100/0/0	3.47	3.47
B5	0.25	5	95/3.75/1.25	*3.61	3.27
B10	0.53	10	90/7.5/2.5	3.37	3.47
B15	0.84	15	85/11.25/3.75	*3.07	3.10
B20	1.19	20	80/15/5	3.49	3.20
B25	1.58	25	75/18.75/6.25	3.46	3.30
B30	2.04	30	70/22.5/7.5	3.71	*3.44
B35	2.57	35	65/26.25/8.75	3.69	3.54
B40	3.17	40	60/30/10	3.72	3.67

* Se pierde la transparencia en la disolución.

Tabla 3.41. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los volúmenes indicados de los alcoholes etanol (1.3 cSt) y 2-propanol (1.63 cSt) a 4.75 mL de un diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt.

Mezcla	Alcohol (mL)	Contenido (%)	EtOH (cSt)	2-PrOH (cSt)
B0	0.0	0.0	3.47	3.47
B5	0.25	5	3.37	2.90
B10	0.53	10	*3.17	2.84
B15	0.84	15	2.74	2.44
B20	1.19	20		2.33
B25	1.58	25		2.23

* Se pierde la transparencia en la disolución.

Tabla 3.42. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los volúmenes de etanol (1.3 cSt) a 4.75 mL de aceite de Girasol de viscosidad 31.2 cSt.

Mezcla	Alcohol (mL)	Contenido (%)	Viscosidad (cSt)
B0	0.0	0	31.20
B5	0.25	5	26.74
B10	0.53	10	*21.52
B15	0.84	15	18.81

* Se pierde la transparencia en la disolución a temperatura ambiente, 20 °C.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que mezclas al 50-60 % de los aceites refinados o reciclados con isopropanol permiten obtener un biocombustible con un 50% de material renovable. El caso del aceite de Ricino presenta varias características diferenciales. En primer lugar se trata de un aceite no apto para consumo humano, con un elevado rendimiento por hectárea, por lo que puede considerarse se trata de un biocombustible de segunda generación. Pero presenta una viscosidad excepcionalmente elevada, debido a su carácter polihidroxiado.

Este alto contenido de grupos hidroxilos del ácido ricinoleico, excepcional entre los ácidos grasos, le confiere una alta capacidad de formar mezclas con los alcoholes, incluyendo el etanol. Así, puede comprobarse en la Tabla 3.44 como puede mezclarse en cualquier proporción con el etanol, produciendo mezclas útiles como biocombustibles, de carácter 100% renovable. En este sentido las mezclas apropiadas para este propósito son las que contienen entre un 60 y un 80 % de alcohol. Este comportamiento permite suponer que determinadas mezclas triples diesel/Ricino/alcohol puedan usarse como biocombustibles. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.45.

Tabla 3.43. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los volúmenes de 2-propanol (1.63 cSt) a 4.75 mL de aceite de Girasol de viscosidad 31.2 cSt y a un aceite usado, de viscosidad 60.5 cSt.

Mezcla (mL)	Alcohol (mL)	Contenido (%)	Girasol (cSt)	Usado (cSt)
B0	0.0	0	31.20	60.50
B5	0.25	5	17.85	28.14
B10	0.53	10	15.24	23.83
B15	0.84	15	15.67	19.72
B20	1.19	20	12.16	14.90
B25	1.58	25	9.89	12.36
B30	2.04	30	8.85	10.26
B35	2.57	35	7.38	9.19
B40	3.17	40	6.61	7.68
B45	3.88	45	5.81	6.85
B50	4.75	50	5.31	6.18
B55	5.81	55	4.67	5.14
B60	7.13	60	4.27	4.78
B65	8.82	65	3.87	4.24
B70	11.08	70	3.54	3.84
B75	14.25	75	3.30	3.50

RESULTADOS

Dada la elevada solubilidad de las mezclas etanol/ricino, es posible obtener mezclas triples 80/10/10, en las que se sustituye un 20% de combustible fósil, por dos materias de carácter renovable, etanol y aceite de Ricino. Con el isopropanol prácticamente se consiguen los mismos resultados de reemplazo, un 20%, correspondientes al aceite de Ricino, ya que el 20% de isopropanol no es de carácter renovable. Sin embargo, hay que destacar las propiedades que comunica el isopropanol respecto al comportamiento de las mezclas a bajas temperaturas, de forma que mantiene las disoluciones transparentes a temperaturas próximas a los 0 °C.

Tabla 3.44. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los volúmenes indicados de los alcoholes etanol (1.3 cSt) y 2-propanol (1.63 cSt) a 4.75 mL de aceite de Ricino, de viscosidad 227.0 cSt.

Mezcla	Alcohol (mL)	Cont. (%)	EtOH (cSt)	2-ProOH (cSt)
B0	0.0	0	227.0	227.0
B5	0.25	5	115.02	64.09
B10	0.53	10	76.36	50.80
B15	0.84	15	54.67	33.96
B20	1.19	20	49.78	25.40
B25	1.58	25	33.73	18.77
B30	2.04	30	28.45	15.68
B35	2.57	35	22.38	13.06
B40	3.17	40	16.37	10.96
B45	3.88	45	12.92	9.61
B50	4.75	50	9.64	8.26
B55	5.81	55	7.77	6.89
B60	7.13	60	6.33	5.77
B65	8.82	65	5.27	4.79
B70	11.08	70	4.26	4.33
B75	14.25	75	3.67	4.27
B80	19.0	80	2.78	4.20
B85	26.91	85	2.36	3.51
B90	42.75	90	2.00	3.08

Al utilizar un Ecodiesel obtenido a partir de aceite de Ricino, dado que presenta una viscosidad claramente inferior, es de suponer que mezclado con una menor cantidad de alcohol que el Ricino, alcanzará valores adecuados de viscosidad. Lo mismo debe suceder con las mezclas triples, en las que debido a esta menor viscosidad se debe obtener un mayor nivel de reemplazo del diesel fósil. En la Tabla 3.46 se recogen los valores de las viscosidades de las mezclas de este Ecodiesel con etanol y 2-propanol.

RESULTADOS

Tabla 3.45. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples Diesel/Ricino/alcohol obtenidas al incorporar los volúmenes indicados en la tabla de cantidades creciente de las mezclas de aceite de Ricino/etanol, 1/1 (con etanol viscosidad 9.64 cSt, con 2-propanol, 8.26) a un diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt. Estas mezclas se adicionan a 4.75 mL de diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt, para conseguir los porcentajes indicados.

Mezcla	Ricino/alcohol (mL)	Contenido (%)	Proporción (%) Diesel/Ricino/Alcohol	EtOH (cSt)	2-PrOH (cSt)
B0	0.0	0.0	100/0/0	3.47	3.47
B5	0.25	5	95/2.5/1.2.5	3.87	3.01
B10	0.53	10	90/5.0/5.0	3.90	3.44
B15	0.84	15	85/7.5/7.5	4.23	3.70
B20	1.19	20	80/10/10	5.02	3.41
B25	1.58	25	75/12.5/12.5	6.39	3.83
B30	2.04	30	70/15/15	6.53	4.00
B35	2.57	35	65/17.5/17.5	7.64	4.43
B40	3.17	40	60/20/20	8.10	4.95
B45	3.88	45	55/22.5/22.5	*9.19	5.61
B50	4.75	50	50/25/25		6.00
B55	5.81	55	45/27.5/27.5		6.76
B60	7.13	60	40/30/30		7.51

* No es posible obtener una disolución homogénea, dado que aparecen dos fases.

No obstante, no se obtienen las ventajas que cabría esperar de unos materiales con las viscosidades tan diferentes, sobre todo en el caso del isopropanol, donde no se aprecian prácticamente variación alguna. En las mezclas triples, recogidas en la Tabla 3.47, si se consiguen ventajas apreciables, ya que en el caso del etanol, puede producirse un reemplazo del 45-50% (en el caso del aceite este reemplazo es solo del 20%). En el caso del isopropanol el reemplazo es del 35-40%, similar que con el aceite.

Tabla 3.46. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los volúmenes indicados de los alcoholes etanol (1.3 cSt) y 2-propanol (1.63 cSt) a 4.75 mL de Ecodiesel obtenido de aceite de Ricino, de viscosidad 75.68 cSt.

Mezcla	ALCOHOL (mL)	CONTENIDO (%)	ETANOL (cSt)	2-PROPANOL (cSt)
B0	0.0	0.0	75.68	75.68
B5	0.25	5	52.37	66.72
B10	0.53	10	38.06	59.17
B15	0.84	15	34.56	45.69
B20	1.19	20	25.10	33.96

RESULTADOS

B25	1.58	25	22.18	30.03
B30	2.04	30	20.90	25.48
B35	2.57	35	12.53	20.71
B40	3.17	40	10.33	17.65
B45	3.88	45	8.72	12.85
B50	4.75	50	7.61	10.21
B55	5.81	55	5.90	9.06
B60	7.13	60	4.92	8.06
B65	8.82	65	4.56	6.83
B70	11.08	70	3.38	5.73
B75	14.25	75	3.11	4.72
B80	19.0	80	3.01	3.27
B85	26.91	85	2.90	2.93
B90	42.75	90	2.70	2.63

Tenemos por tanto, que el aceite de Ricino, a pesar de su elevada viscosidad, puede constituir un biocombustible de segunda generación muy adecuado para su aplicación en motores diesel convencionales, pero en mezclas con etanol, otro material de carácter renovable. Es de destacar que puede hacerse en forma directa, como aceite puro, bien en mezclas ricino/etanol (30/70) aunque en forma de Ecodiesel/etanol puede emplearse en mayor concentración, (40/60).

Tabla 3.47. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples Diesel/EcoRicino/alcohol obtenidas al incorporar los volúmenes indicados de cantidades crecientes de las mezclas de Ecodiesel obtenido a partir de aceite de Ricino (viscosidad 75.68 cSt) /etanol, 1/1 (con etanol viscosidad 7.61 cSt, con 2-propanol, 10.21) a un diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt. Estas mezclas se adicionan a 4.75 mL de diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt, para conseguir los porcentajes indicados.

Mezcla	EcoRicino/alcohol (mL)	Cont. (%)	Proporción (%) Diesel/EcoRicino/Alcohol	EtOH (cSt)	iPrOH (cSt)
B0	0.0	0.0	100/0/0	3.47	3.47
B5	0.25	5	95/2.5/1.2.5	3.44	2.90
B10	0.53	10	90/5.0/5.0	3.68	2.97
B15	0.84	15	85/7.5/7.5	3.81	3.45
B20	1.19	20	80/10/10	4.07	3.83
B25	1.58	25	75/12.5/12.5	4.36	4.31
B30	2.04	30	70/15/15	4.59	4.64
B35	2.57	35	65/17.5/17.5	4.76	5.20
B40	3.17	40	60/20/20	5.04	5.79
B45	3.88	45	55/22.5/22.5	5.35	6.31
B50	4.75	50	50/25/25	5.74	6.89
B55	5.81	55	45/27.5/27.5	6.10	7.39
B60	7.13	60	40/30/30	6.39	7.65

RESULTADOS

B65	8.82	65	35/32.5/32.5	6.72	7.80
B70	11.08	70	30/35.5/35.5	6.95	8.21
B75	14.25	75	25/37.5/37.5	7.94	9.21

En mezclas triples diesel/Ricino/alcohol, presenta mejor comportamiento el isopropanol, ya que con etanol la proporción máxima es 80/10/10, mientras que con isopropanol la proporción es 60/20/20. En forma de Ecodiesel, sin embargo las proporciones óptimas son prácticamente las mismas 60/20/20. Es decir, en mezclas triples es indiferente emplear isopropanol con Ricino o con EcoRicino. De usar etanol, si es aconsejable emplear EcoRicino, en lugar del aceite sin tratar.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tras la evaluación de la información recogida en la Introducción, podemos concluir que la transformación de los aceites y grasas para obtener biocombustibles, en la forma del denominado biodiesel convencional, presenta en estos momentos una gran dificultad, al no haber una demanda suficiente de la glicerina que se obtiene en grandes cantidades en el proceso de obtención de los FAME. Aún no existen tecnologías capaces de conseguir la valorización de la glicerina a productos de gran consumo, de una forma suficientemente rentable.

Por otra parte, si hay un conjunto de tecnologías realmente disponibles capaces de la transformación de los aceites y grasas en biocombustibles de forma rentable, sin generar residuos voluminosos de glicerina (Figura 1.3). De estos procedimientos cabría destacar los que producen los denominados "diesel renovable", debido a que su composición se asemeja a la de los combustibles fósiles derivados del petróleo, por lo que pueden emplearse puros, sustituyendo al diesel convencional. Esto se puede llevar a cabo mediante varios procesos (cracking o pirólisis, hidrodeshidrogenación y hidrotratamiento) descritos para obtener estos biocombustibles que se asemejan al diesel de petróleo [6-9]. Para la obtención del denominado *diesel renovable*, *diesel verde* o *green diesel*, una de las mejores soluciones consiste en realizar alguno de estos procesos, como el hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales (Figura 1.10), en las mismas instalaciones de refinerías existentes, para el procesamiento del crudo petrolífero [71]. Estos procedimientos estarían aconsejados para su aplicación en aceites con un alto contenido en ácidos grasos libres, ya que la catálisis, en medio básico, generaría elevadas concentraciones de jabones, desactivando el catalizador y las reacciones con catalizadores ácidos no son suficientemente rentables.

De los procesos que permiten integrar la glicerina en el biocombustible, basados en tratamientos alcalinos, los más adecuados serían aquellos que integran la glicerina en forma de derivados acilados. De entre estos, el más rentable de los descritos es el que se basa en la obtención de una metanólisis selectiva empleando CaO como catalizador alcalino [216]. Mediante el empleo de un catalizador con centros básicos débiles se logró optimizar las condiciones de reacción para obtener, mediante el control de la cinética de proceso de metanólisis selectiva, los mismos resultados descritos por la aplicación de las lipasas para obtener Ecodiesel [181-186,202-215]. Esta selectividad tan claramente definida, que evita la producción de glicerol, se debe a los centros básicos más débiles en la superficie CaO, en comparación con las moléculas homogéneas de NaOH, el catalizador más habitual para la

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

producción del biodiesel convencional. Los catalizadores básicos heterogéneos más débiles son suficientes fuertes para transesterificar alcoholes primarios (como los de las posiciones 1 y 3 del glicerol), pero no como para obtener la metanólisis de alcoholes secundarios (como aquellos en posiciones 2 del glicerol) en general mucho más difícil de lograr.

De entre los métodos que permiten la integración de la glicerina, el empleo de reactivos como el carbonato de dimetilo o el acetato de metilo, les hace ser económicamente menos competitivos que la alcoholólisis selectiva enzimática que emplea etanol. La debilidad de este método está en el empleo de lipasas, más costosas que los catalizadores homogéneos alcalinos. El empleo de CaO, en condiciones heterogéneas mejora estos procesos, desde el punto de vista económico, ya que el CaO es más económico y además permite su reutilización. Este catalizador (dado el carácter débilmente básico de sus centros activos) tiene aun el hándicap de necesitar operar en elevadas condiciones de temperaturas, relativamente elevados pesos de catalizador y tiempos de reacción de más de una hora.

Los resultados obtenidos en la presente tesis ponen de manifiesto que es posible optimizar las condiciones de operación empleando un catalizador más eficiente como es el metóxido sódico, operando en condiciones homogéneas, para obtener la metanólisis selectiva de los triglicéridos, de forma similar a lo obtenido con las lipasas o con el CaO en forma heterogénea.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Metóxido Sódico como Catalizador Homogéneo en la Alcohólisis Selectiva de Triglicéridos.

Los resultados recogidos en la Tabla 3.1 muestran que operando con dos tipos de aceites reciclados como materias primas para la obtención de biocombustibles de segunda generación, trabajando bajo diferentes condiciones experimentales para obtener, mediante control cinético, un proceso selectivo que excluye la producción de glicerina.

Se estudian dos tipos de aceites reciclados, Albabio (viscosidad 62.1 cSt), proporcionados por una empresa productora de biodiesel convencional ubicada en Almería y un aceite reciclado local, que denominamos Córdoba (viscosidad 75.3 cSt). Las condiciones estándar empleadas son: 12 mL de aceite, etanol absoluto y concentraciones variables de una disolución acuosa 10 N de NaOH para obtener la concentración alcalina adecuada, tiempo de reacción 1 hora y temperaturas de reacción entre 45 °C y 80 °C. Las concentraciones de glicerina producidas son relativamente elevadas (0.1-0.8 %). Aunque la conversión es elevada, en todos los casos se obtienen elevadas concentraciones de diglicéridos (siendo baja la selectividad), que generan valores de viscosidad relativamente elevados.

En este caso, se limita la intensidad de los parámetros fundamentales de operación para controlar el proceso operando con etanol, menos activo que el metanol, y como catalizador una disolución acuosa de NaOH. Se investigan varias proporciones de la mezcla aceite/alcohol y catalizador químico empleado (cantidad y tipo). Los resultados obtenidos serían adecuados por los valores de viscosidad, como puede comprobarse en la Figura 4.1, que recoge los valores de viscosidad (Tabla 3.2), pues podrían emplearse en mezclas B10-B20, pero las concentraciones de glicerina, en algunos casos excederían los niveles exigidos por la norma EN14214, a pesar de la reducción de concentración tras las diluciones.

A fin de minimizar la producción de glicerina se ha investigado el empleo de metóxido sódico como catalizador, obtenido por reacción con metanol, empleando una determinada cantidad de etanol del 96% de pureza, que actúa como disolvente, aunque también una parte reacciona con los triglicéridos. La mezcla metanol/etanol, además de los efectos sobre el control cinético, favorece la obtención de una segunda fase (debido a la baja solubilidad del metanol) en la que es arrastrada la pequeña cantidad de glicerina que se forme en el proceso. Es decir, se consigue “limpiar” el biocombustible en el mismo proceso de síntesis. Como

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

catalizador en este caso actúa el metóxido sódico, obtenido por reacción del NaOH con metanol, previo a la reacción de alcoholisis.

Los resultados recogidos en la Tabla 3.4 ponen de manifiesto que, con el empleo de una mezcla de metanol y etanol, es posible conseguir el esquema de síntesis recogido en la Figura 1.15, en el que tras la reacción, con un simple filtrado es posible obtener el biocombustible denominado Ecodiesel. En efecto, cuando no se emplea etanol, se obtiene un elevado volumen de alcohol en la fase inferior, debido a la baja solubilidad del metanol con el biocombustible. El etanol se mantiene en parte en el biocombustible, lo que genera un aumento en el rendimiento del proceso, la pequeña cantidad de residuo sirve para eliminar la pequeña cantidad de glicerina que se genera. También hay que señalar que además de FAME se obtiene una mezcla compleja de FAMEs, FAEEs y MGs.

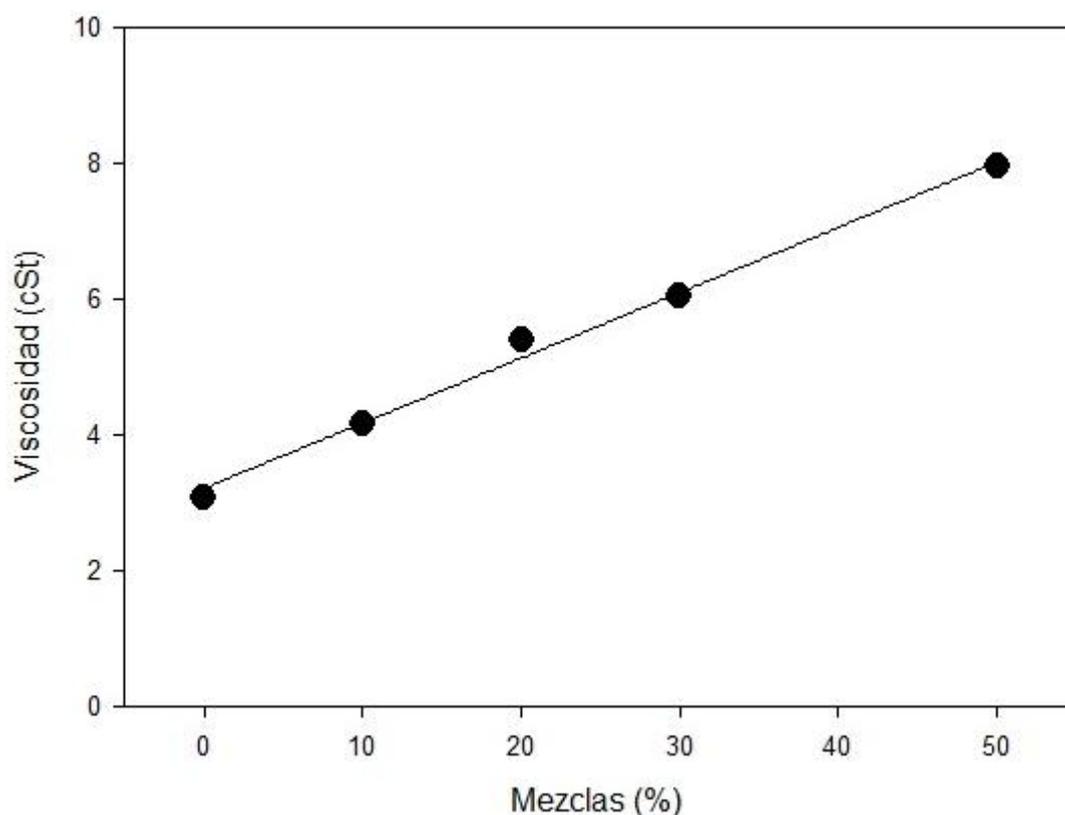


Figura 4.1. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con un biocombustible obtenido por transesterificación selectiva de un aceite reciclado, de acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 3.2.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por otra parte, merece la pena destacar que, en los procesos enzimáticos hay que emplear etanol absoluto, mientras que en el proceso de control cinético, se emplea etanol 96%, mucho más económico. Sin embargo, la menor selectividad del proceso químico se resuelve mediante el empleo de la mezcla MeOH/EtOH, en las proporciones optimizadas. De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 3.4, la proporción óptima de los reactivos: Aceites/EtOH/MeOH/NaOH sería: 100/10/7/0.7. Estos parámetros optimizados se han aplicado con éxito a escala de planta piloto en la planta de Seneca Green Catalyst, SL (Figura 2.3).

Estos resultados pueden ser refinados, en lo que respecta la optimización de las condiciones de operación porque se han obtenido empleando aceites de diferentes características (usados, grasa animal, etc.). Además, el metóxido sódico empleado como catalizador se ha sintetizado "in situ", de ahí el "error" experimental cometido en esta síntesis. A fin de evitar estas interferencias en los resultados obtenidos en la optimización de las condiciones, para conseguir el control cinético de la alcoholisis parcial de los triglicéridos, se han realizado una serie de experimentos empleando aceite de Girasol, de uso alimentario y como catalizador un metóxido sódico comercial, que garantiza la homogeneidad de su comportamiento.

4.1.1. Influencia de las diferentes proporciones de aceite, alcoholes, NaOMe comercial y HCl como neutralizante, en la proporción de biocombustibles obtenidos respecto, a los residuos generados.

Como consecuencia de estos estudios, relativos a las proporciones óptimas de los reactantes, para conseguir una viscosidad lo más baja posible, los resultados reflejados en la Tabla 3.6, ponen de manifiesto que, para una mezcla aceite/EtOH/MeOH/NaMeO, las proporciones óptimas son 10/1/0.3/0.4. También se consiguen buenos resultados con la relación 10/1/0.5/0.2. Los resultados obtenidos con tiempos de reacción de 30 minutos, recogidos en la Tabla 3.7, indican que los tiempos de reacción estudiados no son relevantes.

Es de destacar que los resultados obtenidos con grasa animal ponen de manifiesto que esta materia prima proporciona un biocombustible de excelentes propiedades a temperaturas altas o moderadas de excelente aspecto (Figura 3.2), pero que a temperaturas próximas a los 0.0 °C, se enturbia de forma apreciable (Figura 3.3), lo que no lo hace recomendable para su

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

aplicación como biocombustible. Por tanto, para la valorización de este tipo de materias primas, ricas en ácidos grasos saturados, sería más recomendable su tratamiento en las mismas instalaciones de refinerías existentes, para el procesamiento del crudo petrolífero, mediante hidrotreamiento catalítico [71], para producir el denominado *diesel renovable*, *diesel verde* o *green diesel*.

La optimización obtenida pudiera ser suficiente, desde la óptica de un estudio dirigido a unos resultados de tipo académico, donde el interés estaría dirigido a demostrar la posibilidad de obtener un control cinético de un proceso consecutivo, empleando cualquier tipo de aceite. Así, la aplicación de un aceite de mayor acidez que los 0.2 ° del aceite de Girasol, se resuelve incrementado proporcionalmente la cantidad de metóxido sódico. Así, los resultados obtenidos con un aceite usado (Tabla 3.8), ponen de manifiesto que la acidez del aceite usado requiere el empleo de una mayor cantidad de NaMeO, pasando de los 2 mL que se requieren con el aceite de girasol refinado, acidez 0.2 °, a los 0.4-0.5 mL requeridos con el aceite usado, de acidez 0.8 °. Aunque hay que destacar que la ausencia de etanol lleva a la generación de una mayor cantidad de glicerina, de forma que la proporción de metanol/etanol es un parámetro esencial para conseguir el control cinético del proceso.

Estos estudios se dirigen a la aplicación industrial de este proceso, por ello se han continuado ensayos dirigidos a reducir la cantidad de alcoholes residuales, necesarios para “lavar” el biocombustible de la mínima cantidad de glicerina producida, pero es importante reducir estos alcoholes a la mínima cantidad necesaria. Dado que el HCl, usado en la neutralización del metóxido empleado como catalizador, contiene una importante proporción de agua, la reducción del HCl (consecuencia de la consiguiente reducción del metóxido sódico empleado) debe redundar en la reducción de los residuos. Así, se ha comprobado en los resultados recogidos en la Tabla 3.9.

Los resultados obtenidos en lo que respecta a rendimiento y selectividad son muy parecidos, ya que la conversión es 100% en todos los casos, y las selectividades oscilan en el intervalo 90 a 98%. Las viscosidades se obtuvieron en un estrecho intervalo de 4.0 a 5.5 cSt, aproximadamente. Sin embargo, los contenidos de los productos de reacción son variables, pudiéndose concluir que con estos ajustes del HCl empleado se consigue como máximo reducir la cantidad de residuos en un 8% del volumen total, pero con una cierta reducción de la calidad del biocombustible, ya que la viscosidad sufre un cierto aumento, de 5.0 cSt a 8.5 cSt,

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

aproximadamente. Así, para 100 mL de aceite de girasol la proporción más adecuada es la que contiene como reactivos una mezcla de 15 mL de EtOH, 5 mL de MeOH y 3 mL de metóxido sódico. La aplicación de un aceite usado parece que aconseja emplear un 25% más de metóxido sódico.

Estos estudios se confirman operando a escala de “banco de pruebas” o “benchmark”, operando en un reactor de 2 litros, termostatzado, con agitación continua de 300 rpm, empleando un agitador electrónico a varilla Heidolph RZR 2102 control. Los resultados recogidos en la Tabla 3.10 afinan las conclusiones obtenidas en los estudios a escala de laboratorio, en el sentido de aconsejar el empleo de una mezcla de alcoholes etanol/metanol 1/2, que a su vez están en la proporción 1/7, alcohol/aceite. La cantidad de metilato sódico, respecto al aceite es 1/25. En estas condiciones se puede llegar a obtener solo un 9% de residuos, respecto al biocombustible denominado Ecodiesel. Al emplear metanol solo, o al emplear grasa animal se genera un 11 % de residuos. Los aceites usados generan un 13 % de residuos. Es decir, la relación de concentraciones volumétricas óptima es 100/5/10/4, para aceite/etanol/metanol/metóxido sódico.

Los resultados obtenidos en estos estudios, recogidos en las Tablas 3.6 a 3.9, han servido para acotar los límites de aplicación del test de Warnquist [225]. En este sentido, se considera que la presencia de más de un 5% de DG no pasa el test. Pero un positivo no excluye (como muchos autores proponen) que el biocombustible pueda contener cualquier cantidad de MG, ya que este compuesto es de hecho más soluble en el metanol que los propios FAMES o FAEEs de referencia para el test. Por otra parte, el volumen relativo de materia grasa obtenido en el test, en la práctica se puede asociar a la cantidad de DGs presentes, ya que estos compuestos, al igual que los TGs, son muy poco solubles en el metanol.

Por tanto, los resultados obtenidos, contrastados con cromatografía de gases, permiten concluir que el test de Warnquist puede considerarse una herramienta valiosa para controlar la calidad del biodiesel convencional y del Ecodiesel, ya que aparecen “negativos” con valores de viscosidad iguales o superiores a 6.0 cSt, que se corresponden a concentraciones de DG \geq 8.0 %.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.2. Influencia de las diferentes proporciones de aceite, alcoholes, NaOMe comercial y ácido fosfórico como neutralizante, en la proporción de biocombustibles obtenidos respecto, a los residuos generados.

Otra estrategia investigada para reducir el volumen relativo de residuos es el empleo de ácido fosfórico como agente de neutralización, en lugar del HCl. El ácido HCl, por unidad de volumen, es más económico que el ácido fosfórico, pero el HCl va acompañado de 2/3 partes de agua, y su equivalente ácido es 1, mientras que el del ácido fosfórico es 3. Los resultados obtenidos empleando ácido fosfórico (Tabla 3.11), ponen de manifiesto que aplicando las mismas condiciones óptimas de reactivos, aceite/etanol/metanol/metóxido sódico, se obtiene una importante reducción en los residuos obtenidos, ya que estos oscilan en el intervalo 5-8 %, del volumen del biocombustible producido, frente al 9-13% producido con HCl.

Tenemos por tanto que se han conseguido optimizar unas condiciones muy adecuadas, para reproducir con bastante fidelidad los resultados conseguidos con las lipasas, en lo que respecta a la obtención de Ecodiesel, una mezcla 2/1 de FAMES/MGs, sin glicerina, y con una exigua pérdida de reactivos. Pero a cambio, según los resultados obtenidos en los anteriores experimentos, parece ser que hay que emplear temperaturas relativamente elevadas, 60 °C, lo que no es necesario con las lipasas, que operan con gran eficiencia en el intervalo 25-40 °C.

Dado que la temperatura de reacción es un factor económico de primera magnitud, igual sucede con el tiempo de reacción, donde ya se ha comprobado que entre una y media hora no se obtienen diferencias apreciables, se ha diseñado una serie de experimentos, controlando los resultados obtenidos a diferentes tiempos de reacción y a diferentes temperaturas, para optimizar las condiciones de tiempo y temperatura mínimas para obtener Ecodiesel, mediante el control cinético del proceso.

De acuerdo con los resultados recogidos en la Tabla 3.12 se puede concluir que al elevar la temperatura de reacción de 20 a 60 °C, prácticamente no se consigue una variación apreciable en la actividad catalítica. Los tiempos de reacción a partir de 10 minutos, tampoco parecen manifestar efecto alguno sobre el rendimiento del proceso. Estos resultados se pueden explicar considerando que las energías de activación con que opera el metóxido sódico son muy bajas, basta que se pongan en contacto el anión metilato con el carbono carbonílico,

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

para conseguir la reacción de sustitución a cualquier temperatura, dada la eficiencia del catalizador homogéneo de carácter básico.

Esto se consigue, fundamentalmente garantizando dos tipos de parámetros: unas proporciones adecuadas de aceite/alcohol/metilato sódico y una agitación suficiente para permitir la homogenización de los componentes del proceso, que son completamente insolubles entre sí. De acuerdo con los resultados, un reactor discontinuo, útil para la producción de biocombustibles, sólo debe garantizar unas condiciones de agitación de al menos 300 rpm, para conseguir la homogenización de los componentes del proceso, es decir, que se garantice el contacto entre las moléculas reactantes. No se necesitaría un dispositivo especial para calentar a una temperatura determinada, ya que con unas concentraciones relativas adecuadas de reactivos, puede operar de forma eficiente con tiempos de reacción de 5 a 60 minutos y temperaturas en el intervalo 25-60 °C. Obviamente, desde un punto de vista económico convendrán tiempos cortos, 10-15 minutos y temperatura ambiente, lo que significa un notable ahorro de tiempo y energía. La sustitución de parte del metanol por etanol, es lo que permite la generación de un menor volumen de residuos, favoreciendo la selectividad del proceso.

De hecho, se han seleccionado concentraciones de reactivos aún más pequeñas de las empleadas en la Tabla 3.11, tanto en alcoholes como en metóxido sódico a fin de optimizar el proceso desde el punto de vista económico. Es decir, asumimos que al minimizar los reactivos se obtendrán biocombustibles que requieran su uso en mezclas con diesel convencional. Pero el ahorro es importante pues se pasa de una proporción aceite/etanol/metanol/metóxido sódico 100/10/5/4 a 100/5/5/1, con un ahorro adicional de ácido fosfórico, al pasar de 0.72 mL a solo 0.1 mL. Estos resultados se reproducen con aceites usados, empleando una cantidad algo mayor de metóxido sódico, como puede comprobarse en la Tabla 3.14.

En la práctica se emplea la mitad de los reactivos, a costa de aumentar la viscosidad del intervalo 4-6 cSt a 13-16 cSt. Pero si pretendemos emplear en mezclas (el Ecodiesel), como máximo B30, no tiene sentido forzar una calidad, que no se necesitará, y que doblaría el costo económico de los reactivos. Esto se puede comprobar en la Figura 4.2, donde se recogen los resultados de las Tablas 3.13 y 3.15.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

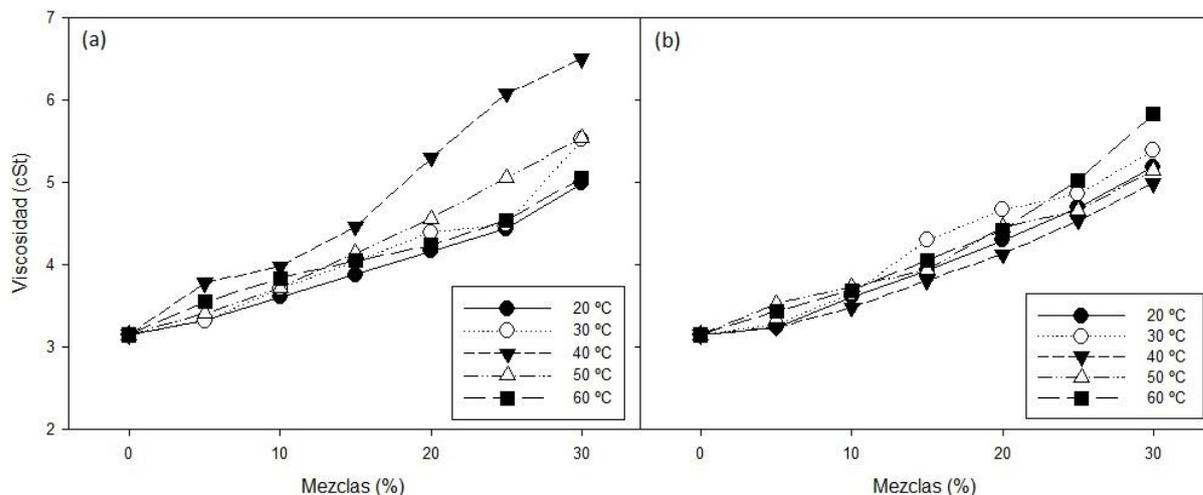


Figura 4.2. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con diferentes biocombustible obtenidos a diferentes temperaturas de reacción, por transesterificación selectiva de (a) aceite de Girasol (Tabla 3.13) y (b) un aceite reciclado (Tabla 3.15).

Los resultados consignados en las Tablas 3.16 y 3.17, operando en tanque agitado (condiciones benchmark), confirman los resultados previamente obtenidos a escala de laboratorio. Esto permite confirmar que es posible obtener biocombustibles, tanto a partir de aceite de Girasol como de aceites usados, en unas instalaciones muy simples, operando en condiciones extraordinariamente suaves de temperatura (condiciones ambientales 20-30 °C), tiempos muy pequeños de reacción entre 5-15 minutos, y bajas concentraciones de reactivos, a un costo realmente bajo.

Esto puede comprobarse en la Figura 4.3, donde se recogen los resultados de la Tablas 3.18, en los que se pone de manifiesto que viscosidades del orden 4-16 cSt, una vez mezclados como aditivos, en forma de B20 adquieren valores de viscosidad adecuados para su empleo en motores diesel convencionales. En esta Figura se puede constatar además que, biocombustibles de muy diferente viscosidad adquieren valores prácticamente similares tras su mezcla como B20.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

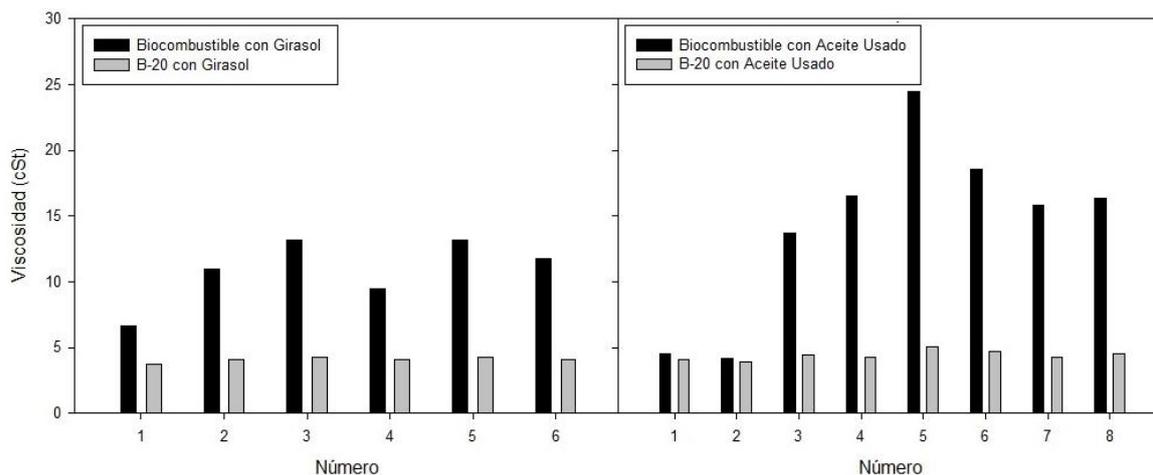


Figura 4.3. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional al 20% (B20) con diferentes biocombustibles obtenidos en condiciones muy suaves de reacción a partir de aceite de girasol y aceite usado, recogidos en las Tablas 3.16 y 3.17.

4.1.3. Comportamiento de diferentes tipos de aceites como materias primas, operando en condiciones extremadamente suaves de temperatura y tiempos de reacción.

En las Tablas 3.20 a 3.23 se recogen los resultados obtenidos con diferentes materias primas, operando en condiciones óptimas para obtener Ecodiesel, en las condiciones menos energéticas posibles, a fin de obtener la mínima concentración de residuos. Es decir, operando a diferentes tiempos de reacción, a 30 °C, y a 300 rpm, con proporciones óptimas de alcoholes y NaOMe, respecto al aceite estudiado (en mL: 100/5/5/1, aceite/etanol/metanol/metóxido sódico), con 0.1 mL de ácido fosfórico como agente de neutralización, se obtienen menos residuos que con HCl. Al mismo tiempo, se confirma que con 15 minutos es suficiente para obtener resultados óptimos. Estas reacciones consiguen valores de viscosidad en el margen 11 a 14 cSt, cuando se emplean como materias primas aceites de semillas comestibles: aceites de Girasol, Soja y Colza respectivamente. Con el aceite de Ricino, se obtienen márgenes de viscosidad de 64 a 106 cSt. Al comparar con los resultados recogidos en la Tabla 3.19, se puede constatar que las condiciones seleccionadas se establecen más que para obtener un biocombustible óptimo, capaz de ser usado como B100, se opta por evitar la generación de residuos y subproductos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Puede comprobarse en la Figura 4.4, que recoge los datos de la Tabla 3.24, como las mezclas B20-B25 adquieren valores adecuados de viscosidad, tras mezclar el Ecodiesel, obtenido del aceite de Soja, con diesel convencional. En el caso del aceite de Ricino, sólo se pueden emplear las mezclas B15 como se puede comprobar en la Figura 4.4, en la que se representan los datos de la Tabla 3.25.

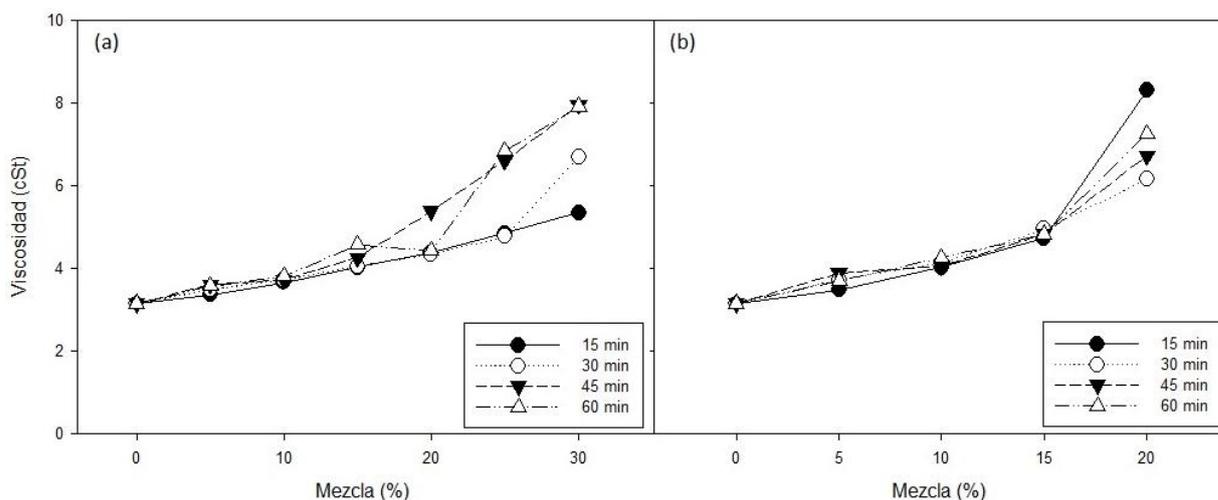


Figura 4.4. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con los biocombustibles obtenidos por transesterificación a diferentes tiempos de reacción, (a) del aceite de Soja (Tabla 3.24) y (b) del aceite de Ricino (Tabla 3.25).

4.1.4. Aplicación de reacciones sucesivas, operando en condiciones extremadamente suaves.

La aplicación de reacciones sucesivas, en condiciones suaves, permite mejorar de forma importante la viscosidad, minimizando el volumen de residuos, como puede comprobarse en las Tablas 25 y 26, aplicadas a los aceites de Girasol y Colza. Pero pueden obtenerse valores inferiores mediante reacciones sucesivas, como se puede comprobar en la Tabla 25. Así, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.26, podemos comprobar que el aceite de Colza puede mejorar los valores de viscosidad tras reacciones sucesivas. Con dos reacciones sucesivas con estos aceites comestibles bastaría para obtener valores de viscosidad similares a las obtenidas para el biodiesel convencional. Esto sucede de forma similar con los aceites usados (Tabla 3.29).

La aplicación de reacciones sucesivas, en general, no es de utilidad especial si los biocombustibles se aplican en mezclas del tipo B20 o B30, pero para el aceite de Ricino, un

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

aceite no comestible, y por tanto un aceite capaz de producir biocombustibles de segunda generación, con una viscosidad extraordinariamente elevada (227 cSt), si tiene interés para poder aplicarse en mezclas mayores al B15.

En la Tabla 3.27 se recogen los resultados obtenidos con el aceite de Ricino, pudiéndose comprobar como con una primera reacción de baja la viscosidad de 227 cSt a 93 cSt. Una segunda reacción lleva a 34.5 cSt y una tercera a 9.3 cSt. Empleando este Ecodiesel de Ricino, obtenido en tres reacciones sucesivas, en mezclas con diesel convencional, permite operar con mezclas B25, como puede comprobarse en la Figura 4.5, obtenida a partir de la Tabla 3.28.

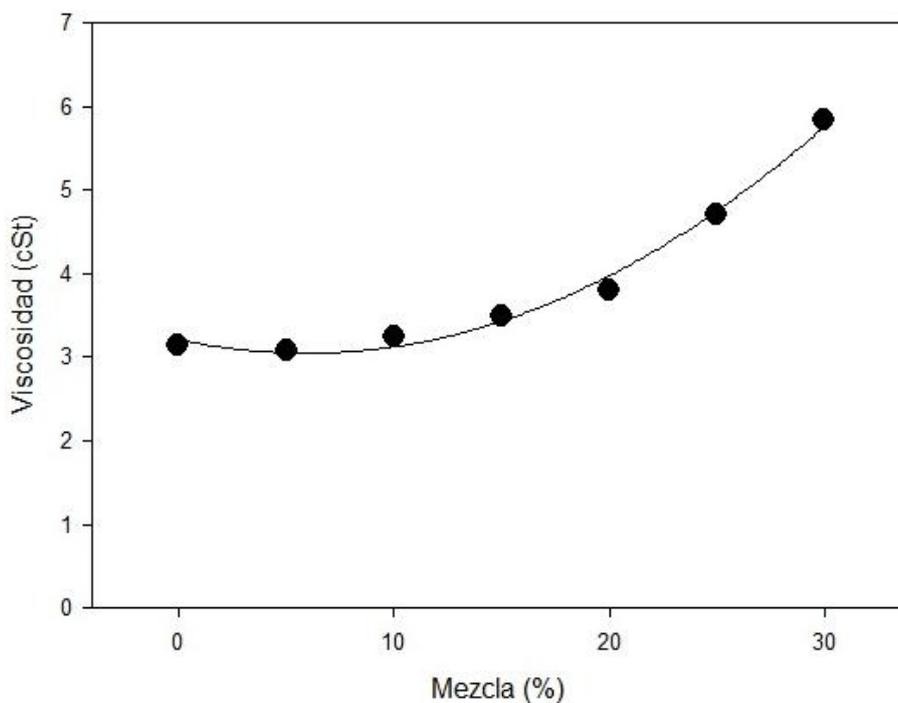


Figura 4.5. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con un biocombustible (viscosidad 9.25 cSt) obtenidos tras tres reacciones sucesivas de transesterificación de aceite de Ricino, según los datos de Tabla 3.28.

4.2. Decoloración, Purificación y Limpieza de Aceites Reciclados.

Las materias primas que pueden proporcionar triglicéridos útiles para la obtención de biocombustibles, capaces de sustituir los hidrocarburos de origen fósil que componen el combustible diesel convencional, generalmente necesitan un tratamiento previo diferenciado, según la naturaleza muy variada de los materiales que se emplean como materia prima. Una parte del costo económico final del biocombustible puede reducirse optimizando este proceso de preparación de la materia prima.

4.2.1. Aceites de semillas sin refinar como materia prima para la producción de Ecodiesel.

En la actualidad, a fin de homogeneizar el proceso de transesterificación, en lo que respecta a las cantidades de reactivos empleados en el proceso (la acidez y la humedad son parámetros importantes) se prefiere (y se suele) emplear aceites refinados para consumo humano. De esta forma garantizan unos parámetros homogéneos de partida. La aplicación de aceites reciclados constituye un elemento de inseguridad (al partir de valores de acidez y humedad muy diferentes). Esto se suele abordar empleándolo con mezclas variables con aceites refinados.

Pero si se prescinde de todo, o de parte, de este proceso de refinado se podrá generar una notable reducción del costo de la materia prima, dado que se trata de un proceso relativamente complejo, compuesto de cinco pasos, adicionales al proceso de extracción de las grasas de las semillas.

Tras los tratamientos de refinado (detallados en el apartado 3.2 de la metodología) para su aplicación en usos alimentarios, se consigue un producto final homogéneo y limpio, muy adecuado para garantizar su empleo como materia prima en procesos de transesterificación. De acuerdo con los resultados obtenidos al emplear como materia prima el aceite extraído, sin realizar ningún tipo de tratamiento de refino (Tabla 3.30) se obtienen los mismos resultados que aplicando aceites exhaustivamente refinados. La única diferencia se obtiene al tener que incorporar una operación de filtrado de las “gomas” precipitadas, pero que ya se tiene que realizar en la obtención del Ecodiesel, para eliminar las sales de Na_3PO_4 , producidas en el proceso de neutralización del catalizador de metóxido sódico.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Por tanto, habría que considerar la conveniencia de aplicar estos aceites de semillas sin refinar como materias primas en la producción del Ecodiesel, dado que se produciría una reducción notable del costo de producción del aceite, al ser eliminados los cinco pasos aplicados en el refinado de los aceites de uso alimentario.

4.2.2. Posibilidades de aplicación de aceites de materias residuales, de origen alimentario o industrial.

Los resultados obtenidos con dos tipos de residuos industriales, que han de ser gestionados con el consiguiente costo económico, presentan conclusiones diferentes. Los residuos obtenidos en la fabricación de mayonesa, incluyendo aquella que ha cumplido su fecha de caducidad, y necesita ser retirada del mercado, resulta un material adecuado para la producción de Ecodiesel, como puede comprobarse en las Figuras 2.5 (a) y 3.6, en las que se presenta el cromatograma del producto obtenido en la metanólisis selectiva del aceite extraído del residuo de mayonesa, y el correspondiente aceite, respectivamente.

Sin embargo, los aceites extraídos de una bentonita, aplicada en la purificación de aceites destinados a usos alimentarios, no resultan adecuados para la obtención de Ecodiesel mediante una ruta alcalina (Figura 3.8), debido a la elevada acidez que contiene este aceite (Figura 3.7). Ello no impide la valoración de este aceite por otro tipo de ruta, como sucedería con cualquier aceite con elevada acidez, como puede ser su transformación en Green Diesel (Figura 1.10), mediante hidrot ratamiento, junto con hidrocarburos de petróleo en un reactor de lecho fijo, mediante el uso de un catalizador de hidrot ratamiento comercial de tipo NiMo, en instalaciones dedicadas a la desulfuración de los combustibles diesel, existentes en las refinerías actuales.

4.2.3. Purificación y decoloración de aceites reciclados.

Los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas han puesto de manifiesto que la obtención de un biocombustible adecuado, no sólo en el color, pasa por la realización de una intensa purificación del aceite residual empleado, ya que este suele contener importantes cantidades de agua y ácidos grasos libres. Estos compuestos polares retienen intensamente los pigmentos, por lo que son muy difícilmente extraídos por los sólidos adsorbentes. De hecho, la extracción previa del agua y ácidos grasos no sólo favorece la

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

realización de la posterior transesterificación, sino del proceso de eliminación de los pigmentos. Estos estudios incluso se han realizado a nivel de planta piloto, en los que si bien se demostró su eficiencia, también aportan un incremento notable en el precio final del producto.

Se han investigado fundamentalmente dos tipos de procedimientos, la aplicación de sólidos activados superficialmente mediante una metodología desarrollada por nuestro grupo para la inmovilización de enzimas y complejos organometálicos [184-186]. En este sentido, el sólido más eficiente es una bentonita, activadas por una capa exterior de AlPO_4 amorfo, obtenida por precipitación superficial sobre el sólido de partida, seguida por adsorción de ácido sulfanílico (Ácido 4-amino-bencenosulfónico o Ácido anilín-4 sulfónico. El ácido sulfanílico es fijado en la superficie del sólido por reacción del grupo amino con el ácido fosfórico presente sobre el AlPO_4 . El grupo bencenosulfónico se muestra especialmente activo en la fijación de los colorantes presentes en el aceite usado, aunque también son efectivos otros adsorbentes obtenidos al emplear varios colorantes azoicos fijados de forma covalente a los sólidos activados de la forma descrita. En la Figura 3.8 se muestra el efecto de estos adsorbentes. Estos sólidos han sido sintetizados y aplicados a escala de planta piloto, en las instalaciones de Seneca Green Catalyst, SL (Figura 3.10).

De hecho, estos sólidos activados son realmente competitivos con los sólidos comerciales disponibles al efecto, los más usuales lo constituyen carbones activos como el Clarimex o61 CAE, (Figura 3.9) pero los carbones activos, bastante efectivos, presentan la dificultad adicional de necesitar el filtrado del biocombustible para perder los pigmentos en suspensión.

Los estudios realizados a escala de planta piloto han demostrado la necesidad de emplear una gran cantidad de sólido adsorbente para obtener una limpieza adecuada, dada la elevada concentración de pigmentos coloreados en los aceites reciclados (Figura 3.8). Esto produce un incremento cierto en los costes de producción ya que, aparte del costo de dichos adsorbentes hay que considerar la gestión posterior de dichos (voluminosos) residuos. Por esto, para la obtención de forma económicamente viable de biocombustibles, es fundamental desarrollar un procedimiento de purificación del aceite usado, previo a su aplicación como materia prima para la producción del biocombustible.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Otra metodología investigada ha sido la extracción líquido-líquido del aceite usado crudo, con una pequeña fracción de metanol con metóxido sódico. Este procedimiento, además de extraer los pigmentos responsables del color, elimina el agua y los ácidos grasos libres. El proceso, a pesar de las condiciones suaves de ejecución produce una transesterificación limitada, lo que conduce a una mezcla de TGs, DGs y FAMEs, con una viscosidad en el rango 15-20 cSt y completamente limpio de ácidos grasos, agua y reducido su coloración. Esto permite su empleo directo como biocombustible en mezclas de hasta B30 (Figura 3.12).

En el caso de ser aplicado para obtener un biocombustible de mayor calidad (menor viscosidad o mejor color) se puede realizar un segundo tratamiento de decoloración en las mismas condiciones que el primer tratamiento, empleando metanol y metóxido sódico, si lo que se desea es mejorar el color (Figura 3.12), o bien una mezcla de alcoholes, metanol/etanol/metóxido sódico, si lo que se desea es reducir la viscosidad, una vez que se ha garantizado la eliminación de la mayor parte de los residuos y pigmentos. Con el empleo de etanol, junto al metanol, lo que se consigue es obtener un menor volumen de residuos, aumentando así el rendimiento.

Tenemos por tanto que los estudios realizados permiten concluir que es posible realizar la transformación de un aceite reciclado en Ecodiesel con una eficiencia muy próxima al 100%, es decir, transformando no sólo todo el aceite usado, sino prácticamente la totalidad de los reactivos empleados en el proceso (metanol y etanol) en biocombustibles. Generando volúmenes de residuos que no llegan al 5% del total del volumen de biocombustible producido. La gestión de estos residuos es muy simple, ya que sólo lo forman los alcoholes, los jabones (producidos a partir de los ácidos grasos libres que contienen los aceites usados) y las sales de fosfato sódico, resultante de la neutralización del metóxido sódico empleado como catalizador. Una vez recuperados los alcoholes, por simple destilación, quedan menos de un 1% de residuos (constituidos por los jabones, fosfatos, jabones y los pigmentos), todos ellos de carácter biodegradable y por tanto, muy fáciles de gestionar.

El proceso estándar para la transformación de un aceite reciclado, tal como lo entregan los recolectores primarios, pasaría por la realización de un paso de limpieza y otro paso de transformación. Ambos procesos se pueden realizar en unas condiciones de operación extraordinariamente simples, ya que la única exigencia técnica de las instalaciones es el

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

empleo de un reactor de tanque agitado, capaz de conseguir un mínimo de 300 rpm, con tiempos de reacción muy cortos, 5-15 minutos, y operando a temperatura ambiente.

En el primer proceso de limpieza, los reactivos serán metanol y metóxido sódico, con unas proporciones en el margen de un 5-10% del volumen de aceite a limpiar. Por simple decantación se eliminan residuos que contiene prácticamente la totalidad del agua, ácidos grasos y la mayoría de los pigmentos responsables del color. El aceite limpio, sin ningún tratamiento adicional es sometido, en el mismo reactor tras la eliminación de los residuos, a un segundo proceso de alcoholísis parcial con una mezcla triple de etanol, metanol y metóxido sódico, en unas proporciones 100/5/5/1, de aceite purificado/metanol/etanol/metóxido sódico. Tras la neutralización del metóxido sódico con ácido fosfórico, en el mismo reactor (relación 10/1, metóxido/fosfórico) se procede a separar por decantación una segunda fase, 2-4% del volumen total, que fundamentalmente contiene los pigmentos y las sales de fosfato sódico. Tenemos por tanto que mediante este proceso en dos pasos, efectuados en el mismo reactor, a temperatura ambiente y con tiempos de reacción muy moderados, se obtiene por la alcoholísis parcial de cualquier aceite reciclado, un biocombustible sin generación de glicerina alguna y con valores de viscosidad en el margen 5-8 cSt. Esto prácticamente permitiría su uso como B100, o lo que es más interesante en mezclas a cualquier porcentaje con el diesel convencional.

El segundo proceso de producción de producción de alcoholísis selectiva de los triglicéridos mediante control cinético, para obtener el Ecodiesel estándar, constituido por una mezcla de FAMES, FAEEs y MG, sin glicerina alguna, se ha optimizado con bastante reproducibilidad, de forma que se contempla como opción general la mezcla 100/5/5/1, para cualquier aceite reciclado, una vez purificado. La purificación garantiza una materia prima de partida estándar, es decir, sin acidez ni agua alguna, una coloración reducida, por lo que es posible aplicar los estudios ya realizados.

En lo que respecta a la purificación de los aceites recogidos de los diferentes usuarios, dado que los aceites usados pueden contener muy diferentes grados de coloración e impurezas, se hace preciso adecuar el proceso de limpieza a cada partida en particular. Es decir, aplicando las condiciones recogidas en la Figura 3.12, se consigue la limpieza de cualquier tipo de aceite, porque operamos con criterios de una escala de laboratorio. Para operar a escala económica, es conveniente aplicar a cada partida las condiciones que consigan la purificación deseada, pero aplicando las cantidades de reactivos realmente necesarias.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para ello, se ha puesto a punto un método para la realización de test, mediante un ensayo manual, en el que rápidamente y de forma muy sencilla, se determinen las condiciones óptimas para producir la decoloración y purificación deseadas. De esta forma, es posible optimizar la cantidad de reactivo más aconsejable para efectuar la operación de limpieza de una partida de aceite usado determinado.

El test investigado permite llevar a cabo un diagnóstico muy rápido del comportamiento de las diferentes proporciones capaces de conseguir, fundamentalmente el nivel de color deseado, ya que la eliminación del agua y los ácidos grasos libres se consigue con cualquier proporción, dado su carácter marcadamente hidrofílico. Así, como puede comprobarse, por ejemplo en la Figura 3.13, la eliminación del color está relacionado (en este aceite concreto) con la cantidad de metóxido sódico, y no del metanol, por lo que se puede concluir que a efectos del color, la mezcla más idónea para eliminar pigmentos sería la de 100/8/2.6. Los valores de viscosidad y conversión están relacionados con los tipos de reactivos, metanol y metóxido. En cualquier caso, la variación de los valores de conversión y viscosidad no son relevantes (77-89 % y 6-12 cSt) en comparación con el cambio de color experimentado al pasar de 2.5 a 2.6%, y sobre todo de 2 a 2.6%, de metóxido sódico.

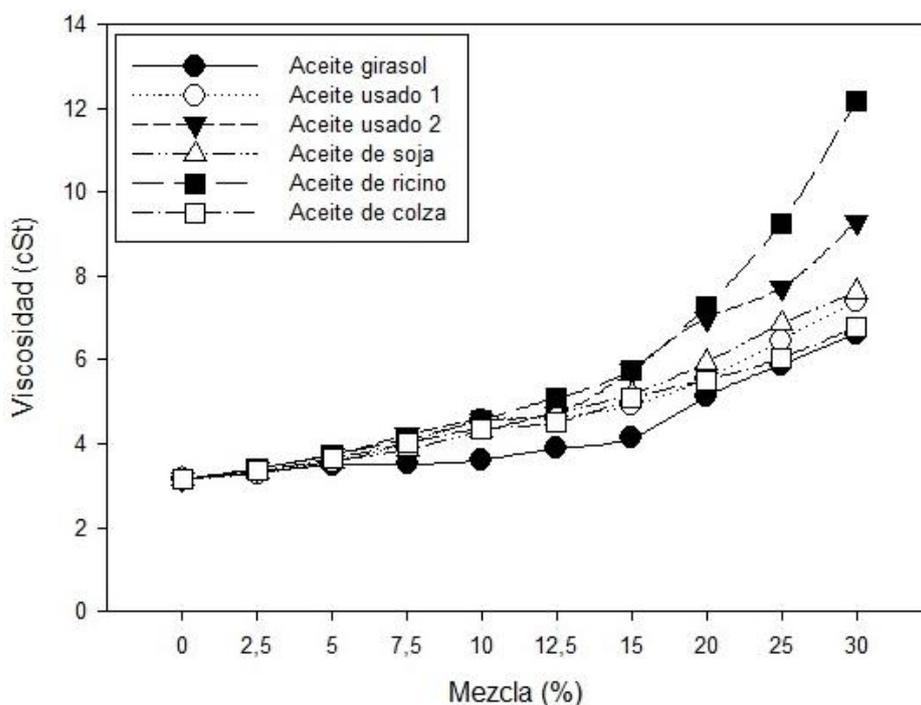
Dependiendo del propósito perseguido con la purificación del aceite, se puede operar con diferentes concentraciones de reactivos. Estas diferencias tienen obviamente impacto económico, ya que a nivel de porcentajes es notable considerar la diferencia entre la mezcla 100/8/2.6 en la Figura 3.32 y la mezcla 100/6/1.5 o 100/4/1, en la Figura 3.33. Si el nivel de color resulta adecuado en estos últimos, supone operar con unas cantidades de reactivos de 10.6 a 7.5 o 5.0 (respecto a 100 de aceite), lo que supone diferencias de coste en el tratamiento del 29.3% o del 52.8%, respectivamente. Este test permite tomar decisiones, de forma precisa, respecto a las cantidades de metanol y metóxido sódico más adecuadas para llevar a cabo el tratamiento de limpieza exigido en cada caso.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.3. Mezclas Triples: Diesel Fósil, Alcoholes y Biocombustibles.

En la actualidad, la estrategia elegida para avanzar en el paulatino reemplazo de los combustibles fósiles por otros de carácter renovable, pasa por introducir mezclas de biocombustibles renovables, con diesel convencional. En este sentido, los objetivos perseguidos en la UE y otros países avanzados, se cifran en 20% para el año 2020 y 30% para 2030. Objetivos aparentemente moderados, pero que hoy por hoy se consideran inalcanzables si este reemplazo se ha de hacer con biodiesel convencional (basado en la norma EN 14214), simplemente debido a la enorme cantidad de glicerina residual que se produciría para ello.

Una opción viable sería usar aceites vegetales sin transformar, en mezclas con el diesel convencional. Esto es posible debido a que todas las propiedades físico-químicas, relevantes para su empleo como combustibles en motores diesel convencionales, son homologables con la única excepción de la viscosidad, que es mucho mayor en los aceites que en el diesel. Las mezclas de los aceites con diesel poseen valores de viscosidad muy diferentes, dependiendo de los porcentajes de mezcla y de los aceites usados. Los resultados obtenidos en los estudios realizados al respecto ponen de manifiesto que las propiedades reológicas de las mezclas se ven poco afectadas por la naturaleza de los aceites (Figura 4.6), en la que se recogen los valores de viscosidad de la Tabla 3.34.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 4.6. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con diferentes aceites, de acuerdo con los valores registrados en la Tabla 3.34.

En todos los casos, es posible obtener mezclas B10 (viscosidad inferior a 5 cSt) adecuadas para su uso en motores diesel convencionales, sin modificar. Es notable que, a pesar de las diferencias en las viscosidades de partida de los aceites estudiados, todos adquieren la misma viscosidad en las mezclas B10, excepto con el aceite de girasol, que puede emplearse en mezclas directas hasta el 15%. El Ricino, a pesar de su elevada viscosidad puro, en mezclas con diesel se comporta de manera similar a los demás aceites, incluyendo los aceites usados, sin purificación alguna. Por tanto, no hay dificultad técnica alguna para implementar el uso sistemático de mezclas B10, empleando aceites de semillas, bien aplicadas al consumo alimentario, o de segunda generación, como el aceite de Ricino, o los aceites usados, sometidos a adecuadas operaciones de limpieza.

Cuando se emplean diferentes mezclas de Ecodiesel, de viscosidad menor, se pueden alcanzar valores más elevados. Así, en la Tabla 3.1 se comprueba como un aceite usado, de mala calidad (viscosidad 75.3 cSt), tras ser transformado en Ecodiesel adquiere una viscosidad de 17.3 cSt, que puede ser usado como B20, ya que su viscosidad pasa a un valor de 5.4 cSt, como se recoge en la Tabla 3.2, y en la Figura 4.1.

Si en vez de aceites usados se emplean diferentes muestras de Ecodiesel, obtenido en condiciones de máxima eficiencia, a fin de optimizar el consumo de reactivos, lo que redonda en viscosidades en el intervalo 13.0-16.5 cSt, de acuerdo a los resultados recogidos en la Tabla 3.13, viscosidades en el margen 4.5-5.5 cSt en mezclas B25.

Partiendo de aceites usados de calidad media (viscosidad 55.0 cSt), operando bajo diferentes condiciones experimentales, optimizadas para emplear el mínimo volumen de reactivos (Tabla 3.14) se obtiene Ecodiesel con valores de viscosidad en el margen 15-18 cSt, que en mezclas (Tabla 3.15 y Figura 4.2) permiten su uso como B25. Resultados similares se obtienen operando con aceites de Soja (Tabla 3.24) o de Ricino (Tabla 3.25). Los resultados obtenidos con las mezclas de Ecodiesel obtenido de estos aceites, recogidos en la Figura 4.4 ponen de manifiesto que con Ecodiesel de aceite de Soja se puede operar con mezclas B20, y con Ecodiesel de aceite de Ricino sólo B15. No obstante, sometiendo el Ecodiesel de Ricino a un segundo o tercer tratamiento (Tabla 3.27) se obtiene un biocombustible capaz de ser usado en mezclas B25, como se recoge en la Tabla 3.28 y la Figura 4.5.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Incluso es posible obtener un nivel de reemplazo del 30-35 %, como se muestra en la Figura 4.7, donde se muestra la evolución de la viscosidad de las mezclas obtenida con un Ecodiesel de elevado valor de viscosidad (15.14 cSt), obtenido al purificar un aceite usado, Tabla 3.35, empleando cantidades optimizadas (100/6/1.5) para obtener la decoloración del aceite, con el menor consumo posible de reactivos, como se recoge en la Tabla 3.32.

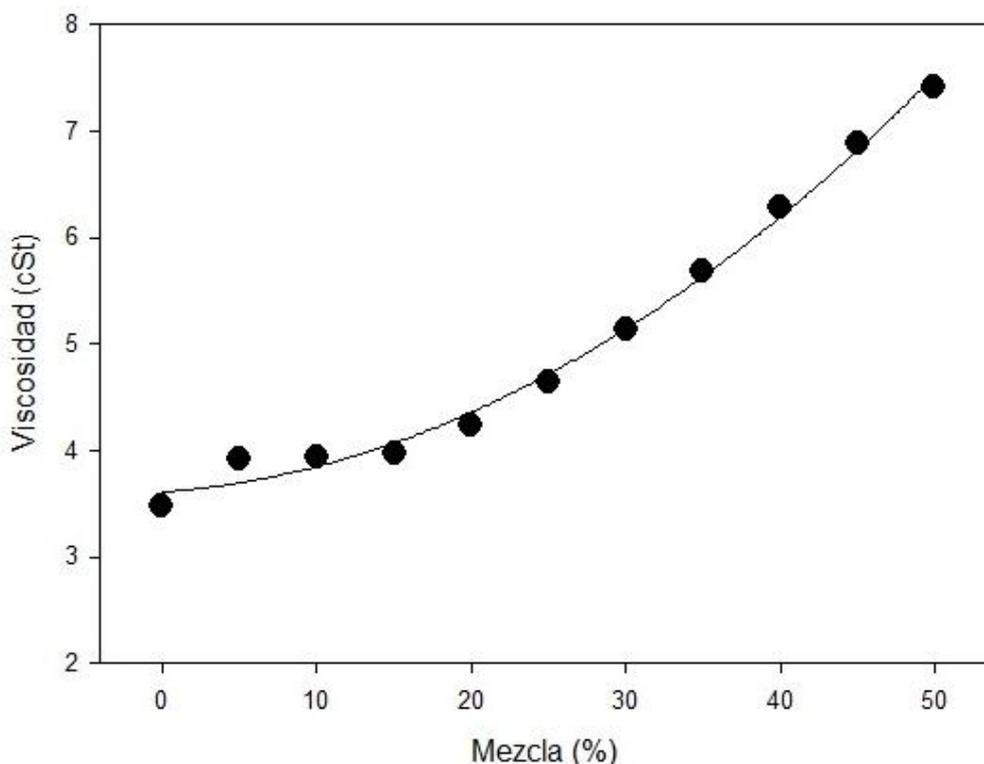


Figura 4.7. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de diesel convencional con un Ecodiesel (Viscosidad 15.14 cSt), obtenido empleando las condiciones (100/6/1.5) empleadas para la limpieza y purificación de un aceite usado, según los datos recogidos en la Tabla 3.35.

En cualquier caso es interesante destacar que puede llegarse a un nivel de reemplazo del 25 %, recurriendo a biocombustibles de segunda generación, como son el aceite de Ricino y los aceites reciclados, operando con un biocombustible que se ha obtenido en condiciones de operación muy suaves de temperatura y tiempos de reacción muy reducidos, con una mínima cantidad de reactivos, y sobre todo generando una mínima cantidad de residuos (1-3%), que se aprovecha para reducir el color del aceite usado de partida. La eficiencia molecular del proceso de obtención del Ecodiesel es superior al 95%, toda vez que más del 95% de los materiales empleados en la producción del Ecodiesel se integran en el biocombustible final, constituido

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

por una mezcla de derivados del aceite, más los restos de alcoholes (metanol y etanol) que no han reaccionado.

En este sentido, la presencia de alcoholes en las mezclas que constituyen el Ecodiesel no sólo no constituyen ningún inconveniente (lo que podría pensarse según la precaución que tiene la norma EN 14214 de evitarlo), sino que se aconseja la adición de determinadas cantidades de etanol al diesel No. 2 estándar, ya que la presencia de etanol (y probablemente cualquier alcohol de cadena corta) aporta un efecto favorable en las emisiones de los biocombustibles que los incorporen [226-231]. Estas mezclas constituyen el denominado E-diesel, oxidiesel o diesel oxigenado, que aparte de reducir las emisiones de los motores, mejora las propiedades de flujo (viscosidad) y los parámetros esenciales que limitan la aplicación del diesel al operar a bajas temperaturas.

Por tanto, la adición de alcoholes de cadena corta se muestra como una metodología muy adecuada para posibilitar la mejora de las propiedades de los diferentes tipos de biocombustibles investigados, incluyendo no sólo el Ecodiesel, sino incluso los aceites empleados para su producción. Por ejemplo, podemos comprobar que un aceite usado, sometido a un tratamiento de purificación, destinado a eliminar el agua y ácidos grasos, según se recoge en la Tabla 3.33, optimizando las condiciones (100/6/1.5), a fin de emplear las mínimas condiciones de reactivos, lo que determina una viscosidad relativamente elevada (15.14 cSt). Sin embargo, este biocombustible al ser mezclado en concentraciones crecientes con etanol o con isopropanol (Tabla 3.36) experimenta un descenso notable de sus valores de viscosidad, como se refleja en la Figura 4.8, debido a que los alcoholes presentan valores de viscosidades muy inferiores 1.3 cSt el etanol y 1.63 cSt el isopropanol. No sólo la viscosidad, sino el resto de las propiedades de las mezclas se verán afectadas de forma favorable, sobre todo el comportamiento en frío de la mezcla.

La adición de estos alcoholes, y otros compuestos oxigenados [226-235] no sólo mejoran el comportamiento de las propiedades del biodiesel a bajas temperaturas, es decir, punto de enturbiamiento o punto de nube ("cloud point" CP), punto de fluidez ("pour point" PP), cold filter plugging point (CFPP), punto de oclusión del filtro en frío (POFF), la viscosidad, y las emisiones de los motores, sino que además no perjudican otros parámetros característicos importantes analizados de la calidad del biodiesel. De hecho, la mayoría de los derivados oxigenados estudiados ni mejoran significativamente, ni ejercen ningún efecto negativo significativo en la mayoría de los parámetros que definen la calidad del biodiesel [226-235],

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

aunque algunas investigaciones han puesto de manifiesto que la adición de etanol a un biodiesel convencional aumenta la eficiencia térmica de los motores diesel convencionales [220,238].

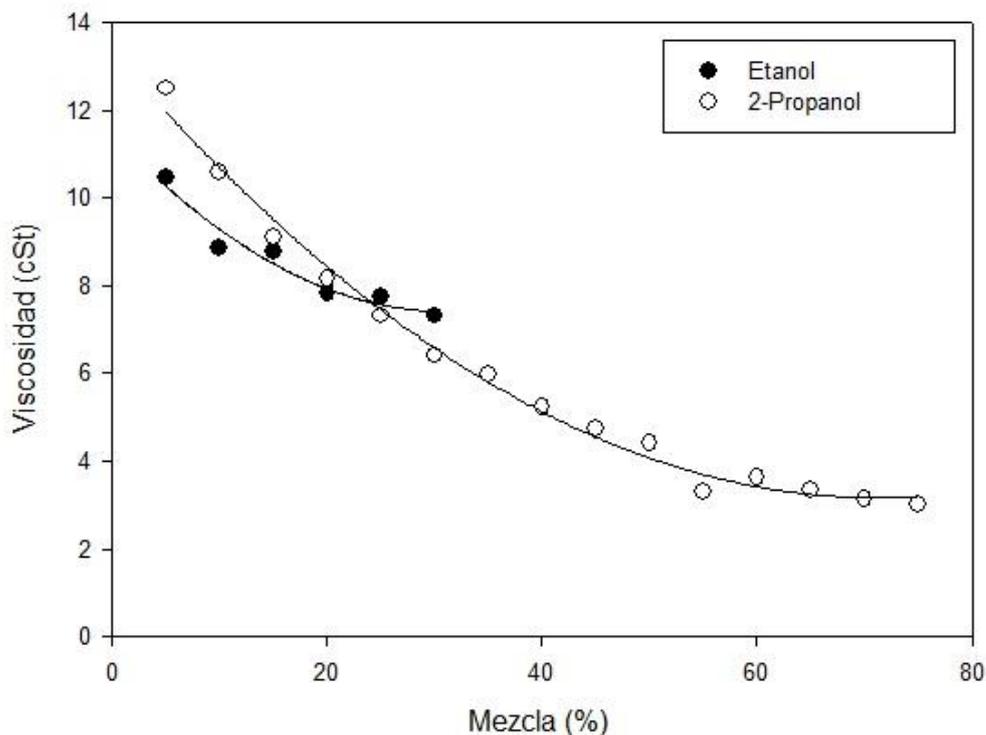


Figura 4.8. Variación de la viscosidad cinemática, determinada a 40 °C, de las mezclas de las mezclas obtenidos mediante la mezcla de Ecodiesel (Viscosidad 15.14 cSt) obtenido al purificar un aceite usado empleando las condiciones(100/6/1.5), con los alcoholes etanol (●) y 2-propanol (○), de acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 3.36.

Hay que considerar además que, el etanol es un compuesto de carácter renovable, por lo que la mezcla de Ecodiesel y etanol computa directamente como un material de reemplazo. Sin embargo, no es suficientemente soluble para conseguir el empleo de esta mezcla directamente como biocombustible, pues en mezclas al 30% se obtienen dos fases, y para bajar la viscosidad a límites aceptables sería preciso una mayor proporción de etanol. Esto no descarta que aplicando un Ecodiesel de mayor calidad se pudiese emplear una mezcla Ecodiesel/Etanol como biocombustible en motores diesel, sin modificar. Pero existe la vía, más aconsejable, de aplicarlo en mezclas triples diesel/ecodiesel/etanol.

Sin embargo, las mezclas B40 de este Ecodiesel con isopropanol (Figura 4.8) alcanzan valores adecuados de viscosidad para su empleo como biocombustible. Incluso mayores proporciones de isopropanol serían adecuadas, pero hay que tener en cuenta que el alcohol

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

isopropílico, hoy por hoy no es un material considerado renovable, ya que se obtiene del petróleo, pero esto no quita que podamos concluir que con mezclas de isopropanol al 40% (lo que supondría un nivel de reemplazo del 60%) un Ecodiesel obtenido por un simple tratamiento de limpieza, con un elevado rendimiento molecular y en condiciones muy viables económicamente puede aplicarse directamente en los actuales motores diesel, sin modificación.

En las mezclas triples diesel, Ecodiesel y alcoholes es posible obtener combinaciones de elevada capacidad de reemplazo de materiales no renovables. Así, en la Figura 4.9, que recoge los datos mostrados en la Tabla 3.37, relativo a los valores de viscosidad de las mezclas triples empleando etanol e isopropanol con Ecodiesel y diesel convencional, se puede confirmar que las mezclas triples con etanol se puede llegar a un nivel de reemplazo del 45%, en una mezcla triple, diesel/Ecodiesel/etanol, 55/34/11, en la que se incorpora un 45% de compuestos de origen renovable, lo que no se puede hacer con las mezclas de diesel/Ecodiesel, con las que se puede operar como máximo como B25 (Tabla 3.36).

En el caso del isopropanol, con independencia de su carácter no renovable, se puede concluir que es posible operar con un biocombustible que contenga sólo un 40 % de diesel convencional, en mezclas 40/45/15, diesel/Ecodiesel/isopropanol, respectivamente. En esta mezcla es posible incorporar un 45 % de Ecodiesel, que se obtiene sometiendo a un simple tratamiento de purificación de un aceite usado, en un corto intervalo de tiempo 5-10 minutos, a temperatura ambiente.

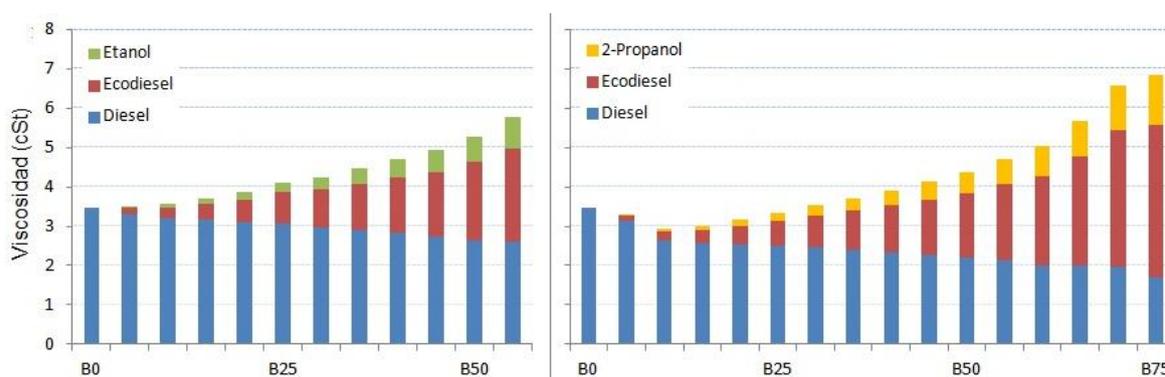


Figura 4.9. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples diesel/Ecodiesel/alcohol obtenidas al incorporar al diesel fósil cantidades crecientes de una mezcla de Ecodiesel (viscosidad 15.14 cSt) con un alcohol al 25%, considerando dos tipos de mezclas al 25 % de

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ecodiesel, con etanol, viscosidad 7.75 cSt y con 2-propanol, viscosidad 7.32 cSt, de acuerdo con los datos recogidos en Tabla 3.37.

El comportamiento de las mezclas de Ecodiesel con alcoholes, o con diesel, está fuertemente influenciada por la viscosidad de la calidad del Ecodiesel empleado. Esto puede observarse en la Figura 4.10 para las mezclas del Ecodiesel con los alcoholes etanol e isopropanol, que recoge los resultados recogidos en la Tabla 3.38, obtenidos con un Ecodiesel de viscosidad 9.05 cSt (obtenido a partir de una mezcla 100/10/2.5), según se indica en la Tabla 3.32. En la Figura 4.11 se recogen las mezclas de este Ecodiesel con diesel convencional, según se indica en la Tabla 3.39.

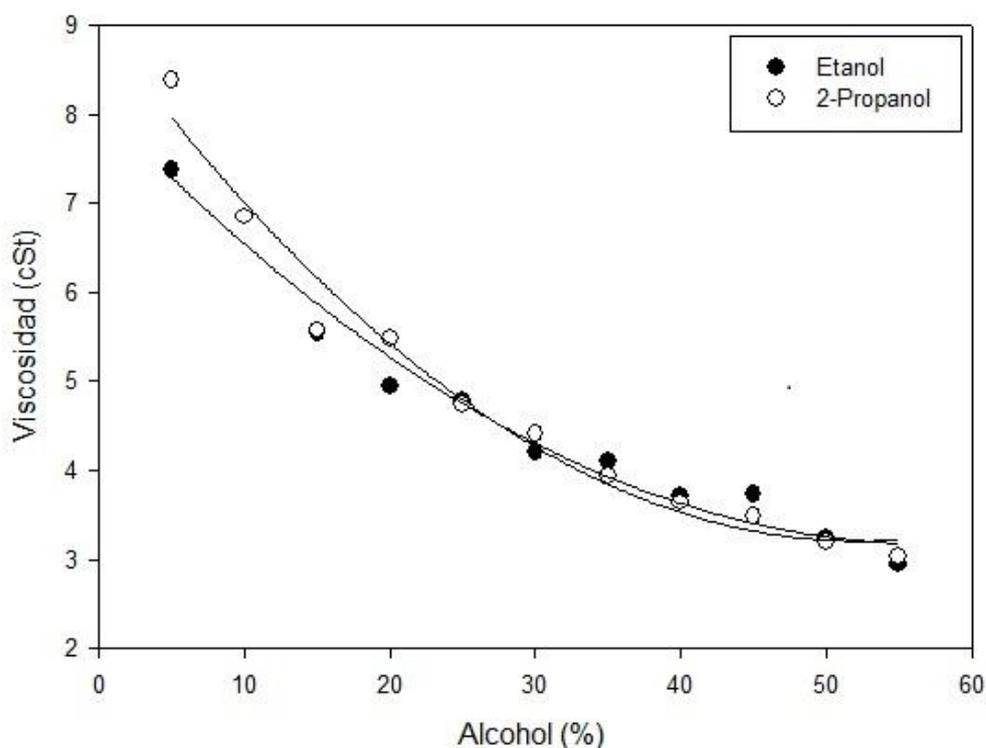


Figura 4.10. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidos mediante la mezcla de Ecodiesel (Viscosidad 9.05 cSt, obtenido mediante las proporciones 100/10/2.5), con los alcoholes etanol y 2-propanol, de acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 3.38.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

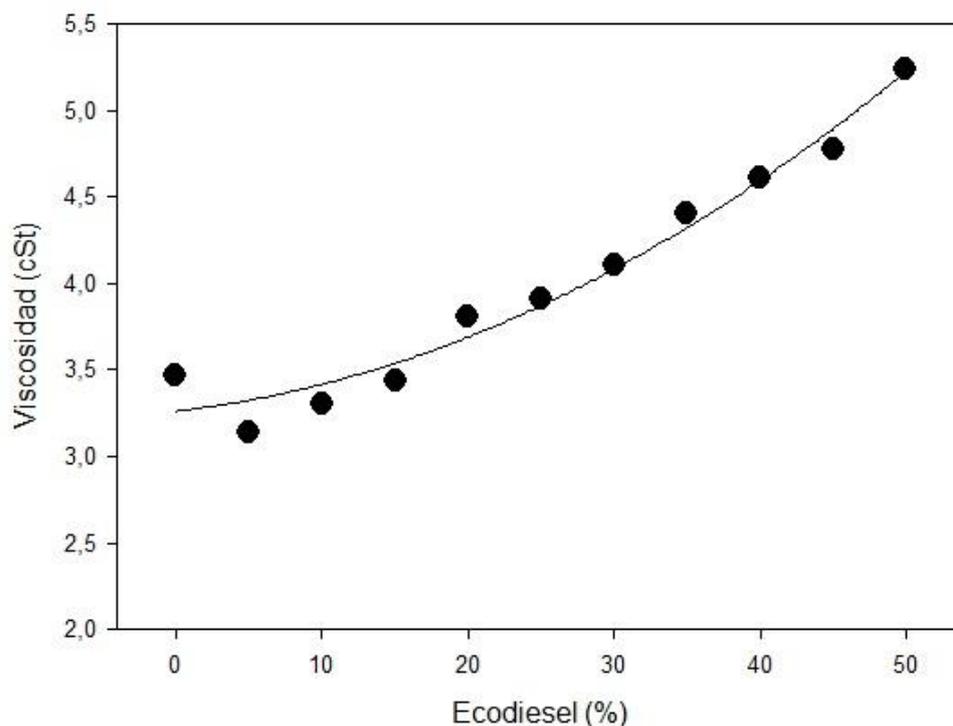


Figura 4.11. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidos mediante la mezcla de Ecodiesel (Viscosidad 9.05 cSt, obtenido mediante las proporciones 100/10/2.5), con diesel convencional viscosidad 3.15 cSt, de acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 3.39.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que en este caso, dada la menor viscosidad del Ecodiesel empleado, este puede admitir entre un 20 y un 50% de etanol, de forma que puede considerarse un biocombustible 100% renovable. En este caso el isopropanol ofrece resultados similares al etanol, aunque su carácter no renovable le hace menos interesante que el etanol. Con el diesel convencional, se puede llegar a operar con mezclas al 50% (B50).

En las mezclas triples diesel/Ecodiesel/alcohol, de este Ecodiesel de menor viscosidad (9.05 cSt) se puede comprobar en la Figura 4.12, que recoge los datos de viscosidad frente a la composición de las mezclas en la Tabla 3.40, que se puede emplear en mezclas B40, en las que se emplea 30% de Ecodiesel y 10% del alcohol, con un 60% de diesel.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

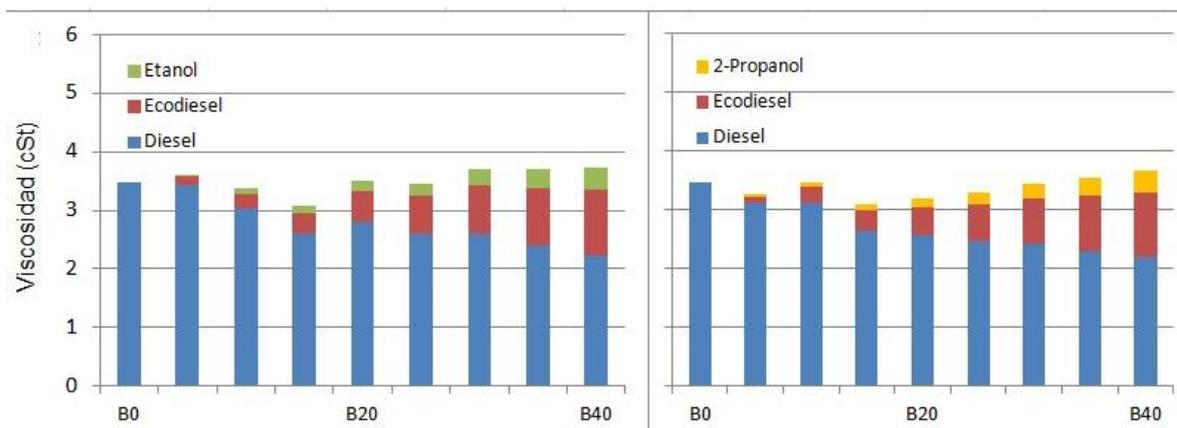


Figura 4.12. Variación de la viscosidad de las mezclas triples diesel/Ecodiesel/alcohol obtenidas al incorporar cantidades crecientes de una mezcla de Ecodiesel (viscosidad 9.05 cSt) con un alcohol al 25%, considerando dos tipos de mezclas al 25 % de Ecodiesel, con etanol, viscosidad 4.78 cSt y con 2-propanol, viscosidad 4.74 cSt, de acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 3.40.

No obstante, estos resultados obtenidos con mezclas triples no aportan ventajas adicionales a las mezclas dobles diesel/Ecodiesel, cuando los valores de viscosidad son relativamente parecidos. Si el Ecodiesel presenta mayores valores de viscosidad, sí resulta conveniente incorporar relativamente pequeñas cantidades de alcoholes por su efecto intenso en la reducción de la viscosidad, y sobre todo en el comportamiento de las mezclas a bajas temperaturas.

Esto es debido a la relativa baja solubilidad del etanol en el diesel convencional, como puede comprobarse en la Figura 4.13, con los datos de la Tabla 3.41. Es interesante mencionar que, a pesar de los efectos favorables en las emisiones, la incorporación de alcoholes (Ecodiesel), con un contenido superior al 10%, conduce a un excesivo descenso de la viscosidad (por debajo de 2.5 cSt), lo que haría desaconsejable su empleo (EN 14214) en motores diesel convencionales.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

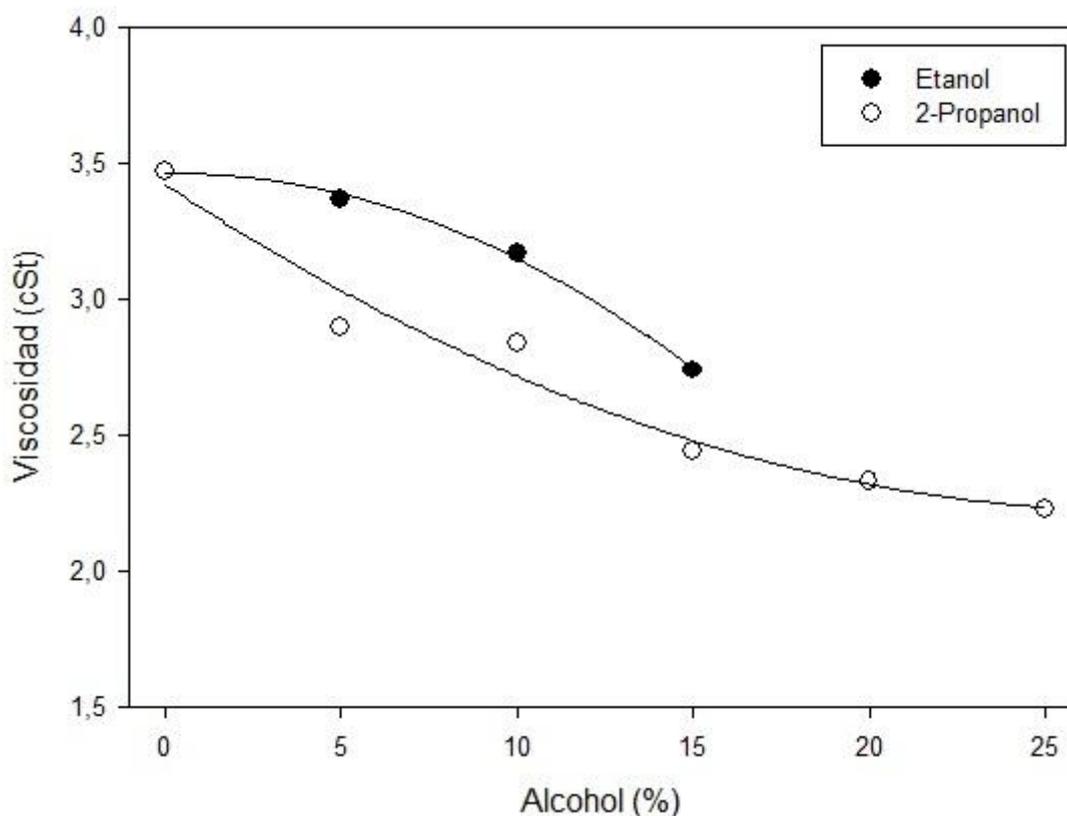


Figura 4.13. Variación de la viscosidad de las mezclas diesel/alcohol, obtenidas al incorporar volúmenes crecientes de los alcoholes etanol (1.3 cSt) y 2-propanol (1.63 cSt) a un diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt, según los datos recogidos en la Tabla 3.41.

La capacidad que muestran los alcoholes para reducir la viscosidad de las mezclas se ha aprovechado para optimizar mezcla de alcoholes con aceites, o mezclas triples, diesel/aceite/alcohol como biocombustibles. Los resultados obtenidos permiten aumentar las cantidades de aceites en mezclas directas de los aceites sin tratar con diesel. Al igual que en el caso de las mezclas diesel y aceites, que de acuerdo a los resultados recogidos en la Tabla 3.34 no pueden superar el 10%, con la excepción del Girasol que admite el 15%, las mezclas de aceite de Girasol con etanol tampoco pueden superar estos porcentajes, según los datos de la Tabla 3.42. Sin embargo, las mezclas de aceite de Girasol, o aceites usados, con alcohol isopropílico no presentan limitaciones de solubilidad. Los resultados mostrados en la Figura 4.14, tomados de la Tabla 3.43, ponen de manifiesto que pueden emplearse mezclas en el intervalo 50-75 % de aceite de Girasol o aceites usados, sin tratamiento alguno de purificación, con alcohol isopropílico, dado que cumplen los márgenes de viscosidad establecidos por las normas de calidad para su empleo en motores diesel convencionales.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

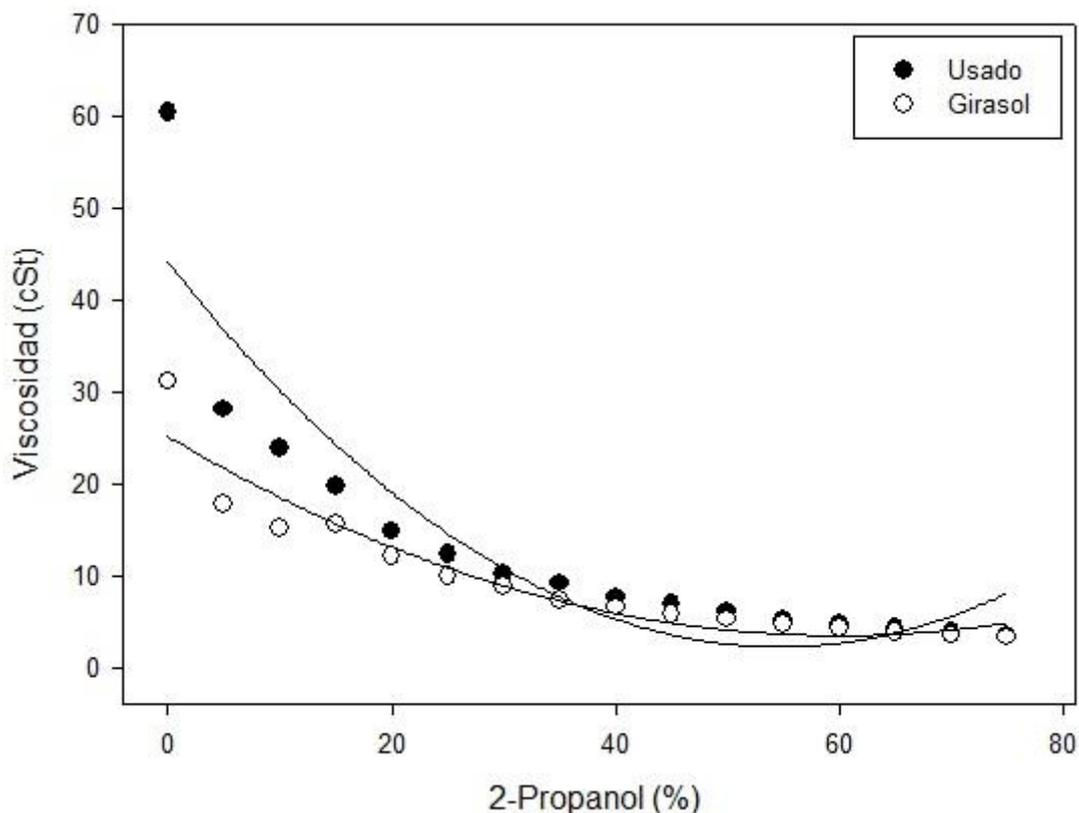


Figura 4.14. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los volúmenes de 2-propanol (1.63 cSt) a 4.75 mL de aceite de Girasol de viscosidad 31.2 cSt y a un aceite usado, de viscosidad 60.5 cSt, según los datos recogidos en la Tabla. 3.43.

Sin embargo, el aceite de Ricino no presenta limitación alguna en su solubilidad con el etanol, como sucede con el aceite de Girasol y demás aceites vegetales. Ello se debe a la estructura excepcional, del ácido ricinoleico (Figura 1.16), similar al ácido oleico pero dotada de un grupo hidroxílico, responsable de su elevada solubilidad con cualquier alcohol, así como de una viscosidad excepcionalmente elevada. En este sentido, puede comprobarse en la Figura 4.15, que de acuerdo con los datos de la Tabla 3.44, las mezclas de aceite de Ricino con etanol o isopropanol, con contenidos superiores al 65% de alcohol, presentan valores de viscosidad adecuados para el uso de estas mezclas como biocombustibles. Así mismo, en esta figura se recogen las mezclas de un Ecodiesel de Ricino con estos alcoholes, según los datos recogidos en la Tabla 3.46.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

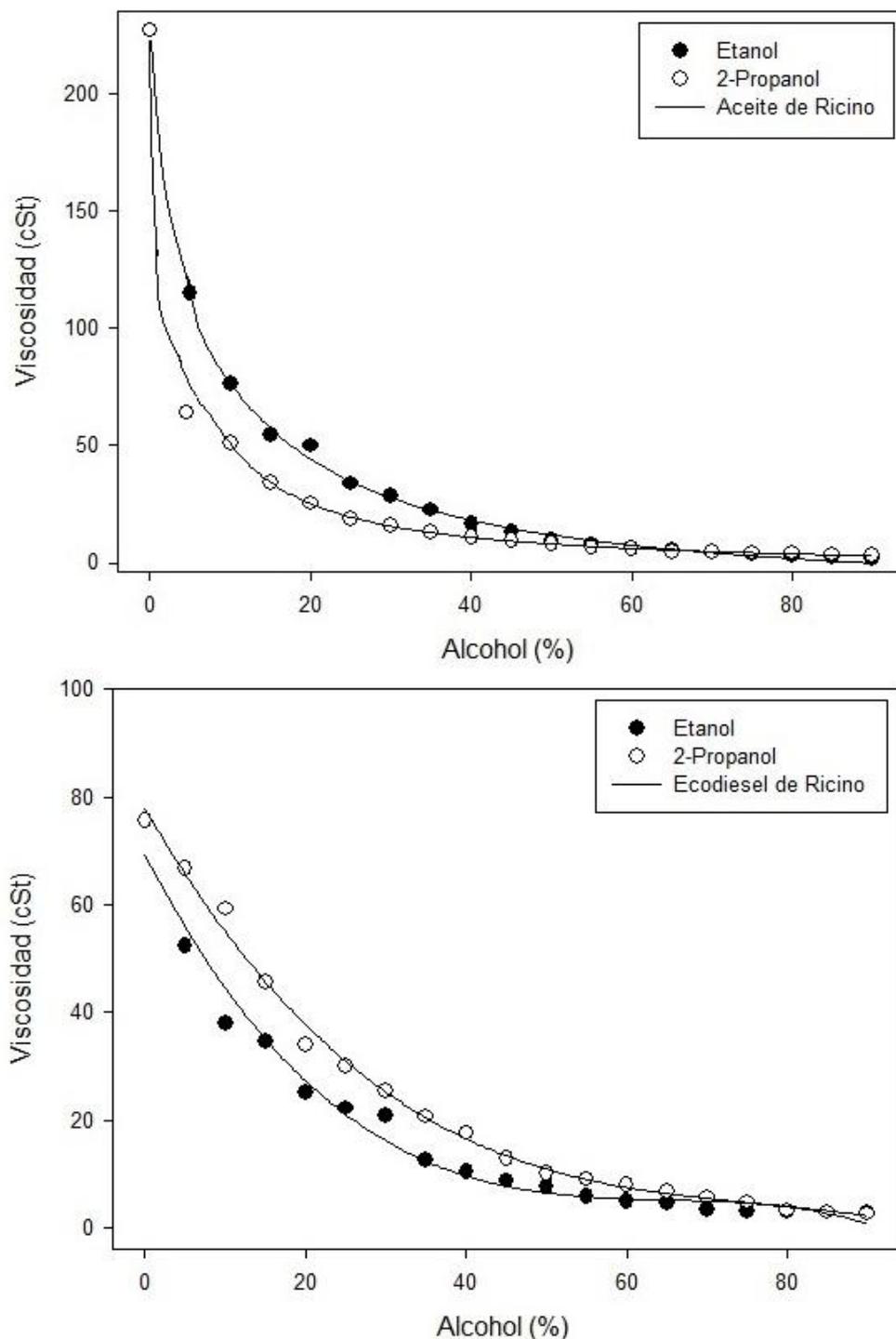


Figura 4.15. Variación de la viscosidad de las mezclas obtenidas al incorporar los alcoholes etanol (1.3 cSt) y 2-propanol (1.63 cSt) al aceite de Ricino de viscosidad 227.0 cSt y un Ecodiesel de Ricino, de viscosidad 75.68 cSt, de acuerdo con los datos recogidas en la Tablas 3.44 y 3.46.

De acuerdo con los resultados indicados, se tiene que el etanol es muy adecuado para su mezcla con el aceite de Ricino, debido a la especial estructura del ácido ricinoleico. Los

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

resultados muestran que las mezclas Ricino/alcohol, 35/65, presentan valores de viscosidad adecuados. Esto indica que en principio, estas mezclas pueden constituir biocombustibles adecuados para su uso en motores diesel convencionales. Esto es especialmente útil para el etanol debido a su carácter renovable. De esta forma, estamos ante la posibilidad de disponer de un biocombustible de carácter 100% renovable, aplicable a los motores diesel convencionales que se compone de un 65% de etanol y 35 % de aceite de Ricino, aceite no apto para consumo humano y usado en la industria química [223,249-252].

Al emplear en las mezclas con alcoholes un Ecodiesel obtenido a partir de aceite de Ricino, no se obtienen los incrementos que cabría esperar en la proporción de Ecodiesel, dada la menor viscosidad que presenta el Ecodiesel, respecto al aceite de Ricino de partida, como puede comprobarse en la Figura 4.15. Así, no se obtienen prácticamente ventajas empleando Ecodiesel de Ricino, en lugar de aceite de Ricino, ya que se puede operar con mezclas del 60% de alcohol y 40% de Ecodiesel de Ricino, en vez de las mezclas 65% y 35%, que se obtienen operando directamente con aceite de Ricino sin tratamiento alguno.

Sin llegar a una sustitución del 100% que se consigue cuando se emplea una mezcla etanol/aceite de Ricino (65/35), también es posible emplear diversas mezclas triples diesel/Ricino/alcohol capaces de ser usadas como biocombustibles. No obstante, de acuerdo con los resultados de la Tabla 3.45, que se representan en la Figura 4.16, probablemente debido a la poca solubilidad del etanol y el diesel, no es posible proceder al reemplazo de cantidades mayores al 20% de de materiales renovables, es decir, se puede operar como máximo, con mezclas 80/10/10 (diesel/Ricino/etanol). Sin embargo, con isopropanol se puede llegar a operar como máximo con mezclas 60/20/20 (diesel/Ricino/isopropanol), es decir, dado que el isopropanol no es de carácter renovable, se puede considerar que con la ayuda del isopropanol, puede obtenerse como máximo, un 20% de reemplazo de materiales no renovables.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

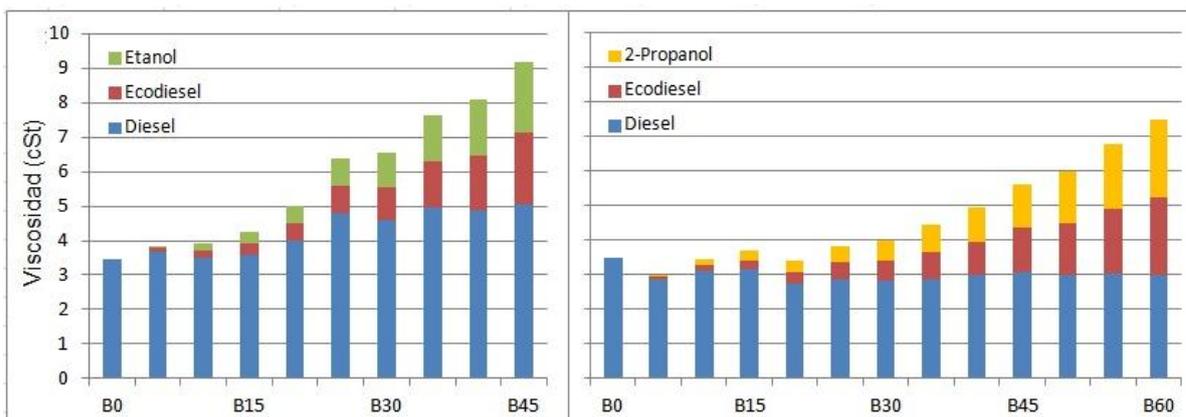


Figura 4.16. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples Diesel/Ricino/alcohol obtenidas al incorporar los volúmenes indicados en la Tabla 3.45 de una mezcla de aceite de Ricino/alcohol, 1/1, (con etanol viscosidad 9.64 cSt y con 2-propanol, 8.26) a un diesel convencional, de viscosidad 3.47 cSt.

En las mezclas triples, diesel/Ecodiesel de Ricino/alcohol, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.17, que recoge los datos recogidos en la Tabla 3.47, la transformación del aceite de Ricino, en Ecodiesel de Ricino, favorece la capacidad de sustitución de diesel fósil, pasando de en mezclas con etanol de 80/10/10 en el aceite a 60/20/20 en el Ecodiesel.

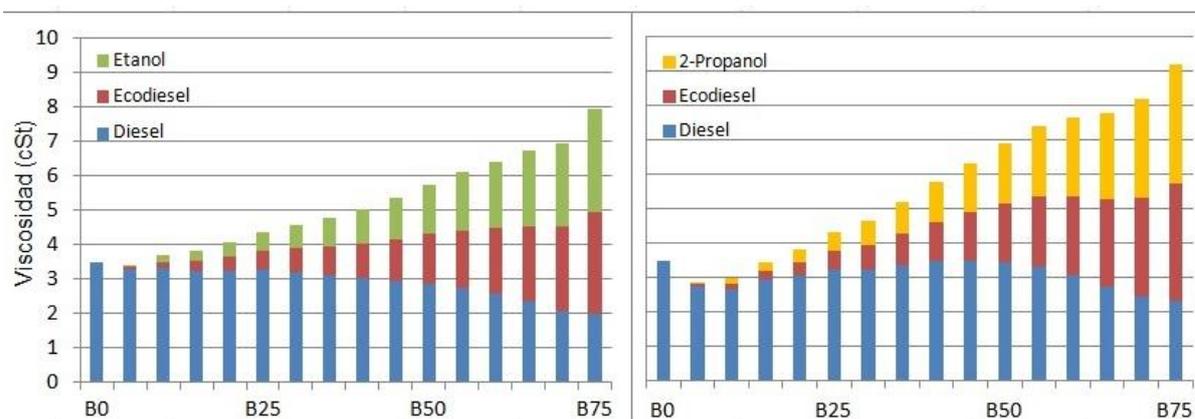


Figura 4.17. Variación de la viscosidad de las diferentes mezclas triples Diesel/EcoRicino/alcohol obtenidas al incorporar los volúmenes de una mezcla alcohol/Ecodiesel de Ricino, 1/1, indicados en la Tabla 3.47. El Ecodiesel obtenido a partir de aceite de Ricino presenta una viscosidad 75.68 cSt, y las mezclas 1/1 (con etanol, viscosidad 7.61 cSt, y con 2-propanol, 10.21 cSt).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el caso de emplear isopropanol prácticamente no se consigue ninguna mejora, quizá se obtiene un ligero descenso, es decir, en mezclas triples es indiferente emplear isopropanol con Ricino o con EcoRicino. De usar etanol, si es aconsejable emplear EcoRicino, en lugar del aceite de Ricino, sin tratamiento alguno, para conseguir el mayor nivel de sustitución. En definitiva, en mezclas triples se puede obtener un biocombustible que reemplace un 40% de diesel mediante dos posibles estrategias, bien empleando una mezcla triple diesel/aceite de Ricino/isopropanol o bien, una mezcla triple diesel/Ecodiesel de Ricino (EcoRicino)/etanol.

Tenemos por tanto que el aceite de Ricino, a pesar de su elevada viscosidad, puede constituir un biocombustible de segunda generación muy adecuado para su aplicación en motores diesel convencionales, pero en mezclas con etanol, otro material de carácter renovable. Es de destacar que puede hacerse en forma directa como aceite puro, en mezclas ricino/etanol (30/70), aunque en forma de Ecodiesel/etanol puede emplearse en mayor concentración (40/60). En mezclas triples también puede aplicarse como aceite puro, preferentemente en mezclas diesel/aceite de Ricino/isopropanol o como Ecodiesel, en mezclas diesel/Ecodiesel de Ricino/etanol.

4.4. Discusión General

La dificultad para gestionar la glicerina producida en el proceso de obtención del biodiesel convencional, formado por una mezcla de FAMES, puede suponer una dificultad insalvable para constituir una opción técnica y económicamente viable para conseguir la sustitución del diesel fósil, al ritmo previsto por los acuerdos internacionales. De hecho, la elevada producción mundial de biodiesel ha conducido a que la glicerina constituya en la actualidad el residuo de carácter renovable más abundante, y de difícil gestión, ya que a pesar de la amplia utilidad de la glicerina como materia prima de múltiples productos químicos, el residuo obtenido en la fabricación del biodiesel necesita una compleja purificación para su uso como materia prima [253,254].

En este sentido, para estimular la sustitución del combustible diesel en proporciones significativas, se han implementado una serie de propuestas legislativas y reglamentarias para poder reemplazar el diesel convencional, obtenido del petróleo, por una diversidad de combustibles y aditivos obtenidos a partir de fuentes renovables o residuos domésticos. Se entiende la futura enmienda a la Directiva 28/2009 / CE [255], propuesta en octubre de 2012 por la Comisión Europea (denominado provisionalmente como COM 595 [256]), y modificada posteriormente por el Parlamento Europeo (septiembre de 2013) y el Consejo Europeo (junio de 2014). Aquí, se incluye la utilización de la glicerina como materia prima prioritaria para su transformación en biocombustible de cualquier tipo, a fin de hacer viable la producción de biodiesel convencional, generador de ingentes cantidades de glicerina residual. En este contexto, la obtención de biocombustibles que generen derivados de la glicerina en el mismo proceso de obtención de los FAMES, parece una opción superior a la que implica proceder a una segunda reacción que transforme la glicerina obtenida en un proceso convencional.

Por tanto, entre las alternativas descritas para la integración de la glicerina como biocombustible hay que destacar aquellas que evitan la generación de la glicerina en el mismo proceso de producción del biodiesel, es decir, procesos en los que junto a la correspondiente mezcla de FAMES, se obtienen derivados de la glicerina, en forma de triacetato de glicerina (o triacetina) [130-147], carbonato de glicerina [154-172] o como monoglicérido (generando el Ecodiesel [202-216]). En este sentido, los resultados obtenidos en la presente Tesis han demostrado la posibilidad de obtener el Ecodiesel, una mezcla 2/1 de FAMES/MGs como biocombustible o aditivo, para motores diesel, mediante un proceso de alcoholisis selectiva de los triglicéridos, efectuado mediante catálisis homogénea convencional. Así, se unen las

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ventajas de la catálisis enzimática y la catálisis homogénea, y como único reactivo se emplea metanol. Esto le confiere una importante ventaja respecto a los otros procesos descritos, que emplean acetato de metilo (o etilo) para obtener Glycerol, o carbonato de dimetilo para obtener DMC-BIOD. Estos reactivos, son comparativamente más caros que el metanol que se emplea en la obtención del Ecodiesel. Además, se ha demostrado que las condiciones experimentales necesarias son mucho más suaves que las aplicadas para obtener el biodiesel convencional.

La presencia de monoglicéridos en una mezcla con FAMES sólo puede afectar a un muy ligero aumento en los valores de viscosidad, y del punto de oclusión del filtro con el frío (Cold Filter Plugging Point, CFPP), de acuerdo con los valores de estos parámetros para los monoglicéridos recogidos en la Tabla 4.1, según aparece en la bibliografía [257-261]. Es por esto que, posiblemente afecta más el perfil lipídico de un aceite dado, que su transformación en biodiesel (mezcla de FAMES) o en Ecodiesel, que contendría el mismo perfil de FAMES en sus 2/3 partes, y 1/3 de monoglicéridos. Es decir, podemos ver en un reducido grupo de aceites su comportamiento, una vez transformados en biodiesel (Tabla 1.4), donde dependiendo del aceite de partida podemos comprobar que la viscosidad oscila entre 3.0 y 5.2 cSt, en palmaste y palma y con valores de CFPP de -8 y 20 °C, respectivamente. Es de destacar, que el poder calorífico es prácticamente idéntico, independientemente de sus diferentes propiedades reológicas. Esto se debe a la gran diferencia que presentan en la composición de los ácidos grasos que los constituyen, Tabla 4.2.

El biodiesel que se obtiene de estos aceites presentan así propiedades relativamente muy diferenciadas, como puede comprobarse en la Tabla 4.3, en la que a efectos de comparación se recogen las propiedades que presenta el diesel convencional y lo establecido en la norma Europea EN 14214 que se exige al biodiesel convencional. En la Tabla 1.5 se recogen las propiedades de biodiesel de aceite de Ricino.

De acuerdo con los datos recogidos en las Tablas 1.4 y 4.3 la mayoría del biodiesel producido a nivel mundial no cumple exactamente la norma EN 14214, dado que el perfil lipídico de la soja y el girasol no la cumple con exactitud, de forma que solo la colza, permite cumplir al 100% los valores reseñados por esta norma.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al considerar en su totalidad los parámetros establecidos en las normas EN 14214 y ASTM D 6751-02, aplicable en USA (Tabla 4.4), podemos comprobar que el índice de yodo excluye al aceite de girasol y de soja. Pensemos que en la actualidad la soja es el cultivo que se emplea en Brasil, Argentina y USA y por tanto, que todo el biodiesel importado procede de esta semilla por lo que no cumple esta norma, en lo que se refiere al índice de yodo. En lo que se refiere al punto de oclusión en frío, (POFF o CFPP) o el punto de nube, excluye prácticamente a todos, incluso la colza.

En efecto, la importancia de estos parámetros (POFF o CFPP) que definen las temperaturas a las que se “congela” el biocombustible (Tabla 3.3), y se fijan dos valores que deben cumplir según la estación, uno para el invierno y otro para el verano, es ciertamente decisiva (quizá la más decisiva de todos), ya que es la que en la práctica desaconseja emplear el biodiesel puro o B100. Los combustibles por debajo de estas temperaturas no fluyen, dan humos, etc. Vemos que durante seis meses (invierno) ninguno la cumple, y la palma ni siquiera en verano.

Tabla 4.1. Propiedades características de los principales constituyentes del Ecodiesel, ésteres metílico, etílicos y glicéricos [257-261].

Ester	Cetane number	Melting Point (°C)	Viscosity (mm ² /s)	Oxidative stability (h)
Methyl octanoate (8:0)	39.8	-37.3	1.20	> 24
Methyl decanoate (10:0)	51.6	-13.1	1.71	> 24
Methyl laurate (12:0)	66.7	4.6	2.43	> 24
Methyl myristoleate (14:1)		-52.2	3.73	–
Methyl palmitate (16:0)	85.9	30.0	4.38	> 24
Methyl palmitoleate (16:1)	56.6	-33.9	3,67	2.11
Methyl stearate (18:0)	101	39	5.85	> 24
Methyl oleate (18:1)	56.6	-19.5	4.51	2.79
Methyl linoleate (18:2)	38.2	-35	3.65	0.94
Methyl linolenate (18:3)	22.7	-52	3.14	0.00
Methyl erucate (22:1)	--	--	7.33	--
Methyl erachidate (20:4)		54.5		

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ethyl octanoate (8:0)	42.2	-44.5	1.32	> 24
Ethyl decanoate (10:0)	54.6	-19.8	1.87	> 24
Ethyl palmitoleate (16:1)	–	36.6	–	–
Ethyl oleate (18:1)		-20.06	4.73	2.68
Methyl ricinoleate (18:1; 12-OH)	37.4	-5.85	15.29	0.67
Glycerol 1-monolaurate (C12:0)		54-63		
Glycerol monopalmitate C16:0)		71-77*		
Glycerol 1-stearate (C18:0)		76-81		
Glycerol 1-oleate (C18:1)		35		
Glycerol 1-linoleate (C18:2)		14		

Tabla 4.2. Distribución de los ácidos grasos (perfil lipídico) que componen los aceites vegetales más característicos.

	COLZA	GIRASOL	SOJA	PALMA
C8(n)	0	0	0	0
C10(n)	0	0	0	0
C12(n)	0	0	0	0.25
C14(n)	0	0	0.25	1.25
C16(n)	4.5	6.5	10.5	42.5
C16(=)	0.25	0.25	0.25	0.25
C18(n)	1	5	4	5
C18(=)	59	24	19.5	40.5
C18(2=)	20	63.5	52.5	9
C18(3=)	8.5	0.35	7.5	0.25
C20(n)	0.5	0	0.5	0.25
C20(=)	2.5	0	0.25	0
C22(n)	0.25	0.5	0.5	0
C22(=)	2.5	1.5	0	0
C24(n)	0	0	0	0
Índice yodo	110	127	126	54

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.3. Propiedades más características del biodiesel obtenido de diferentes aceites.

Biodiesel	(CFPP)	Viscosidad (a 40° C)	Índice de yodo	Poder calorífico
Unidades	° C	mm ² /sec		MJ/kg
EN 14214	0 °C Verano -20 °C Invierno	3.5 – 5.0	≤ 120	-
Aceite Coco	- 9	2.8	12	35.6
Aceite Palma	+ 11	4.5	51	37.0
Ricino	- 3	4.3	96	37.1
Aceite Colza	- 10	4.8	116	37.3
Aceite Girasol	- 3	4.2	125	37.1
Aceite Soja	- 5	4.3	125	37.1
Petróleo	- 19	3.1	--	43.1

El biodiesel obtenido de grasa animal o de cualquier reciclado, bien de aceite de freír usado o de origen animal no pueden ser empleados en forma pura o B100. La forma de evitar la aparición de problemas con el POFF/CFPP, ante cambios bruscos de temperatura, es la utilización de mezclas adecuadas con diesel convencional, alrededor de B20 cualquier biocombustibles cumple perfectamente las normas EN 14214 y ASTM D 6751-02 (Tabla 4.4).

Por esto, la actual legislación europea (Directiva 2009/30/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009, que modifica la directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diesel y el gasoleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, se modifica la Directiva 1999/32/CE) del Consejo en relación con las especificaciones de los productos que se pueden emplear en mezclas con diesel o gasolina, a fin de reducir las emisiones de CO₂. Estos se recogen en el Anexo IV, que se muestra en la Tabla 4.5, donde se puede comprobar que la metodología elegida para reducir las emisiones consiste en emplear diversos aditivos en mezclas en diferentes porcentajes con el diesel convencional.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Así, como aditivos del diesel se pueden emplear directamente aceites puros comestibles girasol, colza, soja o palma, o los biodiesel estándar obtenido a partir de estos aceites comestibles o de aceites usados, excluyendo algunos de origen animal. Obviamente, se pueden emplear todos estos aceites sometidos a procesos de hidrocrackeo. También es de destacar que no se contempla la autorización de biocombustibles de segunda generación, excluyendo los aceites usados.

Tabla 4.4. Propiedades del biodiesel establecidos por las normas de calidad EN 14214 y D6751, exigidas en la Unión Europea y USA, respectivamente.

Parámetro	Unidad	Especificaciones	
		EN 14214-03	A.S.T.M D 6751 -02
Contenido de esteres	% masa	Mín. 96,5	-----
Densidad a 15 °C	g/cm ³	0,86 – 0,90	-----
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,50 – 5,00	1,90 – 6,00
Punto de Inflamación	°C	Mín. 120	Mín. 130
Punto de obstrucción de filtro frío (P.O.F.F)	°C verano	Máx. 0	-----
	°C invierno	Máx. -20	-----
Azufre total	% masa	Máx.0,001	Máx. 0,05
Residuo carbonoso Conradson al 100%	% masa	Máx. 0,05	Máx. 0,05
Número de cetano	----	Mín. 51	Mín. 47
Contenido en cenizas	% masa	Máx. 0,03	Máx. 0,02
Contenido en agua	mg/Kg.	Máx. 500	-----
Agua y sedimentos	% volumen	-	Máx. 0,05
Corrosión al cobre (3h/50 °C)	Grado de Corrosión	Máx. 1	Máx. 3
Estabilidad a la oxidación	horas	Mín. 6	-----
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0,50	Máx. 0,80
Contenido en metanol	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en monoglicéridos	% masa	Máx. 0,80	-----
Contenido en diglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en triglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Glicerol libre	% masa	Máx. 0,02	Máx. 0,02
Glicerol ocluido	% masa	Máx. 0,23	-----
Glicerol total	% masa	Máx. 0,25	Máx. 0,24
Índice de yodo	----	Máx. 120	-----
Fósforo	ppm.	Máx. 10	Máx. 10
Sales Metálicas (Na+K)	mg/Kg.	Máx. 5	-

Las investigaciones realizadas ponen de manifiesto que aplicando catálisis básica en medio homogéneo y empleando los mismos catalizadores empleados en la obtención del biodiesel convencional, pero controlando las condiciones de reacción, permiten obtener Ecodiesel, un biocombustible que integra la glicerina como monoglicérido, de forma que estamos ante una mezcla (máxima 2FAME/1MG), pero que puede contener DG, e incluso TG.

Esta estrategia permite, mediante transesterificación parcial de aceites y grasas, de una forma sencilla reducir la viscosidad del aceite de partida, sin generar glicerina. La viscosidad es el parámetro esencial para permitir la sustitución del diesel fósil por biocombustibles, ya que el resto de los parámetros descritos en la norma EN 14214 son esencialmente similares [262-264]. Además, recientes investigaciones han demostrado que los monoglicéridos, incorporan un importante aumento del poder lubricante de las mezclas [260,265-268].

También se ha puesto a punto un método eficiente y económico para conseguir la limpieza y decoloración de los aceites usados. Ello permite su aplicación en mezclas directas, al igual que los aceites comestibles puros, ya que no presenta inconvenientes en el color o en la pureza del aceite, y permite incluso mezclas de mayor porcentaje que los aceites refinados comestibles. Esto se debe a que el método de limpieza/decoloración lleva asociado una metanólisis parcial del aceite, generando de alguna forma un Ecodiesel de menor calidad, y de mayor viscosidad (debido a la menor intensidad del tratamiento, lo que se traduce en la presencia de una elevada concentración de TG y DG). Esta viscosidad elevada puede ser en muchos casos suficiente para su aplicación en mezclas, como puede comprobarse en la Figura 4.7.

Esta metodología por tanto, une las ventajas que aporta el empleo de los aceites puros, y del biodiesel convencional (ya previsto en la normativa de la UE), ya que es muy

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

económica y no produce residuos (como los aceites puros) y consigue valores de viscosidad lo suficientemente bajos (como el biodiesel) para su empleo en mezclas a cualquier porcentaje. Incluso permite el empleo de aceites vegetales de elevada viscosidad, pero no comestibles como el Ricino (Figura 4.6), generando por tanto un biocombustible de segunda generación. Es de destacar que el Ricino, en forma de B10, presenta prácticamente los mismos valores de viscosidad que los aceites comestibles, autorizados por la UE. Por tanto, dado el menor precio de este aceite, y que no presenta competencia con los aceites comestibles, actualmente autorizados para su uso en mezclas, no hay razón alguna para que no se autorice su empleo como aditivo para la reducción de emisiones.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.5. Especificaciones de los productos que se pueden emplear en mezclas con diesel o gasolina, a fin de reducir las emisiones de CO₂, recogidos en el Anexo IV de la actual legislación europea (Directiva 2009/30/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009, que modifica la directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diesel y el gasóleo.

ANEXO IV

NORMAS PARA CALCULAR LAS EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DEL CICLO DE VIDA DE LOS BIOCARBURANTES

A. Valores típicos y valores por defecto para los biocarburos producidos sin emisiones netas de carbono debidas a cambios en el uso de la tierra

Proceso de producción del biocarburo	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, valores típicos	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, valores por defecto
Etanol de remolacha azucarera	61 %	52 %
Etanol de trigo (combustible de proceso no especificado)	32 %	16 %
Etanol de trigo (lignito como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	32 %	16 %
Etanol de trigo (gas natural como combustible de proceso en caldera convencional)	45 %	34 %
Etanol de trigo (gas natural como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	53 %	47 %
Etanol de trigo (paja como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	69 %	69 %
Etanol de maíz, producción comunitaria (gas natural como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	56 %	49 %
Etanol de caña de azúcar	71 %	71 %
Parte del etil-terc-butil-éter procedente de fuentes renovables (ETBE)	Iguales a los del proceso utilizado de producción del etanol	
Parte del terc-amil-etil-éter procedente de fuentes renovables (TAEE)	Iguales a los del proceso utilizado de producción del etanol	
Biodiésel de colza	45 %	38 %
Biodiésel de girasol	58 %	51 %
Biodiésel de soja	40 %	31 %
Biodiésel de aceite de palma (proceso no especificado)	36 %	19 %
Biodiésel de aceite de palma (proceso con captura de metano en la almazara)	62 %	56 %
Biodiésel de aceites usados de origen vegetal o animal (*)	88 %	83 %
Aceite vegetal de colza tratado con hidrógeno	51 %	47 %
Aceite vegetal de girasol tratado con hidrógeno	65 %	62 %
Aceite vegetal de palma tratado con hidrógeno (proceso no especificado)	40 %	26 %
Aceite vegetal de palma tratado con hidrógeno (proceso con captura de metano en la almazara)	68 %	65 %
Aceite vegetal puro de colza	58 %	57 %
Biogás producido a partir de residuos orgánicos urbanos como gas natural comprimido	80 %	73 %
Biogás producido a partir de estiércol húmedo como gas natural comprimido	84 %	81 %
Biogás producido a partir de estiércol seco como gas natural comprimido	86 %	82 %

(*) Excluido el aceite de origen animal producido por los subproductos animales clasificados como material de la categoría 3 de conformidad con el Reglamento (CE) n° 1774/2002 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de octubre de 2002, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales no destinados al consumo humano (1).

(1) DO L 273 de 10.10.2002, p. 1.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Pero a pesar de que los aceites puros están autorizados para ser mezclados con el diesel para reducir las emisiones, su elevada viscosidad no permite estas mezclas a concentraciones superiores al 10%, es decir en mezclas superiores a B10, de acuerdo a los resultados recogidos en la Figura 4.6. Las investigaciones realizadas con un Ecodiesel obtenido mediante el control cinético del proceso, han demostrado que mediante un tratamiento mucho menos enérgico (y económico) que el que conduce al biodiesel convencional, se consigue rebajar la viscosidad a los valores deseados para permitir las mezclas necesarias en cada momento, B20 o B30, generando una mínima cantidad de residuos, y empleando el mismo reactivo que el aplicado para obtener el biodiesel convencional.

Tenemos por tanto que, mediante la metanólisis parcial (efectuada en condiciones muy suaves) se generan cantidades variables de monoglicéridos, que presentan valores de viscosidad en el rango de los FAME, y cantidades variables de diglicéridos y triglicéridos. La mezcla final de FAMEs, MG, DG y TG, presentará una viscosidad tanto menor cuanto mayor sea la cantidad de FAMEs y MG, respecto a los DG y TG, que depende de la mayor o menor intensidad del tratamiento. Esta metodología de fabricación de biocombustibles a medida, que podríamos denominar en inglés “tailored biofuel production”, contempla la aplicación de una mezcla metanol/etanol de composición variable, como reactivo, por lo que junto a los FAMEs también se obtienen FAEEs, que forman parte de la mezcla de derivados acilados que constituyen el Ecodiesel.

Es decir, como se puede comprobar en la Figura 4.2, se consigue emplear la mitad de los reactivos, a cambio de aumentar la viscosidad del intervalo 4-6 cSt a 13-16 cSt, que es suficiente para conseguir el Ecodiesel adecuado para su uso en mezclas, como máximo B30. Por tanto, no tiene sentido forzar una calidad innecesaria en el biocombustible que doblaría el costo económico de los reactivos.

Por tanto, la metodología propuesta permite el diseño específico de un biocombustible (constituido por una mezcla de composición variable) para su aplicación como aditivo en una proporción determinada. Este biocombustible permite un diseño específico para conseguir que su mezcla con diesel, en la proporción deseada, se ajuste a los parámetros definidos por las normas de calidad que permiten el correcto funcionamiento de los motores diesel sin realizar modificación alguna. Esto le confiere una viabilidad técnica y económica, muy superior al biodiesel convencional y a las restantes metodologías que integran la glicerina, pero que

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

dependen de reactivos más caros (acetato de metilo [116-143] o carbonato de dimetilo [155-160]) que los alcoholes metanol o etanol.

En este sentido, al evaluar las causas que motivan el retraso en el calendario previsto para avanzar en la sustitución de los combustibles de origen fósil, hay que situar en un lugar destacado la ausencia de métodos de producción de biocombustibles viables, desde un punto de vista técnico y económico. Así, entre la multitud de artículos científicos es muy difícil encontrar algún trabajo que dirija el foco a la evaluación del impacto económico del proceso estudiado. Pueden ser determinantes (en lo que se refiere a la viabilidad económica de este proceso) la cantidad y tipo de residuos, el costo de producción (que tiene que ver con las condiciones de operación, tipo y cantidad de catalizador, cantidad de reactivos, tiempo de reacción, etc.) y tipo de reactivo aplicado en este proceso.

Así, el impacto de la cantidad y tipo de reactivo necesario para obtener un derivado de la glicerina, que es la metodología en la que se basa la obtención de los diferentes biocombustibles que integran la glicerina, es decisivo. Por ejemplo, muy recientemente se ha patentado una nueva metodología que permite [269] la transesterificación de triglicéridos (Figura 4.18) con diferentes alcoholes empleando como catalizador clorometilsilano. Se argumenta la obtención de elevados rendimientos, facilidad del proceso etc., pero la elevada cantidad de catalizador necesaria (50% del alcohol empleado) y sobre todo, el precio del catalizador, hace muy poco competitivo este proceso, si se considera su potencial aplicación a escala industrial. Otra circunstancia sería su aplicación a escala de química fina, donde si podría ser relevante el proceso en función del precio final del producto.

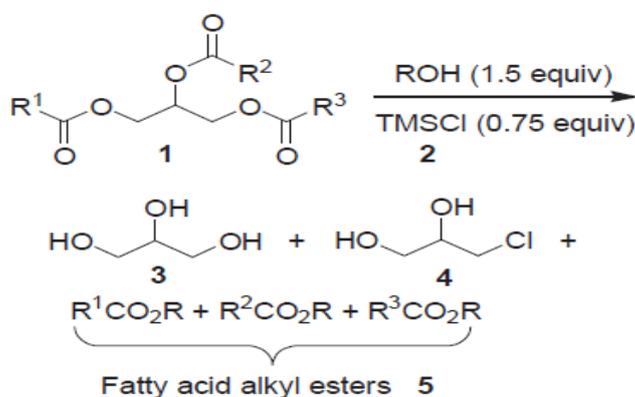


Figura 4.18. Esquema del proceso de transesterificación de triglicéridos con diferentes alcoholes, empleando como catalizador clorotrimetilsilano [269].

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Igualmente, una reciente patente Española, de InKemia, una empresa (SME), de investigación y desarrollo de productos químicos, [270,271] propone una nueva metodología para obtener un nuevo tipo de biocombustible constituido por los FAGE (fatty acid formal glicerol esters), obtenidos a partir de la transesterificación de triglicéridos con la glicerina que se obtiene como residuo en la producción del biodiesel convencional. El esquema del proceso se recoge en la Figura 4.19, donde podemos comprobar que como reactivo, además de la glicerina se emplea Dimetoximetano (DMM), también llamado metilal; es un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición bajo, baja viscosidad y excelente poder de disolución. Tiene un olor parecido al cloroformo y un sabor picante. Es el dimetil acetal del formaldehído, un compuesto soluble en tres partes de agua y miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, sales y otros residuos hidrosolubles).

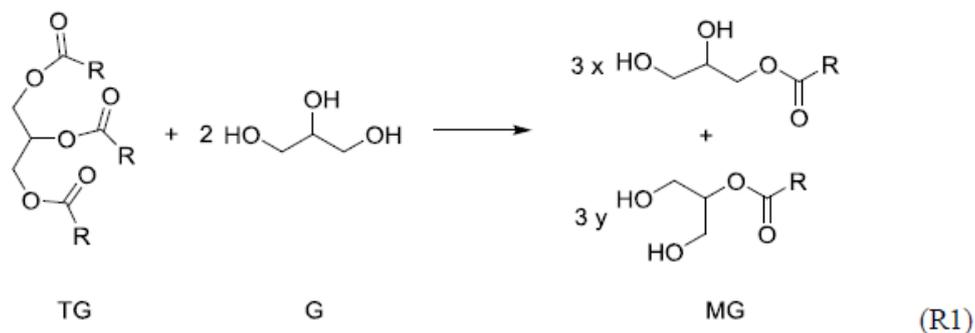
Con independencia de la eficiencia del proceso con varios pasos, la eliminación de residuos (según se recoge en la patente se trata de una fase acuosa que contiene diversas sales y compuestos hidrosolubles) calidad del producto obtenido, etc., el empleo de este reactivo en elevadas proporciones supone un gran hándicap para la viabilidad económica del proceso, no solo por la “huella de carbono” que aporta el empleo mol/mol del DMM, sino por el elevado precio de este reactivo (comparado con el metanol o etanol).

No obstante, resulta particularmente interesante la evaluación del comportamiento del biocombustible obtenido, que como puede comprobarse en la Tabla 4.6 y en las Figuras 4.20 a 4.24, se ajusta perfectamente a los requisitos de un aditivo, útil para su mezcla con diesel convencional. Dada, la estructura de los FAGE, muy similar a los monoglicéridos, de los que son derivados dioxolánicos, con pesos moleculares muy similares, se puede asumir que el Ecodiesel obtenido de triglicéridos similares, tendrían propiedades muy similares.

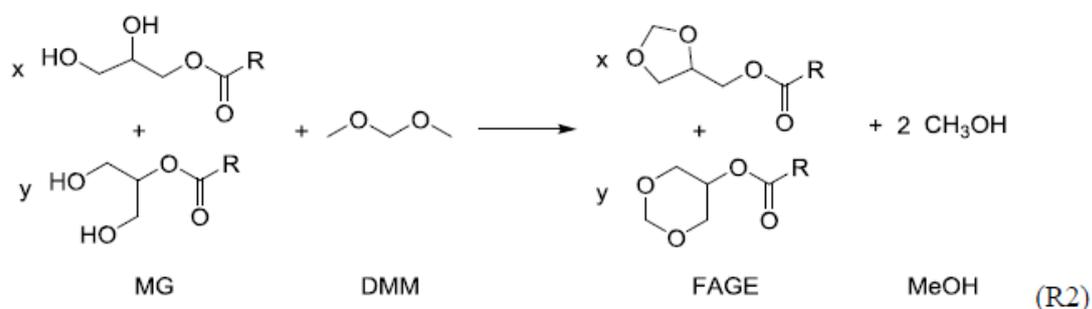
En efecto, en la Tabla 4.6 se puede observar como los biocombustibles FAGE presentan valores superiores de densidad, viscosidad y de Punto de Oclusión del Filtro en Frio (o CFPP), a los marcados por las normas de uso de los combustibles para usar en motores diesel convencionales. No obstante cuando se mezclan con diesel, estos valores decrecen fuertemente cuando la proporción de diesel es mayor. Así, en la Figura 4.20, se comprueba como las mezclas B80 y menores presentan valores de densidad dentro de normas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Transesterification between tryglyceride and glycerol:



- Transketalization:



- Transesterification between FAGE and methanol:

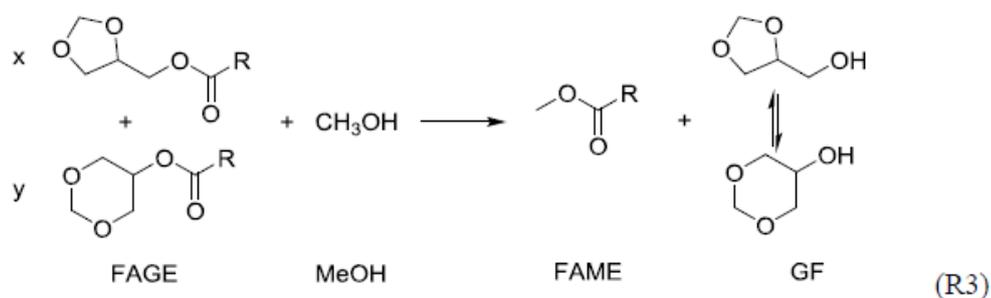


Figura 4.19. Esquema del proceso de transesterificación de triglicéridos con glicerina y posterior reacción con dimetoximetano (DMM) para producir (FAGE) una mezcla de esteres de formal gliceroles, y los propios formal gliceroles (GF), constituidos por la mezcla de 5-hydroxy-1,3-dioxane y 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane, [270,271].

En la Figura 4.21 se comprueba que para B35, y menores, la viscosidad entra en lo estipulado para combustibles para motores diesel y en la Figura 4.22 se muestra como las mezclas B20 y menores presentan valores adecuados, según norma, de Punto de Oclusión del Filtro en Frio (o CFPP).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.6. Propiedades de los combustibles obtenidos a partir de aceites usados (used cooking oil, UCO) y de grasa animal (animal fat, AF) [270,271].

Properties	Diesel	FAGE		EN-590 [33]	EN-14214 [34]
		UCO	AF		
Density at 15°C (kg/m ³) (EN ISO 12185 [36])	845	962	947	820 - 845	860 - 900
Kinematic viscosity at 40°C (cSt) (EN ISO 3104 [37])	2.768	11.9	11.4	2 - 4.5	3.5 - 5
Higher heating value (MJ/kg) (ASTM D4809 [35])	45.130	35.895	36.583	-	-
Lower heating value (MJ/kg)	42.430	33.570	34.219	-	-
Lower heating value (MJ/L)	35.832	32.294	32.408	-	-
Cold Filter Plugging Point (°C) (EN 116 [40])	-13	14	15	Depends on climate grade	
Derived Cetane Number (ASTM D7668 [44])	51.32	55.34	70.17	> 51	> 51
Cetane Index	47.26	n.a.	n.a.	> 46	-
Lubricity (µm WS1.4) (EN ISO 12156-1 [39])	219	170.6	186.4	< 460	-
Oxidation stability (h) (EN-15751 [Error! Reference source not found.])	3 ^a	13.05 ^b	0.62 ^a	> 20	> 8
Distillation: (EN ISO 3405 [38])					
T65 (°C)	303.5	329.5	305.4	> 250	-
T85 (°C)	336	326	303.0	< 350	-
T95 (°C)	357	-	-	< 360	-
C content (g/kg)	861.4 ^c	716.2 ^d	711.2 ^d	-	-
H content (g/kg)	132.0 ^c	108.2 ^d	110.0 ^d	-	-
O content (g/kg)	6.6 ^c	175.6 ^d	178.8 ^d	-	-
S content (mg/kg)	10 ^c	-	-	< 10	< 10
Water content (mg/kg) (EN ISO 12937 [42])	70	202.2	150.3	< 200	
Acidity (mgKOH/g) (EN 14104 [43])	-	0.35	0.29		< 0.5
FAME content (g/kg)	58	14	80	< 70	> 965
FAGE content (g/kg)	0	980	914	-	-
Mean molecular formula	$C_{14.62}H_{26.87}O_{0.08}$	$C_{21.74}H_{39.13}O_4^c$	$C_{21.19}H_{39.05}O_4^c$	-	
Mean molecular weight (kg/kmol)	203.7 ^e	364.5 ^d	357.9 ^d		
Stoichiometric air/fuel ratio	14.45	11.20	11.19		

a- Without antioxidation additives

b- With antioxidation additive (1000 ppm BHT)

c- From elemental analysis with Leco TruSpec

d- Calculated from fatty acid composition

e- Calculated with AspenTech HYSYS software from density and distillation curve

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran que las curvas de destilación de los FAGE puros y los números de cetano son incluso superiores al propio diesel. Estamos por tanto ante biocombustibles que si bien no pueden ser empleados en forma pura, constituyen excelentes aditivos del gasoil, no solo para contribuir a la sustitución de combustibles fósiles, sino que de hecho contribuyen a la mejora de las mezclas como combustibles apropiados para su empleo en motores diesel convencionales.

Tenemos por tanto que esperar que, el Ecodiesel manifieste un comportamiento muy similar (sino idéntico) al biocombustible FAGE, tras su mezcla en proporciones variables con el diesel fósil, en forma de aditivo, pero con un costo mucho menor, debido al menor costo en todos los elementos que afectan al precio final, tales como costos de producción (condiciones más suaves de reacción), mínima producción de residuos, y sobre todo menor costo en la materia prima empleada. Esto también se puede hacer extensible a los procesos que contemplan la producción de derivados de la glicerina.

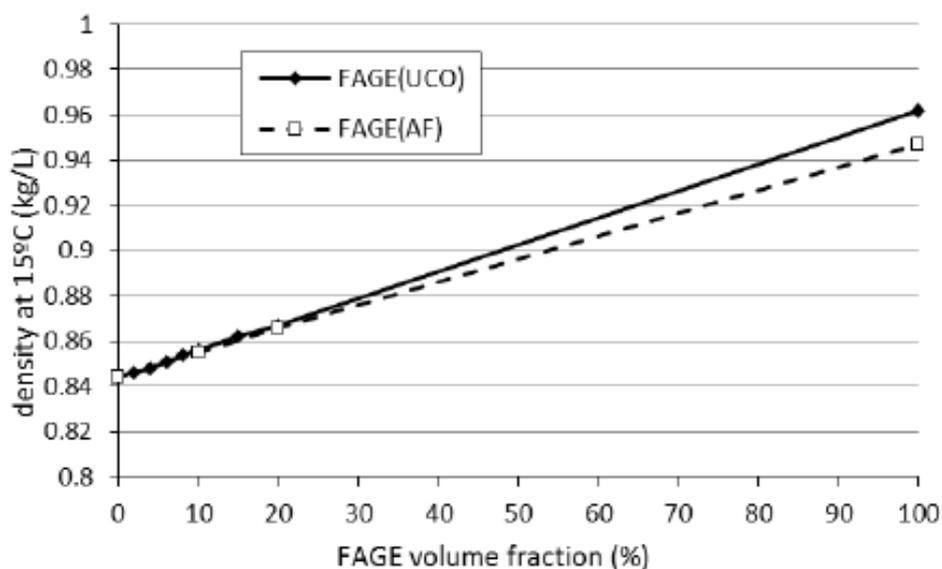


Figura 4.20. Densidad a 15°C para FAGE / mezclas diesel [270,271].

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

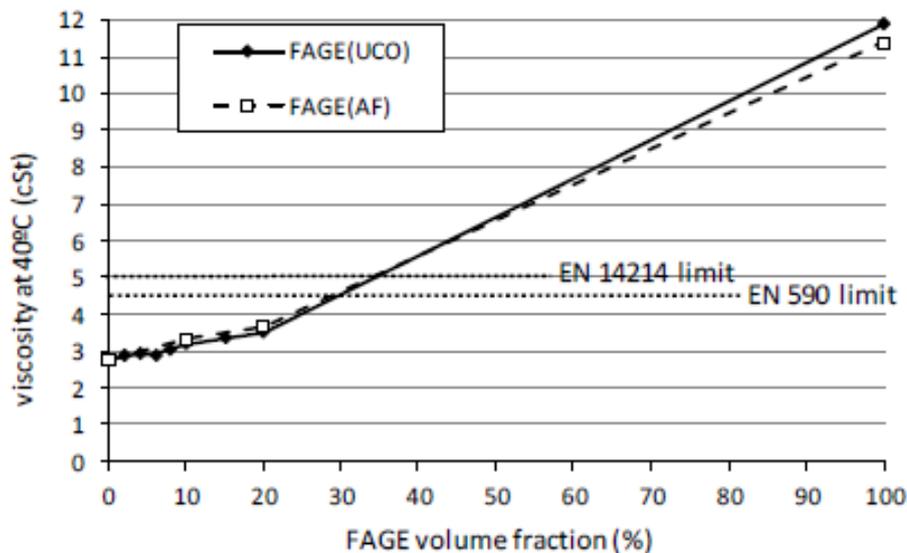


Figura 4.21. Viscosidad cinemática a 40 ° C para FAGE / mezclas de diesel (líneas punteadas indican los límites superiores de las normas) [270,271].

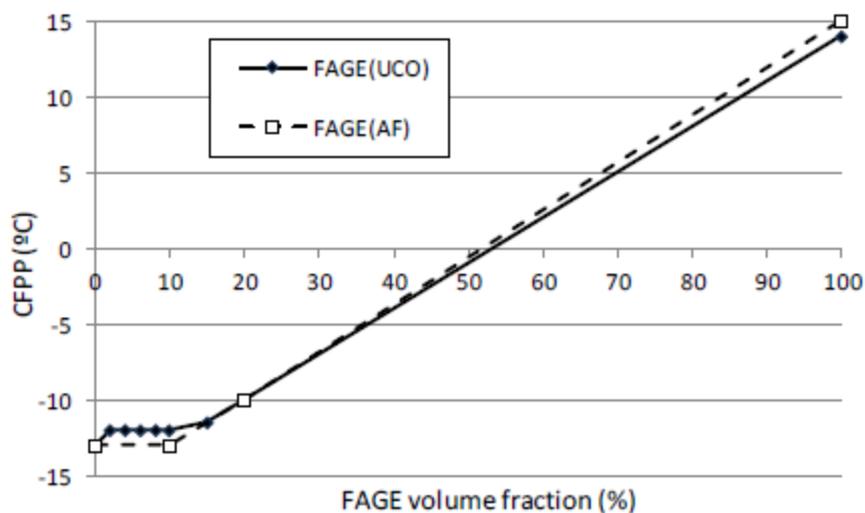


Figura 4.22. Punto de oclusión del filtro en frío (Cold Filter Plugging Point) para mezclas FAGE / diesel [270,271].

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

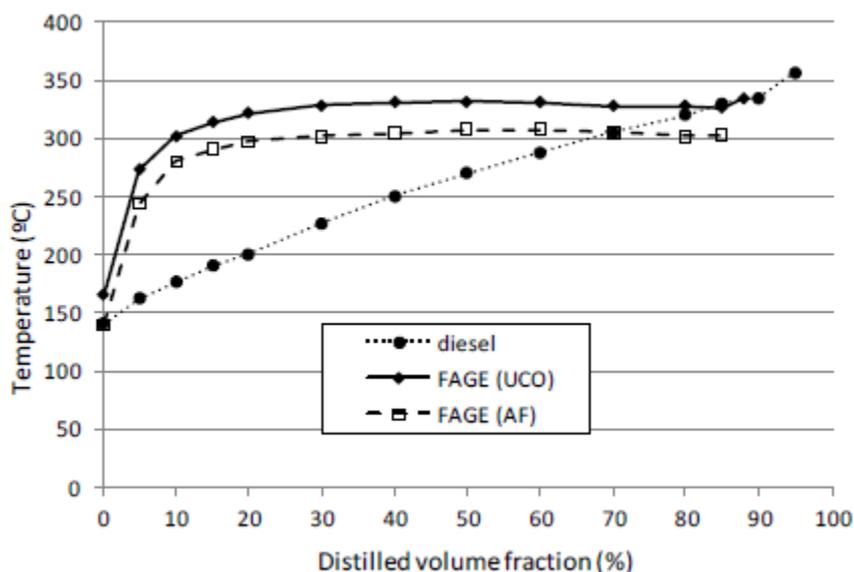


Figura 4.23. Curvas de destilación de los combustibles ensayados puros [270,271].

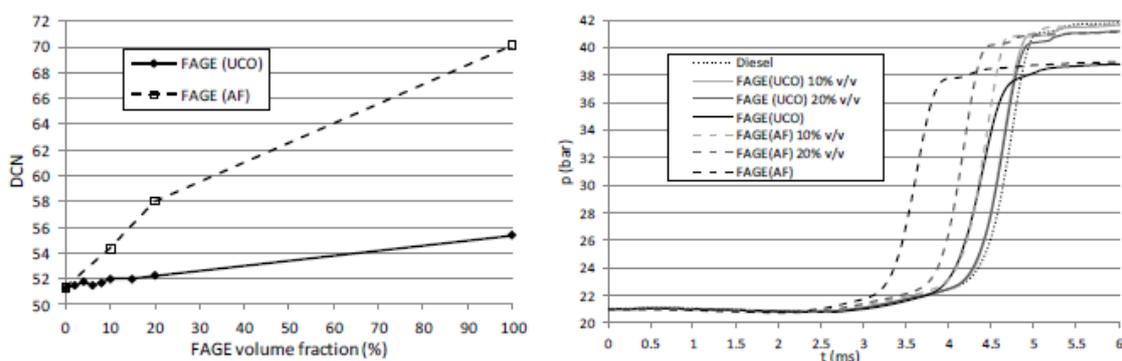


Figura 4.24. Número de cetano (izquierda) y curvas de presión media durante la combustión (derecha) para las mezclas FAGE / diesel [270,271].

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que es posible emplear alcoholes de cadena corta, en mezclas con aceites puros o purificados, y sobre todo con Ecodiesel, como forma de aumentar las proporciones en que pueden emplearse para conseguir la sustitución del diesel, en mezclas dobles, como se muestra en la Figura 4.8, pero sobre todo en mezclas triples. La adición de estos alcoholes [226-235] no sólo reduce la viscosidad de las mezclas, sino que además mejora el comportamiento de las propiedades del biodiesel a bajas temperaturas: punto de enturbiamiento o punto de nube ("cloud point" CP), punto de fluidez ("pour point" PP), punto de oclusión del filtro en frío ("cold filter plugging point" (CFPP) o (POFF)), así como las emisiones de los motores, sin perjudicar otros parámetros característicos de la calidad del biodiesel.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una buena alternativa para la valorización de aceites usados, por tanto, es realizar una simple operación de limpieza, empleando una disolución de metóxido sódico en metanol, como puede ser una relación 100/6/1.5. Este aceite purificado alcanza una viscosidad de 15.14 cSt, que en mezclas con isopropanol, en concentraciones superiores al 45%, permiten su empleo como biocombustibles en motores diesel convencionales. Con el etanol se reduce la viscosidad, pero no lo suficiente para conseguir el valor de viscosidad adecuada para su empleo directo como biocombustible.

El etanol si es muy adecuado para su uso en mezclas triples diesel, Ecodiesel y alcoholes, donde se puede conseguir un elevado nivel de reemplazo de materiales no renovables. Así, en la Figura 4.9, se puede comprobar que en las mezclas triples con etanol se puede llegar a un nivel de reemplazo del 45% de material renovable, en una mezcla triple, diesel/Ecodiesel/etanol, 55/34/11. En las mezclas de diesel/Ecodiesel, se puede operar como máximo con un B25 (Tabla 3.36).

Con el empleo de isopropanol, con independencia de su carácter no renovable, es posible operar con un biocombustible que contenga solo un 40 % de diesel convencional, en mezclas 40/45/15, diesel/Ecodiesel/isopropanol, respectivamente. El interés de esta mezcla está en poder incorporar un 45 % de un aceite purificado (en realidad un Ecodiesel de baja calidad), que se obtiene mediante un tratamiento de purificación de un aceite usado muy simple, en un corto intervalo de tiempo 5-10 minutos, a temperatura ambiente y por tanto con un costo muy reducido.

Tenemos por tanto que la aplicación de mezclas triples puede constituir una alternativa viable tanto desde el punto de vista técnico como económico, a la producción de biodiesel convencional, e incluso a la producción de Ecodiesel, u otros biocombustibles que requieran un proceso de transformación de aceites o grasas, más intenso.

En cualquier caso, el tratamiento de limpieza puede ser graduado a efectos de conseguir la mezcla final triple más rentable, ya que el comportamiento de las mezclas de los aceites purificados (Ecodiesel realmente) con alcoholes, con diesel, o mezclas triples, está fuertemente influenciada por la viscosidad del Ecodiesel empleado. Así, en la Figura 4.10, las mezclas de un Ecodiesel de viscosidad 9.05 cSt (obtenido a partir de una mezcla 100/10/2.5) con los alcoholes etanol e isopropanol ponen de manifiesto que debido a la menor viscosidad

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

del Ecodiesel empleado, este puede admitir entre un 20 y un 50% de etanol, constituyendo mezclas dobles aceite purificado (Ecodiesel)/etanol) de forma que puede considerarse un biocombustible 100% renovable. En este caso el isopropanol ofrece resultados similares al etanol, aunque su carácter no renovable le hace menos interesante que el etanol.

Las mezclas con diesel convencional, pueden alcanzar hasta un B50, es decir, se puede llegar a operar con mezclas al 50%. Con independencia de la capacidad de sustitución del Ecodiesel empleado, la eficiencia del biocombustible formado por la mezcla Ecodiesel/etanol 1/1, es superior a la formada por Ecodiesel/diesel (1/1), no tanto por su carácter 100% renovable, sino por su influencia sobre el comportamiento a temperaturas bajas. Esto aconseja aplicar mezclas triples, con las que se puede operar en proporciones variables. En general, las limitaciones de las mezclas diesel/etanol (o E-diesel), en general del orden del 10%, se mejoran por la acción de aditivo o co-solvente del Ecodiesel [272]. Así, en la Figura 4.12, se puede comprobar cómo se puede emplear en mezclas B40, en las que se emplea 30% de Ecodiesel y 10% del alcohol, con un 60% de diesel.

Otra estrategia posible para incrementar la capacidad de sustitución de los aceites de semillas refinados, que no pueden ser empleados en mezclas superiores al 10%, consiste en aprovechar la capacidad de los alcoholes para reducir la viscosidad de sus mezclas con los aceites, o de las mezclas triples, diesel/aceite/alcohol para su posible aplicación como biocombustibles. En este aspecto, podemos comprobar en la Figura 4.14, como es posible configurar combustibles apropiados para su uso en motores diesel convencionales mediante la mezcla de aceites de girasol o usados (sin purificación alguna) con contenidos de isopropanol en el intervalo 55-75%, en los que se cumplen los valores de viscosidad establecidos por las normas de calidad para su empleo en motores diesel convencionales.

Esta capacidad de las mezclas con alcohol isopropílico será prácticamente similar a la del resto de los alcoholes de cadena corta de peso molecular igual o superior, como el propanol o el 1 o 2 butanol, lo que supone la posibilidad de su aplicación como biocombustible en mezclas directas con aceites de semillas refinados. El único hándicap de estos alcoholes es que, hoy en día se obtienen como derivados del petróleo, por lo que estrictamente hablando no pueden considerarse compuestos de carácter renovable.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El etanol no es suficientemente soluble para su empleo en mezclas con los aceites refinados de semillas, a excepción del aceite de Ricino. Este aceite, constituido por el ácido ricinólico, debido a su especial estructura, presenta una elevada capacidad de mezcla con cualquier tipo de alcoholes, incluido el etanol. Esto es especialmente importante para el etanol, un alcohol de carácter renovable. Así, podemos comprobar en la Figura 4.15, que las mezclas de aceite de Ricino, con etanol, con contenidos de etanol en el intervalo 60-90%, presentan valores de viscosidad adecuados para su uso como biocombustibles, de carácter 100% renovable. Es interesante destacar como el aceite de Ricino, de una viscosidad muy elevada (227.0 cSt) es capaz de reducir su viscosidad a los límites que permiten su aplicación como biocombustibles en unos porcentajes muy parecidos a los exigidos para el Ecodiesel de Ricino, con una viscosidad mucho menor (75.68 cSt). De forma que no parece aconsejable llevar a cabo su transformación para su aplicación como biocombustible en mezclas dobles alcohol/EcoRicino.

Para la aplicación de mezclas triples, si es aconsejable la transformación del aceite de Ricino, en Ecodiesel de Ricino, ya que si se aprecian diferencias entre el aceite de Ricino y su correspondiente biodiesel. Así, en la Figura 4.16, probablemente debido a la poca solubilidad del etanol y el diesel, no es posible proceder al reemplazo de cantidades mayores al 20% de materiales renovables, es decir, se puede operar como máximo, con mezclas 80/10/10, diesel/Ricino/etanol (Figura 4.17). Sin embargo, en las mezclas triples, diesel/Ecodiesel de Ricino/etanol (Figura 4.18), se puede pasar a mezclas 60/20/20 en el Ecodiesel. Es decir, se pasa de un reemplazo del material renovable de un 20% operando con aceite de Ricino, a un 40%, al operar con Ecodiesel obtenido del mismo.

En lo que se refiere al isopropanol, en lo que se refiere al aceite de Ricino se puede llegar a operar con mezclas 60/20/20, diesel/Ricino/isopropanol, consiguiendo un nivel de reemplazo similar a lo conseguido con etanol. La diferencia está en que en este caso el material renovable es el aceite de Ricino (un 20%), mientras que con etanol, al ser renovable, computa la mezcla de 10%, de cada componente. Con Ecodiesel no se consigue ninguna ventaja, respecto al aceite puro, en las mezclas triples. Es decir, en mezclas triples es indiferente emplear isopropanol con Ricino o con EcoRicino.

Tenemos por tanto que a partir del aceite de Ricino, en mezclas triples se puede obtener un biocombustible que reemplace un 40% de diesel mediante dos estrategias

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

diferentes, bien mediante una mezcla triple diesel/aceite de Ricino/isopropanol o bien, una mezcla triple diesel/Ecosiesel de Ricino/etanol. Las mezclas triples presentan el interés de conseguir un equilibrio entre tres aspectos esenciales de un biocombustible, como son el poder calorífico, superior en el diesel convencional, el poder lubricante superior del aceite o Ecodiesel, y la mejora de las propiedades en condiciones de operación a bajas temperaturas, asociadas con los alcoholes. La mejora de la calidad de las emisiones es características de los aceites y alcoholes.

En este aspecto, los biocombustibles obtenidos de las mezclas dobles, aceite de Ricino y etanol, a pesar de su carácter 100% renovable, con un presumible buen comportamiento en ambientes fríos, adolecerá de un menor poder calífico, que redundará en un aumento del consumo de biocombustible, comparado a lo producido en las mezclas triples.

En cualquier caso, una de las conclusiones más relevantes del presente estudio es haber demostrado que el aceite de Ricino puede constituir un biocombustible de segunda generación a pesar de su elevada viscosidad, que le ha valido hasta ahora su exclusión como fuente de biocombustibles, al constatar que el biodiesel convencional (única alternativa hasta ahora considerada) presenta una viscosidad del orden de 10-11 cSt. No obstante, una vez demostradas las diferentes posibilidades de su uso, en mezclas dobles, ricino/etanol (40/60), o en forma de mezclas triples, en forma de Ecodiesel, diesel/Ecodiesel/etanol (60/20/20) se trata de poner en valor el hecho de ser un cultivo con un elevado rendimiento por hectárea, de bajo costo, y que constituye en la actualidad una fuente de materias primas para la industria química [223,249-252]. Por tanto, no supondría ningún esfuerzo adicional el implementar su producción y distribución para aplicarlo de forma inmediata como biocombustible, en mezclas dobles o triples, puro o con una transformación controlada, de bajo costo, a Ecodiesel.

Igualmente, en lo que respecta a los aceites usados como biocombustibles de segunda generación, es un hallazgo relevante, la posibilidad de su empleo, tras un tratamiento muy simple de purificación, en mezclas dobles con alcoholes o con diesel, o en mezclas triples. Este tratamiento, realizado a temperatura ambiente, durante un corto periodo de tiempo, con una disolución de metóxido sódico en metanol, no sólo elimina el color, el agua y los ácidos grasos libres, con un costo económico muy reducido, sino que reduce de forma muy apreciable la viscosidad del aceite así tratado. Ello es debido a la formación de una cierta cantidad de FAMES, DGs y algo de MGs. Esta mezcla puede emplearse en mezclas con diesel, o en mezclas

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

triples: diesel/aceite purificado/alcohol para conseguir un importante nivel de sustitución de diesel fósil, con un biocombustible de segunda generación, de una forma viable desde el punto de vista técnico y económico.

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de las investigaciones presentadas en esta Memoria, permiten obtener las conclusiones que se detallan a continuación:

- ✓ A pesar del consenso bastante generalizado respecto al biodiesel, como el biocombustible de carácter renovable, derivado de aceites y grasas, previsto para efectuar la sustitución paulatina del diesel fósil, se ha podido comprobar en la bibliografía actual al respecto, que la mezcla de FAMEs 99.8%, que constituye el denominado biodiesel, no es viable desde el punto de vista económico, debido a la intensidad de las condiciones de operación exigidas y sobre todo a la elevada cantidad de resina residual que produce, de difícil aprovechamiento, tanto por la dificultad de su purificación, como por la falta de tecnologías adecuadas para su aprovechamiento.
- ✓ De las tecnologías actualmente descritas en la bibliografía, las alternativas más viables desde el punto de vista tecnológico y económico, para obtener biocombustibles capaces de efectuar la sustitución del diesel convencional se basan en la realización de un tratamiento de hidrocrackeo, en las mismas instalaciones disponibles en las refinerías convencionales para reducir el contenido de azufre del diesel y gasolinas. Esta metodología es especialmente adecuada para la valorización de aceites y grasas con elevada cantidad de ácidos grasos libres y/o elevada concentración de ácidos grasos saturados. En los aceites y grasas con reducida acidez, lo más viable es aplicar en método de transesterificación con moléculas que integren la glicerina como derivados acilados.
- ✓ Las investigaciones realizadas hasta el momento han puesto de manifiesto que el Ecodiesel (inicialmente desarrollado por vía enzimática), un biocombustible que integra la glicerina como monoglicérido, de forma que está formalmente compuesto por una mezcla 2/1 FAMEs/MG, es el biocombustible que presenta la mayor viabilidad técnica y económica de todos los descritos hasta el momento, ya que mediante la ruta química desarrollada en este estudio se ha conseguido abaratar en gran medida los costes de producción, tanto por la integración de la glicerina en el producto y por el uso de alcoholes de menor pureza y bajo precio.
- ✓ Mediante el control cinético de las variables de operación del proceso de alcoholólisis convencional en medio básico de aceites para obtener biodiesel, se ha conseguido

CONCLUSIONES

optimizar el proceso para la obtención de un nuevo tipo de biocombustibles, el Ecodiesel, que integre la glicerina en forma de mono (y diglicéridos), evitando así su producción como producto secundario de reacción.

- ✓ De los parámetros investigados se ha podido comprobar que la agitación de la mezcla de los productos de reacción por encima de 300 rpm, es un parámetro esencial para que la reacción tenga lugar. Esto se explica por los reactivos son completamente inmiscibles, y la reacción requiere un contacto suficiente entre los reactivos.
- ✓ Los restantes parámetros por el contrario presentan poca relevancia, a excepción de las proporciones relativas aceite/alcohol. Las reacciones tiene lugar a temperatura ambiente y en tiempos de reacción muy cortos, máximo en 15 minutos.
- ✓ Los procesos selectivos controlados cinéticamente se pueden llevar a cabo en etanol absoluto o con metanol, pero los resultados con mayor eficiencia y viabilidad económica se consiguen empleado mezclas etanol de 95% con metanol. Además de un perfecto control cinético, que evita la formación de glicerina libre, la disminución efectiva del volumen de residuos se consigue siempre que el volumen de EtOH \geq MeOH.
- ✓ La presencia de Etanol de 95% como disolvente, opera reduciendo la actividad del metanol como reactivo, que así ataca con mayor dificultad el alcohol secundario del acil derivado de los ácidos grasos (alcohol secundario de la glicerina en los monoglicéridos), mejora el rendimiento del proceso, en cuanto al porcentaje de reactivos iniciales que forman parte del biocombustible (la fracción insoluble es así mínima) y mejora la viscosidad del biocombustible, ya que queda en el todo el etanol y parte del metanol empleado como reactivo.
- ✓ Se han obtenido biocombustibles que integran la glicerina, tanto a partir de aceites de semillas refinadas: girasol, colza o soja (destinados a usos alimentarios), como con aceites no comestibles como el ricino o materias primas de baja calidad procedentes de aceites reciclados y de residuos animales.
- ✓ Las disoluciones de EtOH = MeOH comprendidas en el rango 20 a 30 mL, con MeONa en el rango 5 a 10 mL producen biocombustibles con viscosidades en el rango 15 a 25 cSt,

CONCLUSIONES

que como B20 oscilan entre 4.2 y 5.0 cSt. Proporciones recomendadas: para aceite de Girasol: 100/5/5/1 y para aceite Usado: 100/5/5/1.5.

- ✓ Se ha demostrado operando a escala de planta piloto, la viabilidad técnica, económica y medioambiental del uso de catálisis homogénea convencional, como es el metóxido sódico, para obtener Ecodiesel, un biocombustible de segunda generación que incorpora la glicerina como monoglicérido a partir de aceites usados y grasa animal.
- ✓ Se ha puesto a punto un procedimiento muy eficiente, desde el punto de vista técnico y viable desde el punto de vista económico, para reducir la coloración y limpiar los aceites reciclados del agua, ácidos grasos libres que contienen. Este método se basa en la extracción de estas impurezas mediante una disolución metanólica de metóxido sódico.
- ✓ Mediante el tratamiento del aceite usado con un pequeño volumen de disolución de metóxido sódico en metanol (< 7-8%), con agitación, a temperatura ambiente, durante 5-10 minutos y posterior decantación, se separa una pequeña fase metanólica que contiene el agua, las sales sódicas y los pigmentos responsables del color.
- ✓ El tratamiento de decoloración y purificación también produce un notable descenso en la viscosidad del aceite limpiado, debido a que se produce, en pequeña extensión, una reacción de metanólisis. De esta forma este aceite purificado constituye una excelente materia prima para la producción de biodiesel convencional o de Ecodiesel. En estos procesos se consume una menor cantidad de reactivos que realizando este mismo proceso con aceites refinados.
- ✓ El aceite sometido a este proceso de decoloración y purificación, puede ser mezclado con diesel convencional o con isopropanol, en mayor proporción que los aceites refinados puros, para obtener un biocombustible capaz de ser usado en motores diesel convencionales.
- ✓ El método más adecuado para transformar un aceite reciclado, de la forma más eficiente y económicamente viable, en Ecodiesel (generando la mínima cantidad de residuos) consiste en un proceso en dos pasos. El primero de limpieza, con una disolución de metóxido sódico en metanol. El segundo, con una disolución de metóxido sódico en una mezcla metano/etanol, 1/1. Las cantidades relativas a usar para cada aceite usado

CONCLUSIONES

pueden ser determinadas de forma específica, mediante un test puesto a punto al respecto.

- ✓ Para llevar a cabo la sustitución de diesel fósil por aceites de semillas puros, se ha encontrado un límite muy homogéneo, de aproximadamente del 10%, con independencia de la viscosidad de cada aceite en particular, incluyendo el aceite de Ricino de viscosidad muy elevada. El aceite de Girasol manifiesta en este aspecto una mayor capacidad de mezcla, llegando al 15%. La aplicación de mezclas triples: diesel/aceites puros/alcohol isopropílico permite aumentar las proporciones indicadas de los aceites indicados. Con el aceite de Ricino son especialmente eficientes empleando etanol, en lugar de isopropanol.

- ✓ Pueden emplearse como biocombustibles mezclas de aceite de Girasol o aceites usados con alcohol isopropílico, en el intervalo 50-75 % de alcohol. Dada la similitud entre todos los aceites de semillas, en lo que respecta a sus propiedades reológicas, es de suponer que este comportamiento puede ser extensivo al resto de los aceites vegetales.

- ✓ Las mezclas de aceite de Ricino, con etanol o isopropanol, con contenidos superiores al 65% de alcohol, presentan valores de viscosidad adecuados para el uso de estas mezclas como biocombustibles.

- ✓ Las mezclas del aceite de Ricino y etanol permiten configurar un biocombustible de carácter 100% renovable, aplicable a los motores diesel convencionales que se componen de un mínimo de 65% de etanol y máximo de 35 % de aceite de Ricino. Constituyendo un biocombustible de segunda generación, viable desde un punto de vista técnico y económico, posible de aplicar de forma inmediata, dadas las elevadas producciones de este aceite para otros usos industriales.

- ✓ Es posible emplear el aceite de Ricino puro en diversas mezclas triples, diesel/Ricino/alcohol, capaces de ser usadas como biocombustibles, llegando a mezclas 80/10/10, diesel/Ricino/etanol y mezclas 60/20/20, diesel/Ricino/isopropanol. Es decir, dado que el isopropanol no es de carácter renovable, se puede considerar que con la ayuda del isopropanol, se puede llegar a conseguir un 20% de reemplazo de materiales no renovables. Por tanto, empleando aceite de Ricino en mezclas triples se puede obtener un biocombustible que reemplace un 40% de diesel mediante dos posibles

CONCLUSIONES

estrategias, bien mediante una mezcla triple diesel/aceite de Ricino/isopropanol o bien, una mezcla triple diesel/Ecosiesel de Ricino/etanol.

- ✓ El aceite de Ricino, a pesar de su elevada viscosidad, puede constituir un biocombustible de segunda generación muy adecuado para su aplicación en motores diesel convencionales, en mezclas con etanol, otro material de carácter renovable. Esto puede hacerse en forma directa, como aceite puro, bien en mezclas ricino/etanol (30/70) aunque en forma de Ecodiesel/etanol puede emplearse en mayor concentración, (40/60). En mezclas triples también puede aplicarse, bien como aceite puro, preferentemente en mezclas diesel/aceite de Ricino/isopropanol o como Ecodiesel, en mezclas diesel/Ecosiesel de Ricino/etanol.

- ✓ El aceite de Ricino debería ser incluido en los materiales autorizados por la UE para su uso como aditivo, puro o en forma de biodiesel, ya que en determinadas proporciones es capaz de comportarse como el resto de los aceites de semillas autorizados, aportando su carácter de biocombustible de segunda generación, no apto para consumo, que presenta un elevado rendimiento por hectárea, y constituye en la actualidad una fuente de materias primas para la industria química, por lo que resultaría fácil implementar su producción y extender su uso como biocombustible.

- ✓ Se ha podido validar, mediante la técnica de cromatografía de gases, el método de control de calidad denominado test 3/27 o test de Warnquist, basado en la solubilidad relativa de los FAMES, MGs, DGs y TGs.

6. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Khan SA, Rashmi, Hussain MZ, Prasad S, Banerjee UC. Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renew Sust Energy Rev* 2009; 13: 2361–2372.
- [2] Singh A, Nigam PS, Murphy JD. Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels. *Bioresour Technol* 2011; 102: 10–16.
- [3] Chen D, Liu CJ, A Current Perspective on Catalysis for New Energy Technologies. *Chem Cat Chem* 2011; 3: 423-425.
- [4] Li Q, Guo B, Yu J, Ran J, Zhang B, Yan H, Gong J. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc* 2011; 133: 10878-10884.
- [5] Dhar A, Kevin R, Agarwal AK. Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DICl engine. *Fuel Process Technol* 2012; 97: 118–129.
- [6] Yusuf N.N.A.N, Kamarudin S.K., Yaakub Z., Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Convers Manage* 2011; 52: 2741-2751.
- [7] Borges ME, Díaz L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renew Sust Energy Rev* 2012; 16: 2839– 2849.
- [8] Helwani Z, Othman MR, Aziz N, Fernando WJN, Kim J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Process Technol* 2009; 90: 1502–1514.
- [9] Smith B, Greenwell HC, Whiting A. Catalytic Upgrading of Tri-glycerides and Fatty Acids to Transport Biofuels. *Energy Environ Sci* 2009; 2: 262-271.
- [10] Juan JC, Kartika DA, Wu TY, Hin TYY. Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview. *Bioresour Technol* 2011; 102: 452–460.
- [11] Demirbas A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Appl. Energy* 2009; 86: 108–117.
- [12] Oh PP, Lau HLN, Chen J, Chong MF, Choo YM. A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. *Renew Sust Energy Rev* 2012; 16: 5131–5145

BIBLIOGRAFÍA

- [13] Luque R, Herrero-Davila L, Campelo JM, Clark JH, Hidalgo JM, Luna D, Marinas JM, Romero AA. Biofuels: a technological perspectiva. *Energy Environ Sci* 2008; 1: 513-596.
- [14] Verziu M, Coman SM, Richards R, Parvulescu V. Transesterification of vegetable oils over CaO catalyts. *Catal Today* 2011; 167: 64–70
- [15] Soriano Jr NU, Venditti R, Argyropoulos DS. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification *Fuel* 2009; 88: 560–565.
- [16] Guan G, Kusakabe K, Sakurai N, Moriyama K. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalyts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* 2009; 88: 81-86.
- [17] Aransiola EF, Daramola MO, Ojumu TV, Solomon BO, Layokun SK. Homogeneously Catalyzed Transesterification of Nigerian *Jatropha curcas* Oil into Biodiesel: A Kinetic Study. *Modern Res Catal* 2013; 2: 83-89.
- [18] Macario A, Verri F, Diaz U, Corma A, Giordano G. Pure silica nanoparticles for liposome/lipase system encapsulation: Application in biodiesel production. *Catal Today* 2013; 204: 148–155.
- [19] Macario A, Giordano G. Catalytic conversion of renewable source for biodiesel production: A comparison between biocatalyts and inorganic catalyts. *Catal. Lett* 2013; 143: 159–168.
- [20] Luque R, Clark JH. Biodiesel-Like Biofuels from Simultaneous Transesterification /Esterification of Waste Oils with a Biomass-Derived Solid Acid Catalyst. *Chem Cat Chem* 2011; 3: 594-597.
- [21] Singh Chouhan AP, Sarma AK. Modern heterogeneous catalyts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renew Sust Energy Rev* 2011; 15: 4378– 4399.
- [22] Viola E, Blasi A, Valerio V, Guidi I, Zimbardi F, Braccio G, Giordano G, Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catal Today* 2012; 179: 185– 190.
- [23] Patil P, Deng S, Rhodes JI, Lammers PJ. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulphate and supercritical methanol processes. *Fuel* 2010; 89: 360–364.

BIBLIOGRAFÍA

- [24] Anitescu G, Bruno TJ. Fluid properties needed in supercritical transesterification of triglyceride feedstocks to biodiesel fuels for efficient and clean combustion – A review. *The Journal of Supercritical Fluids* 2012; 63: 133–149.
- [25] Quesada-Medina J, Olivares-Carrillo P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids* 2011; 56: 56–63.
- [26] Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Prog Energy Combustion Sci* 2005; 31: 466-487.
- [27] Chen YH, Huang YH, Lin RH, Shang NC. A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresour. Technol* 2010; 101: 668-673.
- [28] Serio MD, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels* 2008; 22: 207–217.
- [29] Vicente G, Martinez M, Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresour Technol* 2004; 92: 297–305.
- [30] Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 2008; 87: 216–221.
- [31] El Diwani, G., Attia, NK., Hawash, S.I. Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from jatropha oil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2009, 6, 219-224.
- [32] Guan G, Teshima M, Sato C, Son SM, Irfan MF, Kusakabe K, Ikeda N, Lin T.J. Two-phase flow behavior in microtube reactors during biodiesel production from waste cooking oil, *AIChE J.* 2010; 56: 1383–1390.
- [33] Behzadi S, Farid MM. Production of biodiesel using a continuous gas–liquid reactor, *Bioresour Technol* 2009; 100: 683–689.
- [34] Son SM, usakabe K. Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst. *Chem Eng Proc* 2011; 50: 650– 654.
- [35] Meng YL, Tian SJ, Li SF, Wang BY, Zhang MH. Transesterification of rapeseed oil for biodiesel production in trickle-bed reactors packed with heterogeneous Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst. *Bioresour Technol* 2013; 136: 730–734.
- [36] Saleh J, Dubé MA., Tremblay AY. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. *Fuel Proc Technol* 2011; 82: 1305–1310.

BIBLIOGRAFÍA

- [37] Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renew Sust Energy Rev* 16 (2012) 3456-3470.
- [38] Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., Khatami far M., Javani A. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production *Bioresource Technology* 102 (2011) 461–468
- [39] Leoneti A.B., Aragão-Leoneti V., Oliveira S.V.W.B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renew Energy* 45 (2012)138–145.
- [40] Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew Sust Energy Rev* 2010; 14: 987–1000
- [41] Corma A, Huber GW, Sauvinaud L, O'Connor P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *J. Catal.* 2007; 247: 307-327.
- [42] Jayed MH, Masjuki HH, Kalam MA, Mahlia TMI., Husnawan M, Liaquat AM. Prospects of dedicated biodiesel engine vehicles in Malaysia and Indonesia. *Renew Sust Energy Rev* 2011; 15: 220–235.
- [43] Katryniok B, Paul S, Bellière-Baca V, Rey P, Dumeignil F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chem* 2010; 12: 2079-2098.
- [44] Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renew Sust Energy Rev* 2010; 14: 1999-2008.
- [45] Jaichandar S, Annamalai K. the status of biodiesel as an alternative fuel for diesel engine – an overview. *J Sust Energy Environ* 2011; 2: 71-75.
- [46] Mota CJA, da Silva CXA, Rosenbach N, Jr, Costa J, da Silva, F. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy Fuels* 2010; 24: 2733–2736.
- [47] Stelmachowski M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. *Ecological Chem Eng S* 2011; 18: 9-30.
- [48] Zheng Y, Chen X, Shen Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chem. Rev* 2008; 108: 5253-5277.

BIBLIOGRAFÍA

- [49] Ulgen A, Hoelderich W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3/ZrO_2 . *Catalysts. Catal. Lett.*, 2009, 131, 122-128.
- [50] Guo X, Li Y, Shi R, Liu Q, Zhan E, Shen W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. *Appl. Catal A: Gen* 2009; 371: 108-113.
- [51] Luo Z-H, You X-Z, Li H-R. Direct preparation kinetics of 1,3-dichloro-2-propanol from glycerol using acetic acid catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009; 48: 446-452.
- [52] Santacesaria E, Tesser R, Di Serio M, Casale L, Verd D. New process for producing epichlorohydrin via glycerol chlorination. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010; 49: 964-970.
- [53] Frusteri F, Arena F, Bonura G, Cannilla C, Spadaro L, Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Appl. Catal A: Gen* 2009; 367: 77-83.
- [54] Sakthivel A, Nakamura R, Komura K, Sugi Y. Esterification of glycerol by lauric acid over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in supercritical carbon dioxide medium. *J. Supercritical Fluids*, 2007; 42: 219-225.
- [55] Akiyama M, Sato S, Takahashi R, Inui K, Yokota M. Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Appl. Catal A: Gen* 2009; 371: 60-66.
- [56] Liang D, Gao J, Wang J, Chen P, Hou Z, Zheng X. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts. *Catal Commun* 2009; 10: 1586-1590.
- [57] Prati L, Spontoni P, Gaiassi A. From renewable to fine chemicals through selective oxidation: the case of glycerol. *Topics Catal* 2009; 52: 288-296.
- [58] Zope BN, Davis RJ. Influence of reactor configuration on the selective oxidation of glycerol over Au/TiO₂. *Top Catal* 2009; 52: 269-277.
- [59] Fernandez Y, Arenillas A, Diez MA, Pis JJ, Menendez JA. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *J Anal Appl Pyrolysis* 2009; 84: 145-150.
- [60] Adhikari S, Fernando SD, To FSD, Brick MR, Steel PH, Haryanto A. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts. *Energy & Fuels* 2008; 22: 1220-1226.
- [61] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Convers Manage* 2009; 50: 2600-2604.

BIBLIOGRAFÍA

- [62] Kunkes EL, Soares RR, Simonetti DA, and Dumesic JA. An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift. *Appl. Catal. B: Environ* 2009; 90: 693-698.
- [63] Gombac V, Sordelli L, Montini T, Delgado JJ, Adamski A, Adami G, Cargnello M, Bernal S, Fornasiero P. CuOx-TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol solutions. *J Phys Chem A* 2010; 114: 3916-3925.
- [64] Siles-López JA, Martín-Santos AM., Chica-Pérez AF, Martín-Martín A. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresour. Technol* 2009; 100: 5609-5615.
- [65] Mantzouridou F, Naziri E, Tsimidou MZ. Industrial glycerol as a supplementary carbon source in the production of β -carotene by *Blakeslea trispora*. *J Agric Food Chem* 2008; 56: 2668-2675.
- [66] Celik E, Ozbay N, Oktar N, Cüalik P. Use of biodiesel by-product crude glycerol as the carbon source for fermentation processes by recombinant *Pichia pastoris*. *Ind Eng Chem Res* 2008; 47: 2985-2990.
- [67] Athalye SK, Garcia RA, Wen Z. Use of biodiesel-derived crude glycerol for producing eicosapentaenoic acid (EPA) by the fungus *Pythium irregulare*. *J Agric Food Chem* 2009; 57: 2739-2744.
- [68] Hersczki Z, Kazmi A, Clark JH, Luna D. Secondary processing of plant oil (chapter 4). In Kazmi A, Clark JJ, Kraus GA, editors. *Advanced oil crop biorefineries* :RSC Green Chemistry Series nº 14. London 2012; 166-202.
- [69] Hajek M, Skopal F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresour Technol* 2010; 101: 3242–3245.
- [70] Suppes GJ. Glycerol technology options for biodiesel industry. In: Knothe G, Krahl J, Van Gerpen J, editors. *The Biodiesel Handbook*. Urbana: AOCS Press; 2010; 439–455.
- [71] Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progr Energy Combustion Sci* 2010; 36: 364–373.
- [72] Chang CC, Wan SW. China's motor fuels from tung oil. *Ind Eng Chem* 1947; 39: 1543–1548.
- [73] Arvidsson R, Persson S, Fröling M, Svanström M. Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and *Jatropha*. *J Cleaner Prod* 2011; 19: 129–137.

BIBLIOGRAFÍA

- [74] Lapuerta M, Villajos M, Agudelo JM, Boehman AL. Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Proc Technol* 2011; 92: 2406–2411.
- [75] Veriansyah B, Han JY, Kim SK, Hong SA., Kim YJ, Lim JS, Shu YW, Oh SG, Kim J. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel* 2012; 94: 578–585.
- [76] Sotelo-Boyás R., Liu Y., Minowa T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zelite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2791–2799.
- [77] Liu Y., Sotelo-Boyás R., Murata K., Minowa T., Sakanishi K. Hydrotreatment of Vegetable Oils to Produce Bio-Hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni–Mo and Solid Acids. *Energy Fuels* 25 (2011) 4675–4685.
- [78] Templis Ch, Vonortas A, Sebos I, Papayannakos N. Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing. *Appl Catal B: Environ* 2011; 104: 324–329.
- [79] Shi N, Liu Q, Jiang T, Wang T, Ma LI, Zhang Q, Zhang X. Hydrodeoxygenation of vegetable oils to liquid alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalysts: Methyl hexadecanoate as the model compound. *Catal Commun* 2012; 20: 80–84.
- [80] Wang C, Tian Z, Wang L, Xu R, Liu Q, Ma H, Wang BB. One-Step Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce High Quality Diesel-Range Alkanes. *Chem Sus Chem* 2012; 5: 1974–1983.
- [81] Sivasamy A, Cheah KY, Fornasiero P, Kemausuor F, Zinoviev S, Miertus S. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *Chem Sus Chem* 2009; 2: 278 – 300.
- [82] Tiwari R, Rana RS, Kumar R, Verma D, Kumar R, Joshi RK, Garg MO, Sinha AK. Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures. *Catal Commun* 2011; 12: 559–562.
- [83] Giannakopoulou K, Lukas M, Vasiliev A, Brunner C, Schnitzer H. Low pressure catalytic co-conversion of biogenic waste (rapeseed cake) and vegetable oil. *Bioresour Technol* 2010; 101: 3209–3219.

BIBLIOGRAFÍA

- [84] Han J, Duan J, Chen P, Lou H, Zheng X, Hong H. Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Conversion of Vegetable Oils. *Chem Sus Chem* 2012; 5: 727–733.
- [85] Serrano-Ruiz JC, Ramos-Fernández EV, Sepúlveda-Escribano A. From biodiesel and bioethanol to liquid hydrocarbon fuels: new hydrotreating and advanced microbial technologies. *Energy Environ Sci* 2012; 5: 5638–5652.
- [86] Gong S, Shinozaki A, Shi M, Qian EW. Hydrotreating of Jatropha Oil over Alumina Based Catalysts. *Energy Fuels* 2012; 26: 2394–2399.
- [87] Toba M, Abe Y, Kuramochi H, Osako M, Mochizuki T, Yoshimura Y. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catal Today* 2011; 164: 533–537.
- [88] Šimáček P, Kubička D, Kubičková I, Homola F, Pospíšil M, Chudoba J, Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. *Fuel* <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00162361/90/72011>; 90: 2473–2479.
- [89] Bezergianni S, Kalogianni A, Dimitriadis A. Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing. *Fuel* 2012; 93: 638–641.
- [90] Peng B, Yuan X, Zhao C, Lercher JA. Stabilizing Catalytic Pathways via Redundancy: Selective Reduction of Microalgae Oil to Alkanes. *J Am Chem* 2012; 134: 9400–9405.
- [91] Liu J, Liu C, Zhou G, Shen S, Rong L. Hydrotreatment of Jatropha oil over NiMoLa/Al₂O₃ catalyst. *Green Chem* 2012; 14: 2499–2505.
- [92] Donnis B, Egeberg RG, Blom P, Knudsen KG. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes. *Top Catal* 20; 52: 229–240.
- [93] Huber, GW, O'Connor P, Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Appl. Catal. A Gen* 2007; 329: 120–129.
- [94] Mercader FM, Groeneveld MJ, Kersten SRA, Way NWJ, Schaverien, CJ, Hogendoorn JA. Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units. *Appl. Catal. B Environ.* 2010; 96: 57–66.

BIBLIOGRAFÍA

- [95] Corma A, Huber GW, Sauvinaud L, O'Connor P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *J. Catal.* 2007; 247: 307-327.
- [96] Corma A, Renz M, Schaverien, C. Coupling Fatty acids by Ketonic Decarboxylation Using Solid Catalysts for the Direct Production of Diesel, Lubricants and Chemicals. *Chem Sus Chem* 2008; 1: 739 – 741.
- [97] Lappas AA, Bezergianni S, Vasalos IA. Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes. *Catal Today* 2009; 145: 55–62.
- [98] Melero JA, Clavero MA, Calleja G, García A, Miravalles R, Galindo T. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. *Energy Fuels* 2010; 24: 707–717.
- [99] Fogassy G, Thegarid N, Toussaint G., van Veen AC, Schuurman Y, Mirodatos C. Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units. *Appl Catal B: Environ* 2010; 96: 476–485.
- [100] Tóth C, Baladincz P, Kovács S, Hancsók J. Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil. *Clean Technol Environ Policy* 2011; 13: 581-585.
- [101] Wan L, Zhang S-P, Li Q-Y, Xu Q-L, Yan Y-J. Co-processing the High-boiling Fraction of Bio-oil with Paraffin Oil. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2013; 35: 717-724.
- [102] Rana BS, Kumar R, Tiwari R, Kumar R, Joshi RK, Garg MO, Sinha AK. Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures. *Biomass Bioenergy* 2013; 56: 43–52.
- [103] Hancsók J, Krár M, Kasza T, Kovács S, Tóth C, Varga Z. Investigation of Hydrotreating of Vegetable Oil-Gas Oil Mixtures. *J Environ Sci Engineering* 2011; 5: 500-507.
- [104] Chen S. Green Oil Production by Hydroprocessing. *Intern J Clean Coal Energy* 2012; 1: 43-55.
- [105] Jha MK, Sinha AK, Agnihotri P. Hydroprocessing Of Jatropha Oil To Produce Green Fuels. *Intern J Chem Tech Research* 2013; 5: 765-770.
- [106] Bezergianni S, Dimitriadis A. Comparison between different types of renewable diesel. *Renew Sust Energy Rev* 2013; 21: 110–116.

BIBLIOGRAFÍA

- [107] Satyarthi JK, Chiranjeevi T, Gokak DT, Viswanathan PS. An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catal Sci Technol* 2013; 3: 70-80.
- [108] Naika SN, Goudb VV, Rout PK, Dalai AK. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew Sust Energy Rev* 2010; 14: 578–597.
- [109] Melero JA, Iglesias J, Garcia A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges *Energy Environ Sci* 2012; 5: 7393-7420.
- [110] No SY. Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review. *Fuel* 2014; 115: 88–96.
- [111] Arbogast S, Bellman D, Paynter JD, Wykowski J. Advanced bio-fuels from pyrolysis oil: The impact of economies of scale and use of existing logistic and processing capabilities. *Fuel Process Technol* 2012; 104: 121–127.
- [112] Melero JA, Vicente G, Morales G, Paniagua M, Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. *Fuel* 2010; 89: 2011–2018.
- [113] Adamczak M, Bornscheuer UT, Bednarski W. The application of biotechnological methods for the synthesis of biodiesel. *Eur J. Lipid Sci Technol* 2009; 111: 808–813.
- [114] Vasudevan PT, Briggs M. Biodiesel production—Current state of the art and challenges. *J Ind Microbiol Biotechnol* 2008; 35: 421–430.
- [115] Ganesan D, Rajendran A, Thangavelu V. An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2009; 8: 367–394.
- [116] Kijenski J, Lipkowski A, Walisiewicz-Niedbalska W, Gwardiak H, Roz`yczki K, Pawlak I. A biofuel for compression-ignition engines and a method for preparing the biofuel. European Patent EP1580255; 2004.
- [117] Kijenski J, Rozycki K, Lipkowski AW, Walisiewicz-Niedbalska W. New ester biofuel Glicerol (R). *Przemysl Chem* 2007; 86: 269-272.
- [118] Kijenski J. Biorefineries: from biofuels to the chemicalization of agricultural products. *Polish J Chem Technol* 2007; 9: 42–45.
- [119] Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Convers Manage* 2008; 49: 125–130.

BIBLIOGRAFÍA

- [120] Xu Y, Du W, Liu D, Zeng J. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. *Biotechnol Lett* 2003 ; 25: 1573–1576.
- [121] Xu Y, Du W, Liu D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. *J Mol Catal B Enzym* 2005; 32: 241–245.
- [122] Du W, Xu Y, Liu D, Zeng J. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. *J Mol Catal B Enzym* 2004 ; 30: 125–129.
- [123] Orçaire O, Buisson P, Pierre AC. Application of silica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzym* 2006 ; 42:106–113.
- [124] Usai EM, Gualdi E, Solinas V, Battistel E. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. *Bioresour Technol* 2010; 101: 7707–7712.
- [125] Huang Y, Yan Y. Lipase-Catalyzed Biodiesel Production with Methyl Acetate as Acyl Acceptor. *Zeitschrift für Naturforschung* 2008; 63: 297-302.
- [126] Ognjanovic N, Bezbradica D, Knezevic-Jugovic Z. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability. *Bioresour Technol* 2009; 100: 5146–5154.
- [127] Talukder MMR, Das P, Fang TS, Wu JC. Enhanced enzymatic transesterification of palm oil to biodiesel. *Biochem Engineer J* 2011; 55: 119–122.
- [128] Vasudevan PT, Fu B. Environmentally Sustainable Biofuels: Advances in Biodiesel Research. *Waste Biomass Valorization* 2010; 1: 47-63.
- [129] Ruzich NI, Bassi A.S. Investigation of Enzymatic Biodiesel Production using Ionic Liquid as a Co-solvent. *Canadian J Chem Engineering* 2010; 68: 277-284.
- [130] Saka S, Isayama Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel* 2009; 88: 1307–1313.
- [131] Tan, KT, Lee KT, Mohamed AR. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. *Bioresour Technol* 2010; 101: 965–969.

BIBLIOGRAFÍA

- [132] Campanelli P, Banchemo M, Manna L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel* 2010; 89: 3675–3682.
- [133] Niza NM, Tan K, Ahmad Z, Lee KT. Comparison and optimisation of biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using supercritical methyl acetate and methanol. *Chemical Papers* 2011; 65: 721-729.
- [134] Niza NM, Tan KT, Lee KT, Ahmad Z. Biodiesel production by non-catalytic supercritical methyl acetate: Thermal stability study. *Appl Energy* 2013; 101: 198–202.
- [135] Goembira F, Matsuura K, Saka S. Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters. *Fuel* 2012; 97: 373–378.
- [136] Maddikeri GL, Pandit AB, Gogate PR. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Process Technol* 2013; 116: 241–249
- [137] Casas A, Ramos MJ, Pérez A. Product Separation after Chemical Interesterification of Vegetable Oils with Methyl Acetate. Part II: Liquid–Liquid Equilibrium. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51: 10201–10206.
- [138] Casas A, Ramos MJ, Pérez A. Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chem Engineering J* 2011; 171: 1324–1332
- [139] Casas A, Ramos MJ, Perez A. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass Bioenergy* 2011; 35: 1702-1709
- [140] Casas A, Ramos MJ, Pérez A. Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Fuel* 2013; 106: 869–872.
- [141] Modi MK, Reddy JRC, Rao B., Prasad RBN. Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor. *Biores Technol.* 2007; 98: 1260–1264.
- [142] Kim SJ, Jung SM, Park YC, Park K. Lipase catalyzed transesterification of soybean oil using ethyl acetate, an alternative acyl acceptor. *Biotechnol Bioprocess Engineering*, 2007; 12: 441-445.

BIBLIOGRAFÍA

- [143] Jeong GT, Park DH. Synthesis of Rapeseed Biodiesel Using Short-Chained Alkyl Acetates as Acyl Acceptor. *Appl Biochem Biotechnol* 2010; 161: 195–208.
- [144] Gonzalves VLC, Pinto BP, Silva JC, Mota CJA. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal Today* 133–135 (2008) 673–677.
- [145] Liao X, Zhua Y, Wang SG, Li Y. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Process Technol* 2009; 90: 988–993.
- [146] Balaraju M, Nikhitha P, Jagadeeswaraiiah K, Srilatha K., Sai Prasad PS, Lingaiah N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Process Technol* 2010; 91: 249–253.
- [147] Rezayat M, Ghaziaskar HS. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15[®]. *Green Chem* 2009; 11: 710-715.
- [148] Galana MI, Bonet J, Sire R, Reneaume JM, Plesu AE. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. *Bioresour Technol* 2009; 100: 3775–3778.
- [149] Bonet J, Costa J, Sire R, Reneaume JM, Plesu AE, Plesu V, Bozga G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. *Food bioprod process* 2009; 87: 171–178.
- [150] Ferreira P, Fonseca IM, Ramos AM, Vital J, Castanheiro JE. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catal Commun* 2011; 12: 573–576.
- [151] Casas A, Ruiz JR, Ramos MJ, Perez A. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy Fuels*, 2010; 24: 4481–4489.
- [152] Rao PV, Rao BVA. Performance, Emission and Cylinder Vibration studies of DI-Diesel Engine with COME-Triacetin Additive Blends. *Intern J Thermal Technol* 2011; 1: 100-109.
- [153] Rao PV, Rao BVA, Radhakrishna D. Experimental Analysis of DI Diesel Engine Performance with Triacetin Blend Fuels of Oxygenated Additive and COME Biodiesel. *Iranica J Energy Environ* 2012; 3: 109-117.
- [154] Li Y, Zhao X, Wang Y. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol, propylene oxide and carbon dioxide over KOH/4A molecular sieve catalyst. *Appl Catal A* 2005; 279: 205–8.

BIBLIOGRAFÍA

- [155] Fabbri D, Bevoni V, Notari M, Rivetti F. Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel* 2007; 86: 690-697.
- [156] Notari M, Rivetti F. Use of a mixture of esters of fatty acids as fuel or solvent. Patent No. WO2004/052874 to Polimeri Europa; 2004.
- [157] Islam MR, Kurle YM, Gossage JL, Benson TJ. Kinetics of Triazabicyclodecene-Catalyzed Canola Oil Conversion to Glycerol-free Biofuel Using Dimethyl Carbonate. *Energy Fuels* 2013; 27: 1564–1569.
- [158] Kurle YM, Islam MR, Benson TJ. Process development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate. *Fuel Process Technol* 2013; 114: 49–57.
- [159] Zhang L, Sheng B, Xin Z, Liu Q, Sun S. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of homogeneous base catalyst. *Bioresour Technol* 2010; 101: 8144–8150.
- [160] Panchal BM, Dhoot SB, Deshmukh SA, Sharma MR, Kachole MS. Production of DMC-BioD from *Pongamia pinnata* seed oil using dimethyl carbonate. *Fuel* 2013; 109: 201–205.
- [161] Ilham Z, Saka S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresour Technol* 2009; 100: 1793–1796.
- [162] Ilham Z, Saka S. Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate. *Lipid Technol* 2011; 23: 10-13.
- [163] Tan KT, Lee KT. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. *Renew Sust Energy Rev* 2011; 15: 2452–2456.
- [164] Ilham Z, Saka S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. *Fuel* 2012; 97: 670–677.
- [165] Ilham Z, Saka S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Bioresour Technol* 2010; 101: 2735–2740.
- [166] Su E, You P, Wei D. In situ lipase-catalyzed reactive extraction of oilseeds with short-chained dialkyl carbonates for biodiesel production. *Bioresour Technol* 2009; 100: 5813–5817.

BIBLIOGRAFÍA

- [167] Zhang L, Sun S, Xin Z, Sheng B, Liu Q. Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized-lipase in solvent-free system. *Fuel* 2010; 89: 3960–3965.
- [168] Min JY, Lee EY. Lipase-catalyzed simultaneous biosynthesis of biodiesel and glycerol carbonate from corn oil in dimethyl carbonate. *Biotechnol Lett* 2011; 33: 1789–1796.
- [169] Sun S, Zhang L, Meng X, Xin Z. Kinetic study on lipase catalyzed trans-esterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production. *J Renew Sust Energy* 2013; 5: 033127.
- [170] Wang Y, Cao X. Enzymatic synthesis of fatty acid ethyl esters by utilizing camellia oil soapstocks and diethyl carbonate. *Bioresour Technol* 2011; 102: 10173–10179.
- [171] Su E, Du L, Gong X, Wang P. Lipase-Catalyzed Irreversible Transesterification of *Jatropha Curcas* L. Seed Oil to Fatty Acid Esters: An Optimization Study. *J Am Oil Chem Soc* 2011; 88:793–800.
- [172] Awang R, May CY. Enzymatic Synthesis of Palm Alkyl Ester Using Dialkyl Carbonate as an Alkyl Donors. *Am J Appl Sci* 2010; 7: 1083-1086,
- [173] Zhang KP, Lai JQ, Huang ZL, Yang Z. *Penicillium expansum* lipase-catalyzed production of biodiesel in ionic liquids. *Bioresour Technol* 2011; 102: 2767–2772.
- [174] Su EZ, Zhang MJ, Zhang JG, Gao JF, Wei DZ. Lipase-catalyzed irreversible transesterification of vegetable oils for fatty acid methyl esters production with dimethyl carbonate as the acyl acceptor. *Biochem Eng J* 2007; 36: 167-173.
- [175] Ansari FT, Choube A. Impact of Biofuel in Petrol Engine-A Review. *Intern J Thermal Technol* 2012; 2: 171-175.
- [176] Rounce P, Tsolakis A, Leung P, York APE. A Comparison of Diesel and Biodiesel Emissions Using Dimethyl Carbonate as an Oxygenated Additive. *Energy Fuels* 2010; 24: 4812–4819.
- [177] Li J, Wang T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. *Chem Engineering Process* 2010; 49: 530–535.
- [178] Ochoa-Gómez JR, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Maestro-Madurga B., Pesquera-Rodríguez A, Ramírez-López C, Lorenzo-Ibarreta L, Torrecilla-Soria J, Villarán-Velasco MC. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by

BIBLIOGRAFÍA

- transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Appl Catal A: Gen* 2009; 366: 315–324.
- [179] Jaecker-Voirol A, Durand I, Hillion G, Delfort B, Montagne X. Glycerin for New Biodiesel Formulation. *Oil Gas Sci and Technol – Rev. IFP*, 2008; 63: 395-404.
- [180] Pagliaro M, Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Pina C.D. From Glycerol to Value-Added Products *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4434 – 4440.
- [181] Caballero V, Bautista F.M, Campelo JM, Luna D, Marinas JM., Romero AA, Hidalgo JM, Luque R, Macario A, Giordano G. Sustainable preparation of a novel glycerol-free biofuel by using pig pancreatic lipase: Partial 1,3-regiospecific alcoholysis of sunflower oil. *Process Biochem* 2009; 44: 334-342.
- [182] Verdugo C, Luque R, Luna D, Hidalgo JM, Posadillo A, Sancho E, Rodríguez S, Ferreira-Días S, Bautista FM, Romero AA. A comprehensive study of reaction parameters in the enzymatic production of novel biofuels integrating glycerol into their composition. *Bioresour. Technol.* 2010; 101: 6657-6662.
- [183] Verdugo C, Luna D, Posadillo A, Sancho ED, Rodríguez S, Bautista FM, Luque R, Marinas JM, Romero AA. Production of a new second generation biodiesel with a low cost lipase derived from *Thermomyces lanuginosus*: Optimization by response surface methodology. *Catal Today* 2011; 167: 107–112.
- [184] Luna D, Posadillo A, Caballero V, Verdugo C, Bautista FM, Romero AA, Sancho ED, Luna C, Calero J. New Biofuel Integrating Glycerol into Its Composition Through the Use of Covalent Immobilized Pig Pancreatic Lipase. *Inter J Mol Sci* 2012; 13: 10091-10112.
- [185] Luna D, Bautista FM, Caballero V, Campelo JM, Marinas JM., Romero AA. Method for producing biodiesel using porcine pancreatic lipase as an enzymatic catalyst. *European Patent EP 2 050 823 A1*; 2009.
- [186] Luna C, Sancho ED, Luna D, Caballero V, Calero J, Posadillo A, Verdugo C, Bautista FM, Romero AA. Biofuel that Keeps Glycerol as Monoglyceride by 1,3-Selective Ethanolysis with Pig Pancreatic Lipase Covalently Immobilized on AlPO₄ Support. *Energies* 2013; 6: 3879-3900.
- [187] Wadumesthrige K, Ara M, Salley SO, Ng KYS. Investigation of lubricity characteristics of biodiesel in petroleum and synthetic fuel. *Energ. Fuels* 2009; 23: 2229–2234.

BIBLIOGRAFÍA

- [188] Xu Y, Wnag Q, Hu X, Li C, Zhu X. Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig. *Energy* 2010; 35: 283–287.
- [189] Haseeb ASMA, Sia SY, Fazal MA., Masjuki HH. Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel. *Energy* 2010; 35: 1460–1464.
- [190] Çelikten I. The Effect of Biodiesel, Ethanol and Diesel Fuel Blends on The Performance and Exhaust Emissions in A DI Diesel Engine. *Gazi. Univ. J. Sci.* 2011; 24: 341-346.
- [191] Cheenkachorn K, Fungtammasan B. Biodiesel as an additive for diesohol. *Intern. J. Green Energ.* 2009; 6: 57–72.
- [192] Jaganjac M, Prah IO, Cipak A, Cindric M, Mrakovcic L, Tatzber F, Ilincic P, Rukavina V, Spehar B, Vukovic JP, Telen S, Uchida K, Lulic Z, Zarkovic N. Effects of bioreactive acrolein from automotive exhaust gases on human cells *in vitro*. *Environ. Toxicol.* 2011; 27: 644-652.
- [193] Pang X, Mu Y, Yuan J, He H. Carbonyl emission from ethanol-blended gasoline and biodiesel–ethanol–diesel used in engines. *Atmospheric Environm.* 2008; 42: 1349-1358.
- [194] Bhale PV, Deshpande NV, Thombre SB. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renew Energy* 2009; 34: 794–80.
- [195] Lapuerta M, García-Contreras R, Agudelo JR. Lubricity of Ethanol-Biodiesel Diesel Fuel Blends. *Energy Fuels* 2010; 24: 1374–1379.
- [196] Ribeiro NM, Pinto AC, Quintella CM, Rocha GO, Teixeira LSG, Guarieiro LLN, Rangel MC, Veloso MCC, Rezende MJC, Cruz RS, Oliveira A.M, Torres EA, Andrade JB. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy Fuels* 2007; 21: 2433-2445.
- [197] Dunn RO. Effects of Monoacylglycerols on the Cold Flow Properties of Biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2012; 89:1509–1520.
- [198] Tang H, Salley SO, Ng KYS. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel* 2008; 87: 3006–3017.
- [199] Tang H, Guzman RD, Ng KYS. Comparing Process Efficiency in Reducing Steryl Glucosides in Biodiesel. *J Am Oil Chem Soc* 2010; 87:337–345.

BIBLIOGRAFÍA

- [200] Dunn RO. Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Progress Energy Combustion Sci* 2009; 35: 481–489.
- [201] Echim C, Maes J, Greyt WD. Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks. *Fuel* 2012; 93: 642–648.
- [202] Luna D, Calero J, Sancho ED, Luna C, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA, Berbel J, Verdugo-Escamilla C. Technological challenges for the production of biodiesel in arid lands. *Journal of Arid Environments* 2014; 120: 127–138
- [203] Calero J, Luna D, Sancho ED, Luna C, Bautista FM, Romero AA, Posadillo A, Berbel J, Verdugo-Escamilla C. An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015; 42: 1437–1452.
- [204] Rana BS, Kumar R, Tiwari R, Kumar R, Joshi RK, Garg MO, Sinhá AK. Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures. *Biomass and Bioenergy* 2013; 56 : 43-52.
- [205] Luna C, Verdugo-Escamilla C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. Achievement of a biofuel-like biodiesel by regioselective transesterification of sunflower oil with *mucor miehei* lipase. *New Biotechnology*; 2014; 31: 595, PB-07.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2014.05.1831>
- [206] Luna C, Verdugo-Escamilla C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. A biofuel similar to biodiesel obtained by using a lipase from *rhizopus oryzae*, optimized by response surface methodology. *Energies*. 2014; 7: 3383-3399.
- [207] Luna C, Verdugo-Escamilla C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. Achievement of a biofuel-like biodiesel by regioselective transesterification of sunflower oil with *mucor miehei* lipase. *New Biotechnology*; 2014; 31: 596-601.
- [208] Luna C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Verdugo-Escamilla C, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. production of a biofuel similar to conventional biodiesel that avoids residual glycerol by using lipopan 50BG, a low cost commercial *thermomyces lanuginosus* lipase. *Récents progrès en génie des procédés*. 2014; 106: 641.

BIBLIOGRAFÍA

- [209] Luna C, Verdugo-Escamilla C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. Biocatalytic behaviour of immobilized *rhizopus oryzae* lipase in the 1,3-selective ethanolysis of sunflower oil to obtain a biofuel similar to biodiesel. *Molecules*. 2014; 19: 11419-11439.
- [210] Luna C, Verdugo-Escamilla C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. Production of a biodiesel-like biofuel without glycerol generation, by using novozym 435, an immobilized candida antarctica lipase. *Bioresources and Bioprocessing* 2014; 1:11, doi:10.1186/s40643-014-0011-y
- [211] Luna C, Verdugo-Escamilla C, Sancho ED, Luna D, Calero J, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. Enzymatic production of biodiesel that avoids glycerol as byproduct, by using immobilized *rhizopus oryzae* lipase. *New Biotechnology*. 2014; 31: 594, PB-04; doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbt.2014.05.1831>
- [212] Calero J, Verdugo-Escamilla C, Luna D, Sancho ED, Luna C, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA. Selective ethanolysis of sunflower oil with lipozyme rm im, an immobilized rhizomucor miehei lipase, to obtain a biodiesel-like biofuel, which avoids glycerol production through the monoglyceride formation. *New Biotechnology*. 2014; 31: 596-601.
- [213] Escobar-Niño A, Luna C, Luna D, Marcos AT, Canovas D, Mellado E. Selection and characterization of biofuel-producing environmental bacteria isolated from vegetable oil-rich wastes. *Plos One*. 2014; 9: e104063.
- [214] Mellado E Escobar-Niño A, Canovas D, Luna D. cepa microbiana terribacillus sp.ae2b 122 con capacidad para llevar a cabo reacciones de transesterificacion y usos de la misma. Patente Española, Numero de solicitud P201300039,11-01-2013.
- [215] Calero J, Cumplido G, Luna D, Sancho ED, Luna C, Posadillo A, Bautista FM, Romero AA, Verdugo-Escamilla C. Production of a biofuel that keeps the glycerol as a monoglyceride by using supported KF as heterogeneous catalyst. *Energies*. 2014; 7: 3764-3780.
- [216] Calero J, Luna D, Sancho ED, Luna C, Bautista FM, Romero AA, Posadillo A, Verdugo-Escamilla C. development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in the partial methanolysis of sunflower oil. *Fuel*. 2014; 122: 94-102.

BIBLIOGRAFÍA

- [217] Boey PL, Maniam GP, Hamid SA. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. *Chem Eng J* 2011;168:15–22.
- [218] Singh Chouhan AP, Sarma AK. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011;15:4378–99.
- [219] Viola E, Blasi A, Valerio V, Guidi I, Zimbardi F, Braccio G, Giordano G. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 2012;179:185–90.
- [220] Zhu L, Cheung CS, Zhang WG, Huang Z. Combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine fueled with ethanol–biodiesel blends. *Fuel*. 2011; 90:1743–1750.
- [221] Kwanchareon P, Luengnaruemitchai A, Jai-In S. Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *Fuel*. 2007; 86: 1053–1061.
- [222] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10. VCH mbH, Weinheim. 1987; 254 – 257.
- [223] Ogunniyi DS. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*. 2006; 97: 1086–1091
- [224] Conceicao MM, Candeia RA, Silva FC, Bezerra AF, Fernandes Jr VJ, Souza AG. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007; 11: 964–975.
- [225] Johnson RA. A comprehensive evaluation and development of alternative biodiesel analytical quality testing methods. A Thesis in Energy and Mineral Engineering. The Pennsylvania State University Earth and Mineral Sciences College of Energy and Mineral Engineering 2011.
- [226] Lapuerta M, Armas O, Herreros JM. Emissions from a diesel–bioethanol blend in an automotive diesel engine. *Fuel*. 2008; 87: 25–31.
- [227] Li D, Zhen H, Xingcai L, Wu-gao Z, Jian-guang Y. Physico-chemical properties of ethanol–diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines. *Renewable Energy*. 2005; 30: 967–976.

BIBLIOGRAFÍA

- [228] Kima H, Choi B. Effect of ethanol–diesel blend fuels on emission and particle size distribution in a common-rail direct injection diesel engine with warm-up catalytic converter. *Renewable Energy* 33 (2008) 2222–2228.
- [229] Xing-cai L, Jian-guang Y, Wu-gao Z, Zhen H. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel. *Fuel*. 2004; 83: 2013–2020.
- [230] Huang J, Wang Y, Li S, Roskilly AP, Yu H, Li H. Experimental investigation on the performance and emissions of a diesel engine fuelled with ethanol–diesel blends. *Applied Thermal Engineering*. 2009; 29: 2484–2490.
- [231] Sayin C. Engine performance and exhaust gas emissions of methanol and ethanol–diesel blends. *Fuel*. 2010; 89: 3410–3415.
- [232] Hansen AC, Zhang Q, Lyne PWL. Ethanol–diesel fuel blends—a review *Bioresource Technology*. 2005; 96: 277–285
- [233] Rakopoulos DC, Rakopoulos CD, Kakaras EC, Giakoumis EG. Effects of ethanol–diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine. *Energy Conversion and Management*. 2008; 49: 3155– 3162.
- [234] He BQ, Shuai SJ, Wang JX, He H. The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine. *Atmospheric Environment*. 2003; 37: 4965– 4971
- [235] Can O, Celikten I, Usta N. Effects of ethanol addition on performance and emissions of a turbocharged indirect injection Diesel engine running at different injection pressures. *Energy Conversion and Management*. 2004; 45: 2429– 2440.
- [236] Barnes K, Kittelson D, Murphy T. Effect of Alcohols as Supplemental Fuel for Turbocharged Diesel Engines. *SAE Technical Paper*. 1975; 750469, doi:10.4271/750469.
- [237] Saeed M N, Henein NA. Combustion Phenomena of Alcohols in C. I. Engines. *J. Eng. Gas Turbines Power* 1989; 111: 439-444. doi:10.1115/1.3240273.
- [238] Zhu L, Cheung CS, Zhang WG, Huang Z. Emissions characteristics of a diesel engine operating on biodiesel and biodiesel blended with ethanol and methanol. *Science of the Total Environment*. 2010; 408: 914–921.
- [239] Rahimi H, Ghobadian B, Yusaf T, Najafi G, Khatamifar M. Diesterol: An environment-friendly IC engine fuel. *Renewable Energy*. 2009; 34: 335–342.

BIBLIOGRAFÍA

- [240] Shi X, Yu Y, He H, Shuai S, Wang J, Li R. Emission characteristics using methyl soyate–ethanol–diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel*. 2005; 84: 1543–1549.
- [241] Panwar NL, Shrirame HY, Rathore NS, Jindal S, Kurchania AK. Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil. *Applied Thermal Engineering*. 2010; 30: 245–249.
- [242] Canoira L, Galean JG, Alcantara R, Lapuerta M, Garcia-Contreras R. Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*. 2010; 35: 208–217.
- [243] Scholz V, da Silva JN. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. *Biomass and Bioenergy*. 2008; 32: 95-100.
- [244] Berman P, Nizri S, Wiesman Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. *Biomass and Bioenergy*. 2011; 35: 2861-2866.
- [245] Ramezani K, Rowshanzamir S, Eikani MH. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy*. 2010; 35: 4142-4148.
- [246] Hincapié G, Mondragón F, López D. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. *Fuel*. 2011; 90: 1618–1623.
- [247] Dias JM, Araújo J.M.Costa JF, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF. Biodiesel production from raw castor oil. *Energy*. 2013; 53: 58-66.
- [248] Kılıç M, Uzun BB, Pütün E, Pütün AE. Optimization of biodiesel production from castor oil using factorial design. *Fuel Processing Technology*. 2013; 111:105– 110.
- [249] Gui MM, Lee KT, Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Review. Energy*. 2008; 33: 1646– 1653.
- [250] Cesar AS, Batalha MO. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. *Energy Policy*. 2010; 38: 4031–4039.
- [251] Santana GCS, Martins PF, da Silva NL, Batistella CB, Filho RM, Maciel MRW. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design*. 2010; 88: 626–632
- [252] Dias JM, Araújo J.M.Costa JF, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF. Biodiesel production from raw castor oil. *Energy*. 2013; 53: 58-66.

BIBLIOGRAFÍA

- [253] Quispe CAG, Coronado CJR, Carvalho Jr. JA. Glycerol: production, consumption, prices and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013; 27: 475-493.
- [254] Zhou Y, Nie K, Zhang X, Liu S, Wang M, Deng L, Wang F, Tan T. Production of fumaric acid from biodiesel derived crude glycerol by *Rhizopus arrhizus*. *Bioresource Technology*. 2014;163:48-53.
- [255] Directive 2009/28/EC. On the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. 2009.04.23. Off JEU 2009. L 140: 16-62.
- [256] COM(2012) 595 final: Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources.
http://ec.europa.eu/clima/policies/transport/fuel/docs/com_2012_595_en.pdf
- [256] Shrestha DS, Van Gerpen J, Thompson J. Effectiveness of cold flow additives on various biodiesels, diesel, and their blends. *Transactions of the ASABE (American Society of Agricultural and Biological Engineers)*. 2008, 51: 1365-1370.
- [257] Mittelbach M, Remschmidt C. *Biodiesel: the comprehensive handbook*, Second ed. Boersdruck Ges. M. B. H., Vienna, Austria, 2005.
- [258] G. Knothe, J. Van Gerpen and J. Krahl, editors, *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Champaign, IL 2005.
- [259] Knothe G, Matheaus AC, Ryan III TW. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*. 2003; 82: 971-97.
- [260] Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components. influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 2005; 84: 1059-1065.
- [261] Knothe G. "Designer" Biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy Fuels*. 2008; 22: 1358-1364.
- [262] Vicente G, Martinez M, Aracil J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Biores. Tech*. 2007; 98: 1724- 1733.

BIBLIOGRAFÍA

- [263] Lang X, Dalai AK, Bakhshi NN, Reaney MJ, Hertz PB. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Biores. Techn.* 2001; 80: 53-62.
- [264] Peterson C, Reece D. Emissions characteristics of ethyl and methyl ester of rapeseed oil compared with low sulphur diesel control fuel in a chassis dynamometer test of a pickup truck. *Trans ASAE.* 1996; 39: 805-816.
- [265] Hu J, Du Z, Li C, Min E. Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers. *Fuel.* 2005; 84:1601-1606.
- [266] Knothe G, Steidley KR. Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. *Energy Fuels.* 2005, 19. 1192-1200.
- [267] Knothe G. Biodiesel and the issue of diesel fuel lubricity. *Lipid Tech.* 2006; 18: 105-108.
- [268] Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel.* 2007, 86. 2560-2567.
- [269] Brandi A, Salvini A, Cipriani G, Giomi D, Bartolozzi G. Efficient Formation of Fatty Acid Alkyl Esters by Transesterification of Triglycerides with Chlorotrimethylsilane. *Patente WO 2011/023712 A1, 03/03/2011. DOI: 10.1002/cssc.200.*
- [270] Estévez C, Bayarri N, Castell J. Preparation of fatty acid esters of glycerol formal and its use as biofuel. *Patent WO2008006860 (2008).*
- [271] Bayarri N, Estévez C, Castell J. Process for manufacturing biofuels. *Patent WO2014072453447 (2014).*
- [272] Lapuerta M, Armas O, García-Contreras R. Stability of diesel-bioethanol blends for use in diesel engines. *Fuel* 2007; 86:1351-1357.

ANEXOS

6.1. Otras Aportaciones Científicas

- Artículos publicados

14) Juan Calero, Diego Luna, Enrique D. Sancho, Carlos Luna, Felipa M. Bautista, Antonio A. Romero, Alejandro Posadillo, Julio Berbel, Cristóbal Verdugo-Escamilla. **AN OVERVIEW ON GLYCEROL-FREE PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF RENEWABLE LIQUID BIOFUELS, APPLICABLE IN DIESEL ENGINES.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* (2014) doi: 10.1016/j.rser.2014.11.007

13) Carlos Luna; Cristóbal Verdugo; Enrique D. Sancho; Diego Luna; Juan Calero; Alejandro Posadillo; Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **PRODUCTION OF A BIODIESEL-LIKE BIOFUEL WITHOUT GLYCEROL GENERATION, BY USING NOVOZYM 435, AN IMMOBILIZED CANDIDA ANTARCTICA LIPASE.** *Bioresources and Bioprocessing.* (2014) doi:10.1186/s40643-014-0011-y

12) Carlos Luna; Cristóbal Verdugo; Enrique D. Sancho; Diego Luna; Juan Calero; Alejandro Posadillo; Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **BIOCATALYTIC BEHAVIOUR OF IMMOBILIZED RHIZOPUS ORYZAE LIPASE IN THE 1,3-SELECTIVE ETHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL TO OBTAIN A BIOFUEL SIMILAR TO BIODIESEL.** *Molecules.* (2014) doi:10.3390/molecules190811419

11) Juan Calero; Diego Luna; Enrique D. Sancho; Carlos Luna; Cristóbal Verdugo; Alejandro Posadillo; Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **ACHIEVEMENT OF A BIOFUEL-LIKE BIODIESEL BY REGIOSELECTIVE TRANSESTERIFICATION OF SUNFLOWER OIL WITH MUCOR MIEHEI LIPASE.** *New Biotechnology.* (2014) doi: 10.1016/j.nbt.2014.05.1834

10) Carlos Luna; Cristóbal Verdugo; Enrique D. Sancho; Diego Luna; Juan Calero; Alejandro Posadillo; Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **ENZYMATIC PRODUCTION OF BIODIESEL THAT AVOIDS GLYCEROL AS BYPRODUCT, BY USING IMMOBILIZED RHIZOPUS ORYZAE LIPASE.** *New Biotechnology.* (2014) doi: 10.1016/j.nbt.2014.05.1831

9) Juan Calero; Gema Cumplido; Diego Luna; Enrique D. Sancho; Carlos Luna; Alejandro Posadillo; Felipa M. Bautista; Antonio A. Romero; Cristóbal Verdugo. **PRODUCTION OF A**

BIOFUEL THAT KEEPS THE GLYCERIN AS MONOGLYCERIDES BY USING SUPPORTED KF AS HETEROGENEOUS CATALYST. *Energies*. (2014) doi: 10.3390/en7063764

8) Carlos Luna, Cristóbal Verdugo, Enrique D. Sancho, Diego Luna, Juan Calero, [Alejandro Posadillo](#), Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **A BIOFUEL SIMILAR TO BIODIESEL OBTAINED BY USING A LIPASE FROM RHIZOPUS ORYZAE, OPTIMIZED BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY.** *Energies*. (2014) doi: 10.3390/en7053383

7) Juan Calero, Cristóbal Verdugo, Diego Luna, Enrique D. Sancho, Carlos Luna, Alejandro [Posadillo](#), Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **SELECTIVE ETHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL WITH LIPOZYME RM IM, AN IMMOBILIZED RHIZOMUCOR MIEHEI LIPASE, TO OBTAIN A BIODIESEL-LIKE BIOFUEL, WHICH AVOIDS GLYCEROL PRODUCTION THROUGH THE MONOGLYCERIDE FORMATION.** *New Biotechnology*. (2014) doi: 10.1016/j.nbt.2014.02.008

6) Juan Calero, Diego Luna, Enrique D. Sancho, Carlos Luna, Felipa M. Bautista, Antonio A. Romero, [Alejandro Posadillo](#), Cristóbal Verdugo. **DEVELOPMENT OF A NEW BIODIESEL THAT INTEGRATES GLYCEROL, BY USING CAO AS HETEROGENEOUS CATALYST, IN THE PARTIAL METHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL.** *Fuel*. (2014) doi:10.1016/j.fuel.2014.01.033

5) Diego Luna, Juan Calero, Enrique D. Sancho, Carlos Luna, [Alejandro Posadillo](#), Felipa M. Bautista, Antonio A. Romero, Julio Berbel and Cristóbal Verdugo. **TECHNOLOGICAL CHALLENGES FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL IN ARID LANDS.** *Journal of Arid Environments*. (2014) doi:10.1016/j.jaridenv.2013.11.014

4) Carlos Luna, Enrique D. Sancho, Diego Luna, Verónica Caballero, Juan Calero, [Alejandro Posadillo](#), Cristóbal Verdugo, Felipa M. Bautista and Antonio A. Romero. **BIOFUEL THAT KEEPS GLYCEROL AS MONOGLYCERIDE BY 1,3-SELECTIVE ETHANOLYSIS WITH PIG PANCREATIC LIPASE COVALENTLY IMMOBILIZED ON ALPO₄ SUPPORT.** *Energies*. (2013) doi:10.3390/en6083879

3) Diego Luna; [Alejandro Posadillo](#); Cristóbal Verdugo; Felipa M^a Bautista; Antonio A. Romero; Enrique D. Sancho; Carlos Luna; Juan Calero. **NEW BIOFUEL INTEGRATING GLYCEROL INTO ITS**

COMPOSITION THROUGH THE USE OF COVALENT IMMOBILIZED PIG PANCREATIC LIPASE.

International Journal of Molecular Sciences. (2012) doi:10.3390/ijms130810091

2) Verdugo C, Luna D, Posadillo A, Sancho ED, Rodríguez S, Bautista FM, Luque R, Marinas JM, Romero AA. **PRODUCTION OF A NEW SECOND GENERATION BIODIESEL WITH A LOW COST LIPASE DERIVED FROM *THERMOMYCES LANUGINOSUS*: OPTIMIZATION BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY.** *Catal Today.* (2011) doi:10.1016/j.cattod.2010.12.028

1) Verdugo C, Luque R, Luna D, Hidalgo JM, Posadillo A, Sancho E, Rodríguez S, Ferreira-Días S, Bautista FM, Romero AA. **A COMPREHENSIVE STUDY OF REACTION PARAMETERS IN THE ENZYMATIC PRODUCTION OF NOVEL BIOFUELS INTEGRATING GLYCEROL INTO THEIR COMPOSITION.** *Bioresource Technology.* (2010) doi:10.1016/j.biortech.2010.03.089