UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

TESIS DOCTORAL

OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO Y GRASAS ANIMALES. APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA GLICERINA COMO SUBPRODUCTO DEL PROCESO

NURIA SÁNCHEZ SÁNCHEZ

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA FÍSICA

Conformidad de los directores:

Fdo: Dr. José María Encinar Martín

Fdo: Dr. Juan Félix González González

2015

Este trabajo se ha desarrollado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura y su realización ha sido posible gracias a la concesión de una ayuda predoctoral del Programa de Formación de Profesorado Universitario del Ministerio de Educación (ayuda AP2009-2365), la ayuda para estancias breves del mismo programa y el apoyo económico prestado a través del proyecto PDT09A037 financiado por la Junta de Extremadura junto con la empresa Extremeña de Grasas S.A. y del proyecto ENE2009-13881 del Ministerio de Ciencia y Tecnología. Mención especial a la empresa Saint-Gobain Norpro (Bryan, EE. UU.) por su colaboración.

AGRADECIMIENTOS

La memoria de mi tesis doctoral comienza con la frase: "La energía es la base de todos los sectores económicos" y en este caso me gustaría ir más allá. Me gustaría agradecer toda la energía que cada uno de vosotros me ha transmitido y que ha sido mi base para llegar hasta aquí.

En primer lugar agradecer a mis directores José María Encinar y Juan Félix González por la oportunidad que me dieron, la confianza depositada en mí, su ayuda, consejos y orientación, que han facilitado la realización de este trabajo. También me gustaría agradecer al resto de profesores del área de Ingeniería Química que han contribuido de una manera muy positiva a mi formación.

Desde el primer momento me sentí como en casa y esto fue gracias a mis compañeras de laboratorio. Quisiera agradecer enormemente el apoyo de Gloria, gracias por estar ahí y por todo lo que he aprendido de ti, que me ha hecho crecer no solo en lo profesional. También me gustaría dar las gracias a Ana y a Lourdes, por la ayuda prestada y lo fácil y agradable que fue compartir con vosotras los largos días de experimentación. Y, aunque sobre el papel no forma parte de nuestro laboratorio, para mí ha sido una compañera y amiga más; Eva, gracias por tus visitas, por aguantar las mías a veces con dudas absurdas, por tu ayuda, y por tu incansable afán por mejorar, que me ha transmitido el gusanillo de intentar ir cada día un pasito más adelante.

Tampoco me quiero olvidar de Gemma, Isaac, Javier, Paco, Dolores, Melisa y Jéssica, con quienes compartí ratitos más largos o más cortos pero en todos los casos fueron experiencias muy positivas. De igual manera, a Ramiro me gustaría agradecerle la forma que tiene de transmitir su amplia experiencia con una ilusión y ganas desbordantes, y a Rocío, Javier y Nadia, en su breve paso por el laboratorio, los buenos momentos que pasamos.

A mis compañeros del grupo de investigación, Gonzalo, Beatriz, Andrés y Silvia, agradecer su colaboración y ayuda, así como a Belén que siempre ha hecho que los trámites y gestiones fueran un poquito más fáciles.

Mis compañeros de departamento también han jugado un papel importante estos años. Muchas gracias a todos los que me acogisteis cuando llegué, que me hicieron sentir una más: Azahara, Graci, Patri, Gloria, Ángel, Lupe, Almudena, Ruth, Miriam y Juan Carlos. Y, por su puesto, muchísimas gracias a los que habéis compartido conmigo estos últimos años, como Ana, Fany, Diego, Rafa, Sagasti, Ana María, Paco, Mª Jesús y Mª del Mar con quienes sabía que podía contar tanto para echarnos unas risas como para resolver dudas o abrir el reactor cuando mi

fuerza no era suficiente. En especial, gracias a Elena, por ese gran apoyo en los días de celebración y los de flaqueza, haciendo que estos últimos se llevaran mejor.

No puedo olvidar a los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx), en especial a Daniel Gamarra, responsable técnico del Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies (SACSS), que me ha brindado una valiosa ayuda a la hora de plantear los análisis y enfrentar el tratamiento de los resultados.

También me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Tim Mays que me acogió con los brazos abiertos en su grupo durante mi estancia en University of Bath. Así como a todos los compañeros del Departament of Chemical Engineering que me hicieron sentir parte de su grupo y en especial a Antonio, Andrew, Valeska y Simon. En este viaje también tuve la suerte de conocer gente maravillosa como Noelia, Alaina y todos los demás, a quienes estaré eternamente agradecida.

De mi etapa en la carrera guardo muy buenos recuerdos y buenas amigas, a quienes agradezco que me hayan acompañado en esos momentos inolvidables tanto durante la carrera como durante el doctorado.

Muy agradecida les estoy a mis amigos y, en especial amigas, que han tenido que soportar el "hoy no puedo" más de lo que me hubiese gustado, pero que han sabido entenderme y estar cuando lo he podido necesitar. Gracias por todos estos años juntas.

Quiero agradecer de todo corazón a mi gran familia quienes saben lo importante que son para mí cada uno de ellos, y se me quedan cortas las palabras para mis padres y mi hermana. Ellos han sido quienes siempre me han arropado, aconsejado y, a la vez, han confiado plenamente en mí; junto a ellos he celebrado mis humildes triunfos y han conseguido que las pequeñas derrotas del día a día lo fueran menos.

Por último, quiero dar las gracias a mi persona especial, a David, quien desde el principio me ha mostrado su apoyo y confianza incondicionales. Gracias por tu ayuda, comprensión y, sobre todo, gracias por alegrarme cada día, contigo la vida es más fácil.

Gracias a todos.

ÍNDICE

RESUMEN 1

ABSTRACT 5

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 9

1. Situación energética 11

2. Situación de los biocombustibles 14

3. El biodiésel 17

3.1. Aspectos positivos y negativos del uso de biodiésel 18

3.2. Proceso de obtención de biodiésel 23

3.2.1. Materias primas 23

3.2.2. La reacción de transesterificación 26

3.2.3. Catálisis de la reacción de transesterificación 28

3.2.4. Alternativas para mejorar la reacción de transesterificación 32

3.2.5. Aplicación del diseño de experimentos y la metodología de superficie de respuesta a la obtención de biodiésel 36

3.2.6. Procesos industriales 39

4. Glicerina como sub-producto del biodiésel 40

5. Producción de hidrógeno 42

5.1. Procesos termoquímicos 43

5.1.1. Combustión 43

5.1.2. Pirólisis 44

5.1.3. Gasificación 44

5.1.4. Reformado con vapor 46

5.1.5. Factores que influyen en el proceso de reformado con vapor 47

6. Objetivos de la tesis doctoral 48

7. Referencias bibliográficas 50

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS 61

1. Instalaciones experimentales y procedimientos 63

1.1. Transesterificación mediante sistema de calefacción convencional 63

1.1.1. Transesterificación con catalizador básico 63
1.1.2. Transesterificación con catalizador ácido 66
1.1.3. Transesterificación básica en dos etapas 67
1.2. Esterificación mediante catálisis ácida 69
1.3. Transesterificación en condiciones subcríticas 70
1.4. Transesterificación mediante aplicación de radiación microondas 72
1.5. Estudio de las propiedades del biodiésel con el tiempo de almacenamiento 74
1.6. Reformado de glicerina con vapor de agua 75
1.6.1. Reformado no catalítico 77
1.6.2. Reformado con adsorción de CO_2 78
1.6.3. Reformado catalítico 79
2. Instrumentación y condiciones analíticas para la determinación de ésteres metílicos en el biodiésel 83
3. Determinación de las propiedades de aceites, grasas animales y biodiésel 87
3.1. Perfil de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas 87
3.2. Densidad 88
3.3. Viscosidad 89
3.3.1. Viscosidad de los aceites y las grasas animales 89
3.3.2. Viscosidad del biodiésel 91
3.4. Humedad 92
3.5. Índice de acidez y número de acidez 93
3.6. Índice de yodo 95
3.7. Índice de saponificación 96
3.8. Índice de peróxidos 98
3.9. Peso molecular de aceites vegetales y grasas animales 98
3.10. Contaminación total 99
3.11. Estabilidad a la oxidación 100
3.12. Puntos de inflamación y combustión 101
3.13. Punto de obstrucción de filtro en frío 102

4. Instrumentación y condiciones analíticas para la caracterización de productos gaseosos del reformado de glicerina con vapor de agua 103
4.1. Determinación de parámetros 105
5. Caracterización de catalizadores para el reformado de glicerina 107
5.1. Superficie específica BET 107
5.2. Difracción de rayos X (DRX) 109
5.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) 111
5.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) 113
5.5. Análisis termogravimétrico (TGA) 114
6. Referencias bibliográficas 114

CAPÍTULO 3: OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE GRASAS ANIMALES 117
1. Introducción 119
1.1. Grasas animales como materia prima para la obtención de biodiésel 119
1.2. Materia prima con alto contenido en ácidos grasos libres 120
2. Caracterización de las grasas animales 123
3. Transesterificación ácida 124
3.1. Influencia de la concentración de catalizador 124
3.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas 126
4. Proceso en dos etapas 128
4.1. Reacción de esterificación 128
4.1.1. Influencia del catalizador y su concentración 130
4.1.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas 132
4.1.3. Influencia de la temperatura de reacción 134
4.2. Reacción de transesterificación básica 135
4.2.1. Influencia de la concentración de catalizador 135
4.2.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas esterificadas 136
4.3. Estudio de los tiempos de reacción para cada etapa 137
5. Estudio cinético de la reacción de esterificación 138
5.1. Reacciones secundarias 139
5.2. Modelo cinético 141

5.2.1. Influencia de la concentración de catalizador 143
5.2.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas 145
5.2.3. Influencia de la temperatura de reacción 146
6. Transesterificación ácida en condiciones subcríticas de metanol 148
6.1. Influencia de la temperatura de reacción 150
6.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas 151
6.3. Influencia de la concentración de catalizador 152
6.4. Influencia del tiempo de reacción 153
6.5. Perfiles de temperatura y presión 153
6.6. Efecto del aumento de presión 155
6.7. Comparación con presión atmosférica 156
7. Referencias bibliográficas 157

CAPÍTULO 4: OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO 163
1. Introducción 165
2. Caracterización del aceite de ricino 168
3. Obtención de biodiésel mediante calentamiento convencional 169
3.1. Influencia del tipo y la concentración de catalizador 170
3.2. Influencia de la relación molar metanol:aceite 173
3.3. Influencia de la temperatura de reacción 175
4. Transesterificación básica en condiciones subcríticas de metanol 176
4.1. Influencia de la relación molar metanol:aceite 177
4.2. Influencia de la concentración de catalizador 178
4.3. Influencia de la temperatura y tiempo de reacción 179
5. Aplicación de radiación microondas 181
5.1. Influencia del tipo de catalizador 183
5.2. Influencia de la concentración de catalizador y la relación molar metanol:aceite 184
5.3. Influencia de la temperatura de reacción 186
5.4. Influencia de la potencia de la radiación microondas 187
6. Proceso en dos etapas 189

6.1. Variables de la reacción de transesterificación 190
6.1.1. Velocidad de agitación 190
6.1.2. Temperatura y tiempo de reacción 191
6.1.3. Concentración de catalizador y relación molar metanol:aceite 191
6.2. Aplicación del diseño de experimentos y la metodología superficie de respuesta 192
6.2.1. Análisis numérico de la superficie de respuesta 195
6.2.2. Análisis gráfico de la superficie de respuesta 198
6.2.3. Validación del modelo estadístico 200
6.2.4. Estudio de variables mediante análisis de la superficie de respuesta 201
6.3. Optimización del proceso 204
6.3.1. Optimización económica del proceso 205
7. Referencias bibliográficas 208

CAPÍTULO 5: PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL. COMPORTAMIENTO CON EL TIEMPO 213
1. Introducción 215
2. Propiedades del biodiésel. Comportamiento con el tiempo 217
2.1. Contenido en ésteres y perfil de ácidos grasos 219
2.2. Humedad y contaminación total 221
2.3. Índice de yodo e índice de saponificación 223
2.4. Densidad 224
2.5. Viscosidad 226
2.6. Índice de acidez 227
2.7. Índice de peróxidos 228
2.8. Estabilidad a la oxidación 229
2.9. Punto de inflamación y punto de combustión 231
2.10. Punto de obstrucción de filtro en frío 232
3. Propiedades del biodiésel. Cumplimiento de la normativa correspondiente 233
4. Referencias bibliográficas 235

CAPÍTULO 6: ANÁLISIS ECONÓMICO DE LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL 239

1. Introducción 241

2. Obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino mediante el proceso en dos etapas 241

2.1. Simulación del proceso 241

2.2. Evaluación de costes 246

3. Obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino en condiciones subcríticas de metanol 251

3.1. Simulación del proceso 251

3.2. Evaluación de costes 253

4. Obtención de biodiésel a partir de grasas animales mediante esterificación ácida seguida de transesterificación básica 255

4.1. Simulación del proceso 255

4.2. Evaluación de costes 258

5. Comparación del coste del biodiésel para los diferentes procesos 260

6. Referencias bibliográficas 261

CAPÍTULO 7: REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA 265

1. Introducción 267

1.1. Reformado de glicerina con vapor de agua 267

1.2. Reformado de glicerina con vapor de agua y adsorción simultánea de CO_2 268

1.3. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua 270

2. Reformado de glicerina con vapor de agua en presencia de alúmina como material de relleno 273

2.1. Influencia de la distribución del material de relleno 274

2.2. Influencia del tamaño de partícula del material de relleno 276

2.3. Influencia de la temperatura de reacción 277

2.4. Influencia del caudal de alimento 279

2.5. Influencia de la relación gas de arrastre/glicerina, N_2/glic. 281

2.6. Influencia de la relación agua/carbono en el alimento, S/C 283

3. Reformado de glicerina con vapor de agua y adsorción simultánea de CO_2 285

3.1. Producción de H_2 287

3.2. Composición de los gases de salida 289

4. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua 291

4.1. Caracterización del catalizador 291

4.1.1. Método de secado 292

4.1.2. Método de impregnación 296

4.2. Prueba de actividad catalítica 301

4.3. Caracterización de los catalizadores usados 306

4.4. Influencia de la disposición del catalizador 311

4.5. Influencia de la cantidad de catalizador 314

4.6. Influencia de la temperatura de reacción 317

5. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua y adsorción simultánea de CO_2 321

6. Referencias bibliográficas 324

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONS 333

Anexo A: Calibrado del cromatógrafo con detector FID para la cuantificación de ésteres metílicos y ejemplos de cromatogramas 339

Anexo B: Calibrado del cromatógrafo con detector TCD para la cuantificación de gases del reformado y ejemplo de cromatograma 345

Anexo C: Tabla ANOVA, obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino, proceso en dos etapas 349

Anexo D: Espectros completos XPS para los catalizadores usados en el reformado de glicerina con vapor de agua 351

Anexo E: Nomenclatura 355

RESUMEN

La energía es un sector estratégico, que actualmente concentra gran parte de los esfuerzos realizados desde la Comisión Europea, debido a que más del 50 % de la energía consumida por la Unión Europea es importada. El sector más afectado es el del transporte, que depende casi en su totalidad de los derivados del petróleo, que a su vez en su mayoría son importados. Como alternativa a los combustibles fósiles se proponen los biocombustibles, que en la actualidad suponen el principal medio disponible, aminorando a la vez las emisiones de gases de efecto invernadero. Concretamente, el biodiésel se propone como alternativa al diésel. El biodiésel está constituido por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de aceites vegetales o grasas animales. Las principales materias primas utilizadas hasta ahora han sido aceites convencionales como el aceite de colza, soja, palma o girasol. Sin embargo, estos presentan tres importantes inconvenientes, su elevado coste, que llega a suponer hasta un 60–80 % del coste del biodiésel, su posible interferencia con el mercado alimentario y el hecho de que para su cultivo se han transformado ecosistemas ricos en carbono a tierras de cultivo, generando emisiones de CO_2 muy considerables.

En este marco, la primera parte de la presente tesis doctoral se centra en la evaluación de las grasas animales y el aceite de ricino como materias primas alternativas a los aceites vegetales convencionales. Las grasas animales, en un primer momento se utilizaban en su totalidad para la fabricación de piensos animales, pero hoy día hay regulaciones estrictas que dejan un volumen considerable de grasas fuera de este sector por riesgo de contagio de enfermedades. Por lo tanto, su utilización para la producción de biodiésel supondría la revitalización de este residuo.

Se proponen diferentes métodos para la obtención de biodiésel a partir de grasas animales. Todos ellos pasan por una combinación de la reacción de transesterificación de triglicéridos (principal método para la obtención de biodiésel) y esterificación de ácidos grasos libres (AGL), debido al elevado porcentaje de estas sustancias en la composición de las grasas animales. En primer lugar se comprobó que la presencia de un ácido fuerte como el H_2SO_4 es capaz de promover ambas reacciones simultáneamente si se utiliza en concentraciones elevadas (0.64 $mol \cdot L^{-1}$) y durante 48 h. En cambio, este mismo catalizador se puede utilizar en concentraciones mucho menores, 0.035 $mol \cdot L^{-1}$, con similar relación molar metanol:grasas, 6:1, y temperatura, ~65 °C, para lograr la esterificación de los AGL en solo 2 h. Para la reacción de esterificación, también se comprobó que el ácido *p*–toluensulfónico (*p*–TsOH) fue activo mientras que el H_3PO_4 no lo fue. El aumento de la temperatura de reacción, la relación molar MeOH:grasas y el tiempo de reacción influyeron positivamente en la reacción. A 65 °C, se consiguió una grasa

esterificada de solo 1 % de AGL, con una relación MeOH:grasas de 6:1 y 120 min de reacción. Estas grasas esterificadas se sometieron, posteriormente, a transesterificación con KOH, alcanzándose un contenido de ésteres metílicos de 97.2 %. Además, se estudió la cinética de la reacción de esterificación estableciéndose un modelo de orden 1.5 respecto a los AGL. Por otro lado, se llevaron a cabo ensayos en un autoclave, con H_2SO_4 de catalizador, lo que permitió aumentar la temperatura de la mezcla por encima del punto de ebullición del metanol (64.5 °C). De esta forma, se estudió la evolución del contenido en ésteres con la temperatura, la relación molar MeOH:grasas, la concentración de catalizador, el tiempo de reacción y la presión del sistema. De todos los experimentos, el realizado a 7 bar y 105 °C, con 0.10 $mol \cdot L^{-1}$ de H_2SO_4, una relación MeOH:grasas de 18:1 y un tiempo de reacción de 3 h, fue el que produjo el mayor contenido en ésteres, concretamente un 95.7 %.

La planta *Ricinus communis* se caracteriza por crecer de forma silvestre en tierras marginales, ser muy resistente a la sequía, de fácil adaptación y poseer semillas con alto contenido en aceite. Además, el aceite de ricino presenta una elevada solubilidad en alcoholes comparado con otros aceites, lo que favorece en gran medida la reacción de transesterificación. Para este aceite también se ensayaron diferentes métodos de obtención de biodiésel, comenzando por la transesterificación con sistema de calefacción convencional. En estas condiciones los catalizadores básicos, con concentraciones de catalizador de ~0.1 $mol \cdot L^{-1}$ y relación molar MeOH:aceite de 9.1, presentaron las mayores actividades. En estas condiciones incluso a 35 °C se alcanzó un contenido en ésteres en el biodiésel cercano a 95 %. La transesterificación del aceite de ricino también se llevó a cabo en autoclave de manera que se pudo aumentar la temperatura de reacción por encima de 65 °C. En este caso con solo 0.0087 $mol \cdot L^{-1}$ de CH_3OK se alcanzaron contenidos en ésteres de alrededor de 94.7 %, con una relación MeOH:aceite de 24:1, a 220 °C y 4 h de reacción. La radiación microondas es un método de calentamiento que permite una disminución del consumo energético y, en determinados sistemas, una disminución también del tiempo de reacción. Por lo tanto, se decidió probar su efecto en la transesterificación de aceite de ricino, ensayando la utilización de catalizador ácido y básico, y estudiando la influencia de la concentración de catalizador, de la relación molar MeOH:aceite, de la temperatura y de la potencia de la radiación microondas. Los resultados fueron muy similares a los obtenidos en la placa calefactora; sin embargo, se aprovecharon estas series experimentales para comprobar la relación entre la concentración de catalizador y de metanol; llegándose a que la disminución de una de estas propiedades tenía efecto en el contenido en ésteres del biodiésel final, pero estos efectos podían suplirse por el aumento del otro parámetro. El último proceso para la producción de biodiésel a partir de aceite de ricino constaba de dos etapas de catálisis básica y separación intermedia de la glicerina formada. En este proceso se

buscaba minimizar la concentración de catalizador y alcohol y maximizar el contenido en ésteres. Para ello se analizó la concentración de catalizador y la relación molar MeOH:aceite, de la primera y la segunda etapa, en un diseño de experimentos central compuesto ortogonal y rotable, y los datos se interpretaron mediante la metodología de la superficie de respuesta, observando las interrelaciones entre las cuatro variables. Se consiguió un modelo cuadrático que representaba los datos experimentales y permitía estimar el contenido en ésteres en función de las condiciones experimentales. Lo más favorable fue que existía un amplio rango de condiciones para las cuales el contenido en ésteres alcanzado era mayor de 96.5 % (límite establecido en la norma EN 14214:2013 V2).

En cuanto a las propiedades del biodiésel, el biodiésel obtenido de grasas y aceite de ricino se comparó con biodiésel de aceite de colza y se estudió la estabilidad con el tiempo de almacenamiento de las tres muestras. Con tan solo 3 meses de almacenamiento sus propiedades se vieron afectadas y algunas propiedades no cumplieron con la normativa desde el momento de su producción. Por ello se proponen algunas soluciones para la utilización de estas muestras de biodiésel.

Una vez conocidos los resultados de cada uno de los procesos, se llevó a cabo un análisis económico de la obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino y grasas animales. El precio del biodiésel de ricino se estimó para el proceso de dos etapas con catalizador básico y el proceso llevado a cabo en autoclave. A su vez, se encontraron dos precios del aceite de ricino muy diferenciados que también se tuvieron en cuenta. Cuando la política de producción de este aceite sea adecuada (precio bajo del aceite), la estimación del coste del biodiésel apenas llegó a 0.48 $€\cdot L^{-1}$, en cambio, considerando el precio elevado del aceite, el biodiésel tendría un coste mínimo de 1.185 $€\cdot L^{-1}$. Por su parte, la producción de biodiésel de grasas se estimó para el proceso de esterificación ácida seguida de transesterificación básica, alcanzándose un coste máximo de 0.428 $€\cdot L^{-1}$.

En el último capítulo se estudió el aprovechamiento de la glicerina mediante su reformado con vapor de agua. El reformado con vapor permite la obtención de un gas combustible, gas de síntesis con alto valor en la industria química o una corriente rica en hidrógeno, con gran utilidad en la actualidad y probablemente en el futuro. En primer lugar se analizó el reformado de glicerina con vapor de agua utilizando α–alúmina como material de relleno. Se estudiaron las principales variables del proceso y se determinó el caudal de alimento, la relación vapor/carbón (S/C) de la mezcla alimento y la relación gas de arrastre/glicerina (N_2/glic.) más favorables para el sistema. Estas condiciones se mantuvieron en los siguientes experimentos. Se incorporó CaO

y dolomita activada como adsorbentes de CO_2 permitiendo mayor desarrollo de la reacción hacia la producción de H_2. Los resultados se compararon con los obtenidos con α–Al_2O_3 y MgO, y utilizando CaO a 600 °C se alcanzó una producción de H_2 muy elevada, producto de que bajo estas condiciones se produjo la mayor tasa de adsorción de CO_2 en el sistema. Para finalizar se estudió el reformado catalítico de la glicerina con vapor de agua con el catalizador Ni/γ–Al_2O_3 y el mismo dopado con La_2O_3: Ni/La_2O_3/γ–Al_2O_3. Los catalizadores preparados se caracterizaron y se realizaron pruebas catalíticas, constatándose que la incorporación de La_2O_3 favorecía la estabilidad del catalizador. La disposición del catalizador en los reactores afectó a la eficacia de este, y el aumento de la cantidad de sólido, hasta 5 g, en el sistema mejoró los resultados. La temperatura de reacción que dio lugar a la mayor mejora respecto a los experimentos no catalizados fue 700 °C; aunque la mayor producción de H_2 fue a 900 °C, con un valor medio de 5.6 moles de H_2 por mol de glicerina. Utilizando las condiciones que mejoraron en mayor medida los resultados obtenidos sin catalizar y sin adsorbente, se probó el efecto de ambos agentes en el mismo sistema y se estudió su reutilización durante cinco ciclos.

ABSTRACT

In the European Union, energy is a crucial sector, which concerns European government because more than 50 % of the energy consumption is imported. The transportation sector is the most affected sector due to its almost complete dependence on oil. Biofuels have been embraced as the main available way to replace fossil fuels, and even decrease greenhouse gas emissions. In particular, biodiesel was proposed as an alternative to diesel fuel. Biodiesel is a mixture of mono–alkyl ester of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats. The most used feedstock were conventional vegetable oils such as rapeseed, soybean, palm and sunflower oils. However, they have important disadvantages: high production costs, sometimes it represents 60 – 80 % of the total cost, interaction with food market and their massive production led to the use of pristine lands for energy crops releasing a substantial amount of carbon emissions.

Based on this background information, the first section of this thesis was focused on the examination of animal fats and castor oil as alternative raw materials to produce biodiesel. At first, all animal fats were used to make animal feeding stuffs; but the regulations became more severe and huge amounts of these fats were considered as harmful animal food because of the high risk of disease transmission. Therefore, their use to produce biodiesel would suppose the revitalization of this waste.

Several methods to obtain biodiesel from animal fats were proposed. All of them include the combination of transesterification reaction of triglycerides (the main way to obtain biodiesel) and esterification of free fatty acids (AGL), because this feedstock contains a high level of this type of compound. Firstly, a strong acid substance, such as H_2SO_4, was used to promote both reactions, simultaneously. This result was possible when high concentration of acid (0.64 $mol \cdot L^{-1}$) and long reaction time (48 h) were considered. Nevertheless, this catalyst could be used at a lower concentration, 0.035 $mol \cdot L^{-1}$, with similar methanol:fats molar ratio and temperature, achieving in 2 h high level of AGL esterification. *p*–toluensulfonic acid (*p*–TsOH) was also active in the esterification, while H_3PO_4 did not promoted the reaction. The increase of reaction temperature, MeOH:fats molar ratio and reaction time had a positive effect on the progress of the reaction; although 6:1 ratio of MeOH:fats and 120 min were enough to decrease the AGL content of the fats up to 1 %, at 65 °C. The esterification reaction followed 1.5–order kinetics because MeOH was added in large excess. The esterified fats were subjected to a transesterification reaction with KOH as a catalyst; then 97.2 % of methyl ester content was reached in the biodiesel. In addition, a series of reactions were carried out in autoclave to

increase the temperature of the mixture above methanol boiling point (64.5 °C). The influence of reaction temperature, MeOH:fats molar ratio, catalyst concentration, reaction time and system pressure, was studied in this system. The highest ester content (95.7 %) was reached with 0.1 mol·L^{-1} of H_2SO_4 and 18:1 MeOH:fats ratio, at 105 °C and 7 bar, for 3 h.

Ricinus communis is the plant where castor oil comes from. This plant can grow in marginal lands, shows drought tolerance and has easy adaptability. In addition, its seeds have a high oil yield. Castor oil shows unusual properties such as high solubility in alcohols compared to other oils. Hence, transesterification reaction will be favored. Several methods to obtain biodiesel from castor oil were studied, too. In the first one, conventional heating system (hot plate) was used. By this method, basic catalysts achieved the highest activities with catalyst concentration around ~0.1 mol·L^{-1} and MeOH:oil molar ratio of 9:1. Under these conditions, ~95 % methyl ester content was reached, even at 35 °C. On the other hand, the transesterification of castor oil was also carried out in autoclave. In this case, just 0.0087 mol·L^{-1} CH_3OK was necessary to achieve the same ester content; although 24:1 MeOH: oil ratio, 220 °C and 4 h were required. Microwave radiation is an effective heating method, which lead to the decrease of energy consumption. In addition, various systems experienced reaction time reduction. Therefore, the possible effect of this radiation in castor oil transesterification was studied. The main operation variables: type of catalyst, concentration of catalyst, MeOH:oil molar ratio, temperature, time and microwave power, were examined. The results were similar to the ones obtained with the hot plate; however, this experimental series was used to check the relationship between catalyst and methanol concentration. As was seen, the decrease of the amount of one of these compounds led to lower final ester content, but this effect could be made up by the increase of the other compound. The last studied process to produce biodiesel from castor oil consisted of a two–step process. In both steps basic transesterification was carried out and the intermediate step was the removal of the glycerol produced by the first reaction. The aim of this process was the reduction of the catalyst and alcohol concentration, while methyl ester production was maximized. In order to achieve this aim, the catalyst concentration and MeOH:oil molar ratio for the first and the second steps were analyzed by the design of experiments: rotatable orthogonal central composite design. The collected data was analyzed by response surface methodology; evaluating interactions between the variables. A quadratic model was found, which represented faithfully the experimental data and led to the estimation of methyl ester content of biodiesel depending on the operation conditions. One of the most remarkable points was the ability of the system to produce biodiesel with ester content higher than 96.5 % (lower limit within UNE EN 14214:2013 V2) at a huge range of operational conditions.

The properties of biodiesel from animal fats and castor oil were determined and compared to that of biodiesel from rapeseed oil. In addition, the samples were stored to measure the variation of the properties along the storage time. After only 3 months, some properties suffered changes and were not within the European standard; so, several solutions were proposed to be able to use these samples of biodiesel.

Once the different methods to obtain biodiesel had been researched, an economic analysis of two processes to castor oil and one process to animal fats were carried out. The price of biodiesel from castor oil was estimated using the two–step process and the one carried out in autoclave. Furthermore, two prices of castor oil were found and were taken into account. If responsible policy were carried out regarding castor oil production (low price of oil), the estimated biodiesel cost would be lower than 0.48 €·L^{-1}. However, if the price of the oil were the highest, the lower cost of produced biodiesel would be 1.185 €·L^{-1}. In the case of animal fats, the highest cost of the biodiesel produced by acid transesterification followed basic transesterification was 0.428 €·L^{-1}.

In the last section of this thesis, the valorization of glycerol by steam reforming was carried out. The steam reforming allows the production of a combustible gas, syngas with great value in chemical industry or a stream with high concentration of hydrogen, which would have high demand currently and in the future probably. To begin with, steam reforming of glycerol with α–Al_2O_3 as filler material was carried out. The main operational variables were studied to find out the most favorable. Feed flow, steam/carbon ratio (S/C) in the mixture glycerol/water and carrier gas/glycerol ratio (N_2/glic.) were established by this experimental series. Calcium oxide (CaO) and activated dolomite were used as CO_2 adsorbent. With simultaneous CO_2 abatement, the production of hydrogen was promoted. The results were compared to the ones obtained with α–Al_2O_3 and MgO; the highest rate of CO_2 adsorption was reached with CaO at 600 °C. To conclude, catalytic steam reforming of glycerol was studied, using the catalyst Ni/γ–Al_2O_3, and the same solid doped with La_2O_3: Ni/La_2O_3/γ–Al_2O_3. Catalyst preparation was decided by means of catalyst characterization. Activity tests were carried out and the catalyst with La_2O_3 showed better stability. The position of the catalyst in the reactors affected its efficacy. The increase of solid amount, up to 5 g, enhanced the results. The most significant improvement with respect to non–catalytic experiments was yielded at 700 °C; though the highest H_2 production (5.6 mol of H_2 per mol of glycerol) was achieved at 900 °C. The simultaneous use of catalyst and CO_2 adsorbent was checked under the conditions that enhanced to a greater extent the results without catalyst and adsorbent. Moreover, five successive cycles of reaction were carried out under these conditions.

Capítulo 1

Introducción

1. SITUACIÓN ENERGÉTICA

La energía es la base de todos los sectores económicos (agricultura, industria y servicios), además del progreso científico. La situación energética actual se encuentra marcada, como años atrás, por el incremento de la demanda energética. A la elevada demanda energética de Estados Unidos y Europa se ha sumado un creciente consumo de energía por parte de los países en vías de desarrollo como pueden ser China e India que para el período 2010–2040 se prevé doblen su gasto energético, mientras que la demanda mundial se prevé que aumente en un 56 % [1].

Por su parte la Unión Europea (UE) presentaba su máximo consumo de energía primaria, cerca de 1825 Mtep, en los años 2005/2006, y a partir de 2007 dicho consumo ha ido disminuyendo ligeramente hasta situarse en 1730 Mtep en 2011 [2]. El sector energético está concentrando gran parte de los esfuerzos realizados por la Comisión Europea debido a que se trata de un sector estratégico que actualmente se encuentra en una situación delicada. El 53 % de la energía consumida en la UE es importada y se gastan a diario 1000 millones de euros en la importación de energía (400000 millones durante el año 2013), lo que representa una quinta parte de las importaciones totales de bienes y servicios. La gran dependencia exterior conlleva un elevado coste económico que podría verse incrementado por el creciente consumo de los países emergentes. Además, esta situación genera mayor inseguridad del suministro al tener en cuenta que el petróleo es una de las principales fuentes de energía y está principalmente controlado por países en conflicto con regímenes inestables y con crisis recientes como la protagonizada por Rusia debido al conflicto en Ucrania pueden afectar de manera determinante a la UE por importar de este país un 39 % del gas natural y una tercera parte de los productos petrolíferos [3].

En este marco de inestabilidad y alto coste energético, la UE está desarrollando políticas energéticas que aseguren el abastecimiento energético, que garanticen que los precios de la energía no sean un freno para la competitividad y que velen por la protección del medio ambiente y la lucha contra el cambio climático. Para ello se ha apostado por el ahorro energético y por un mayor consumo de energías renovables. En la Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo se estableció que el 20 % de toda la energía consumida en 2020 debía proceder de fuentes renovables, concretando que en el sector transportes un 10 % de la energía debía proceder de fuentes renovables. La impulsión de la eficiencia energética es una constante en la política de la Unión, habiéndose establecido un objetivo claro consistente en un 20 % de ahorro energético para el año 2020 (Directiva 2012/27/UE del Parlamento Europeo y del Consejo).

Los datos de consumo total de energía primaria en la UE, así como el consumo de energía por sectores se muestran en la figura 1.1 para el período de 1990 a 2012. Entre los datos se ha de destacar la disminución de la demanda energética que se ha conseguido en la UE durante los últimos 5 años. Esta disminución es en parte debida al incremento de eficiencia energética; sin embargo, durante estos años ha habido otro factor casi determinante como ha sido la crisis económica que ha frenado el crecimiento en los países miembros repercutiendo en un menor consumo energético [2]. Por otro lado es remarcable la tendencia que muestra un aumento continuado del uso de energías renovables que representaron en 2011 un 11.0 % del total de energía consumida frente al 6.4 % de 2005.

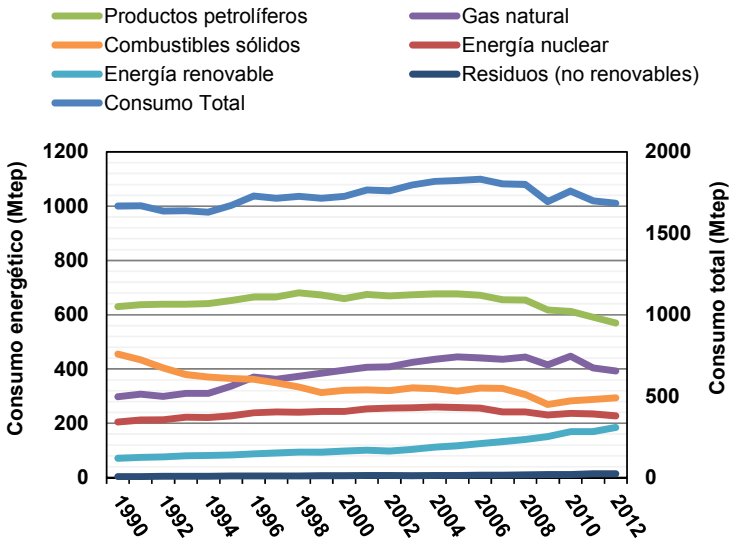


Figura 1.1. *Consumo energético por sectores de la Unión Europea de los años 1990 a 2012 (Fuente: EUROSTAT, código de datos en línea: tsdcc320)*

Pese a que la demanda energética se está viendo reducida, la UE aún se enfrenta a un problema importante, la dependencia energética que sigue siendo elevada, concretamente, como ya se ha mencionado, un 53 % en 2013. En esta situación resulta necesario tomar medidas hacia el autoabastecimiento con el objetivo de mejorar la seguridad en el suministro de energía y una de las principales formas de lograr dicho objetivo es el aumento en la producción de energías renovables, puesto que las fuentes no renovables (a excepción de la nuclear) pasan necesariamente por la importación.

En el caso del combustible nuclear las importaciones llegan al 40 %, para los combustibles sólidos al 42 %, para el gas natural al 66 % y, como dato más preocupante, casi el 90 % del petróleo o derivados del petróleo que se usan en la UE proceden de importación a otros países [3]. En este sentido el sector más afectado por la inestabilidad o los altos precios de la energía es el sector transportes, que depende prácticamente en su totalidad de los derivados del petróleo.

Aunque se espera un ligero aumento del uso de la electricidad como fuente de energía en el sector transportes, en los coches híbridos, en la actualidad los biocombustibles constituyen el principal medio disponible para reducir considerablemente la dependencia del petróleo y, a la vez, aminorar las emisiones de gases de efecto invernadero [4, 5].

España, como país miembro de la UE presenta datos similares a los del conjunto, en cuanto a energía se refiere. En estos últimos años se está experimentando una disminución en el consumo de energía primaria, como se observa en la figura 1.2, propiciada por la política de ahorro energético impulsada desde la Comisión Europea y la disminución del producto interior bruto que se ha experimentado en España, un 1.6 % en el año 2012 [6].

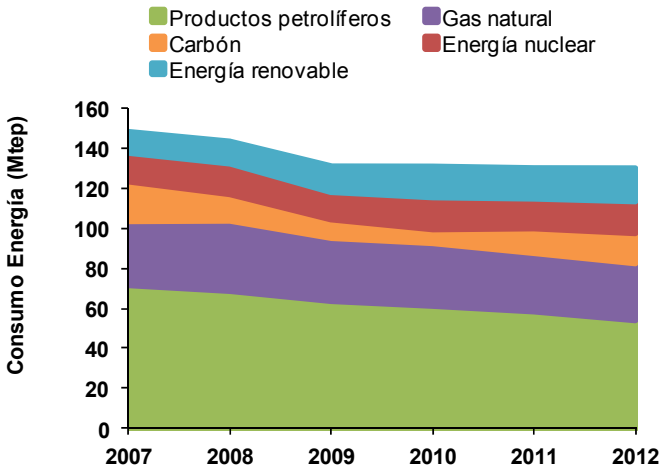


Figura 1.2. *Consumo de energía primaria por sectores de España a lo largo del tiempo [7]*

En cuanto a las fuentes de energía, las energías renovables representaron en 2012 un 12.3 % frente al 6.8 % de 2007. El desarrollo del Plan de Fomento de las Energías Renovables en España 2000–2010 [8], así como el Plan de Energías Renovables en España 2005–2010 (PER) [9] impulsaron el desarrollo de estas fuentes de energía, habiéndose marcado España el objetivo de que en 2010 al menos el 12 % del consumo total de energía procediera de fuentes renovables. A este objetivo se le añade el objetivo comunitario establecido para el 2020 (20 % de la energía procedente de fuentes renovables) y el marco general impulsa de manera notable el desarrollo de las energías renovables.

A pesar del desarrollo de las energías renovables, el 41.7 % de la energía primaria consumida sigue proviniendo del petróleo y un 21.7 % del gas natural. Este hecho repercute en el grado de dependencia energética del país, que en 2012 se situaba en un 73.3 % [10]. Tanto el petróleo como el gas natural tienen una pequeña producción en España pero casi en su totalidad son importados [11]. Por lo tanto, la sociedad española se enfrenta al mismo panorama que la

sociedad europea incluso con una mayor tasa de dependencia energética lo que conlleva un elevado coste de la energía e inseguridad en su suministro [3].

2. SITUACIÓN DE LOS BIOCOMBUSTIBLES

Se entiende por biocombustibles o biocarburantes aquellos combustibles líquidos o gaseosos utilizados para transporte y producidos a partir de biomasa. A su vez, existen diferentes formas de definir biomasa, ésta puede definirse como todo material biológico excluyendo aquellos que hayan sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización, o se puede ser más específico definiéndolo como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas sustancias de origen vegetal y origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales [12, 13]. De una forma u otra, los biocombustibles son obtenidos de fuentes de energía renovables y los principales son los biocombustibles líquidos, que por sus características físico–químicas resultan adecuados para sustituir a la gasolina o al gasóleo, bien de manera total, en mezclas con estos últimos o como aditivos [14].

Dentro de los biocombustibles líquidos, los principales por tener un uso más extendido en la actualidad son el bioetanol, como sustituto de la gasolina, y el biodiésel que reemplazaría el gasóleo. El bioetanol se produce a partir de plantas como la remolacha, caña de azúcar, cereales como trigo o cebada, gracias a su contenido en azúcares. En cambio, el biodiésel procede de materias con alto contenido en lípidos como son los aceites vegetales e incluso las grasas animales [14].

Los biocarburantes se han propuesto desde la UE como el único medio disponible para reducir de forma considerable la dependencia del petróleo en el sector del transporte, puesto que representan un sustituto directo de los combustibles fósiles y pueden integrarse fácilmente en los sistemas de abastecimiento de combustible. A su vez, el uso de biocombustibles aminoraría las emisiones de gases de efecto invernadero y ofrecería oportunidades de diversificar la renta y el empleo en las zonas rurales. Por otro lado, se reducirían las facturas de las importaciones de energía y algunos países en desarrollo podrían beneficiarse de mercados potenciales de exportación [5].

Con el fin de estimular el uso y la producción de biocombustibles a escala europea, se dotó a los mismos de exención fiscal, a la vez que se estableció la obligatoriedad de su uso mediante objetivos marcados. Lo que se pretendía es la creación de una red de seguridad para los inversores que impulsara la industria del biocombustible, a gran escala [5, 15].

En la directiva sobre biocombustibles adoptada en 2003, se fijó el objetivo de sustituir para el 2005 el 2 % de la gasolina y del gasóleo consumido en el transporte por biocombustibles y el 5.75 % para el 2010 (Directiva 2003/30/CE). Estos objetivos resultaron ser muy ambiciosos y no pudieron alcanzarse quedándose los valores en 1.2 % y 4.41 % para 2005 y 2010, respectivamente [2, 16]. El siguiente objetivo marcado por la UE se estableció para el año 2020, pretendiéndose una cuota de 10 % (Directiva 2009/28/CE). La cuota alcanzada en 2011 fue de 4.66 %, aún lejos del 10 % pero que va aumentando año a año, como se observa en la figura 1.3 del consumo anual de biocombustibles en la UE [16].

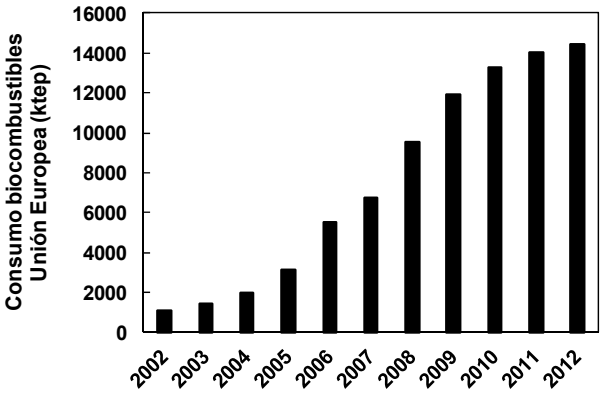


Figura 1.3. *Tendencia en el consumo de biocombustibles en la Unión Europea [17]*

Como se observa en la figura 1.3, en cuestión de cinco años, de 2005 a 2010, se ha multiplicado por cuatro el consumo de biocombustibles en la UE. Este hecho ha provocado un aumento neto de la demanda de cultivos energéticos que podría dar lugar a un aumento neto de la superficie cultivada. Es necesario tener un control adecuado sobre dicho aumento ya que podrían producir situaciones indeseadas como la destrucción de grandes zonas de alto valor ecológico, suelos ricos en biodiversidad..., o producirse un efecto contrario al pretendido, mayores emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a las esperadas por destrucción de zonas con grandes reservas de carbono que liberarían a la atmósfera parte del carbono almacenado con un impacto imposible de contrarrestar por el impacto positivo de la utilización de biocarburantes. Por estas razones desde el Parlamento Europeo y el Consejo se ha dictado una directiva que establece criterios de sostenibilidad para los biocombustibles, considerando sólo aptos de obtener incentivos y de tenerse en cuenta en las cuotas aquellos cuyo consumo reduzca

en un determinado porcentaje las emisiones de GEI, y aquellos que no procedan de tierras de elevado valor en cuanto a biodiversidad se refiere o tierras con elevadas reservas de carbono (Directiva 2009/28/CE).

Aun habiéndose establecido los criterios de sostenibilidad para la producción de biocombustibles, han salido a la luz estudios que muestran el elevado impacto del cambio indirecto del uso de suelos (ILUC, indirect land use change) en relación al uso de biocombustibles. La conversión de ecosistemas ricos en carbono, como bosques, praderas o humedales, entre otros, a suelos agrícolas resulta en un incremento considerable de emisiones de GEI. Datos comparativos sugieren que los biocombustibles basados en soja y colza (casi el 70 % de los usados en la UE) tienen una alta huella de carbono, incluso produciendo más emisiones de GEI que los combustibles fósiles convencionales [18]. Ante esta situación el Parlamento Europeo ha decidido hacer modificaciones en la cuota obligatoria de biocombustibles en el sector transportes para 2020. La máxima cuota que pueden alcanzar los carburantes que provienen de cultivos alimentarios y/o cultivos energéticos será de 6 %, teniendo en cuenta, además, las emisiones de GEI que se producen por el ILUC a la hora de determinar la sostenibilidad del combustible. El objetivo de la medida es acelerar la transición hacia una nueva generación de biocombustibles que aporten al menos un 2.5 % del consumo total de energía en el sector transporte en 2020 [19].

Otro aspecto al que se enfrenta la industria de los biocombustibles es que la capacidad de producción instalada, sobre todo para el biodiésel, es mucho mayor que la producción final de este combustible en la UE, como se observa en la figura 1.4. Este hecho es, en gran parte debido a la necesidad de importar aceite de otros países productores como son Argentina e Indonesia. Estos países han sido acusados de "dumping" en la industria del biodiésel, puesto que el precio de importación del aceite de soja y palma tenía un valor extremadamente alto al compararlo con el precio de importación del biodiésel producido de dichos aceites. Este hecho ha sido uno de los que ha propiciado la caída de la industria del biodiésel en Europa, por lo que la Comisión Europea se ha visto obligada a aplicar derechos antidumping al biodiésel proveniente de dichos países [20].

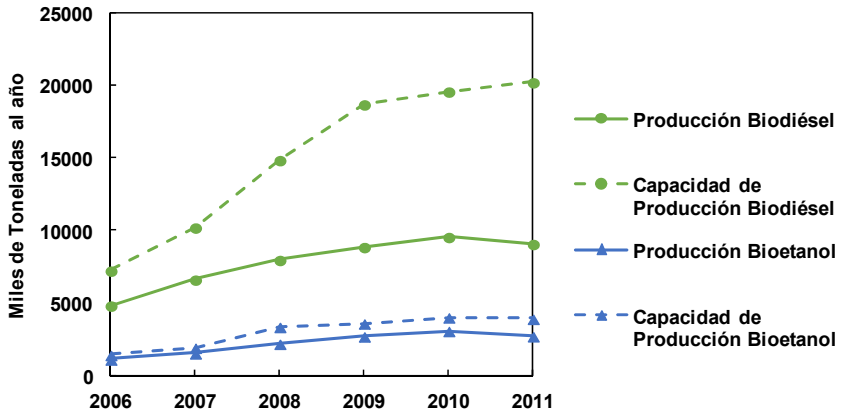


Figura 1.4. *Capacidad de producción y producción real de biodiésel y bioetanol en la Unión Europea [16]*

La realidad de la UE ha sido el escenario donde se ha movido España en todo momento, así mediante sus Planes Nacionales ha ido estableciendo las actuaciones adecuadas que se ajustaban a las políticas comunitarias en el desarrollo del sector. La Orden ITC/2877/2008, junto con el Real Decreto 459/2011 han marcado los objetivos, en cuanto a consumo de biocombustibles se refiere, con el propósito de alcanzar la obligación del 10 % establecida para el año 2020. Hasta finales de 2012 los biocombustibles disfrutaban de exención fiscal total (Ley 22/2005); en parte, gracias a lo cual España se encuentra en el puesto número 3 de la UE, en cuanto a consumo de biocarburantes se refiere. En 2012 un 7.3 % de los combustibles procedían de fuentes renovables. Sin embargo, este combustible no estaba sujeto al certificado de sostenibilidad, que no era obligatorio hasta el 1 de enero de 2013 (Real Decreto 1597/2011). En este sentido es en el que más tiene que trabajar España, y para ello, el Gobierno ha decidido modificar la cuota de biocombustibles para el año 2013. Se había establecido un 7 % para biodiésel y un 4.1 % para bioetanol, pero el 22 de febrero de 2013 (Real Decreto–ley 4/2013) se decidió bajar la tasa a 4.1 % de biodiésel en gasóleo y 3.9 % de bioetanol en gasolina [17].

Según datos de IDAE, durante el año 2012 se utilizaron en España 1994767 toneladas de biodiésel y 323586 toneladas de bioetanol, con un aumento en el consumo de biodiésel de un 13.3 %, al pasar del 2011 al 2012 [17].

3. EL BIODIÉSEL

Como se ha mencionado con anterioridad, los biocombustibles de mayor relevancia son el biodiésel y el bioetanol. Concretamente, durante el año 2012 de todos los biocombustibles consumidos en la UE, los aceites vegetales y el biogás representaban sólo 0.5 % cada uno, el

consumo de bioetanol ascendía a un 19.9 % y el biocombustible con más repercusión era el biodiésel con una cuota de 79.1 % [17]. Este último es el combustible en el que se ha centrado este trabajo y del cual se analizarán todos los aspectos más relevantes.

Biodiésel, según la Asociación Internacional de Normativa de Calidad ASTM (American Society for Testing Materials), es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, que se emplea en motores de ignición–compresión (motores diésel) o en calderas de calefacción. El Real Decreto 61/2006 de 31 de enero, establece que, para su uso en la automoción, el biodiésel tiene que cumplir las especificaciones impuestas por la norma europea UNE EN 14214:2013 V2 (tabla 5.1), similar a la norma estadounidense ASTM D 6751.

Químicamente, como éster monoalquílico, es un producto de la reacción de un alcohol de cadena corta, como metanol, etanol, isopropanol..., con un aceite o grasa (triglicérido) para formar ésteres de ácidos grasos de cadena larga (biodiésel) y glicerina, mediante una reacción de transesterificación [21]. Cada éster se denomina CX:Y, donde "C" es el símbolo del carbono, "X" representa el número de carbonos de la cadena e "Y" el número de dobles enlaces presentes.

Es posible el empleo de biodiésel 100 % puro (B100) como combustible, sin embargo, las propiedades de este combustible, distan en cierta medida de las propiedades del gasóleo mineral, lo que provoca que sea necesaria una ligera modificación de determinadas piezas de los motores. Por esta razón, resulta muy habitual el uso de mezclas biodiésel–diésel en porcentajes que van de 2 (B2) a 20 (B20) por ciento en volumen de biodiésel. Con la utilización de estas mezclas no es necesaria la modificación de los motores y sí reportan beneficios de la utilización de biodiésel [22].

3.1. Aspectos positivos y negativos del uso de biodiésel

Desde hace unos años se está apostando por el biodiésel como combustible sustituto del gasóleo. Existen tres razones principales para la producción del biocombustible, la primera es la diversificación de las fuentes de energía en el transporte, es decir, el evitar la dependencia total de los productos derivados del petróleo. La siguiente razón es la reducción de emisiones de GEI que se lograría gracias a que la planta de la que se obtiene el biocombustible capta CO_2 al crecer, por lo que gran parte del CO_2 liberado por el biocombustible es el captado por la planta. Y el impulso que supondría para las zonas rurales de recursos escasos el desarrollo de un carburante de origen agrícola [5]. Hoy en día algunos de estos argumentos se encuentran bajo cuestión,

además de haber otros aspectos también importantes de la utilización de biodiésel que deben ser reseñados, por lo que a continuación se analizan los aspectos positivos y negativos del uso de dicho combustible.

i) Materias primas

Existe una gran variedad de materias primas de las que se puede obtener biodiésel. Se han identificado hasta 350 cultivos oleaginosos susceptibles de ser usados para la producción de biodiésel, además de aceites de fritura usados, grasas animales y aceite proveniente de algas. Este hecho diversifica en gran medida la fuente de obtención del combustible y favorece el autoabastecimiento [23], aunque a la hora de elegir una materia prima es necesario tener en cuenta aspectos como el balance energético que se detalla más adelante.

ii) Comportamiento en el motor

El biodiésel presenta unas propiedades lubricantes muy beneficiosas para el motor, que provocan que no sea necesario la incorporación de aditivos lubricantes al combustible. Así en pruebas de durabilidad de motores se ha comprobado que la formación de depósitos de carbón y la corrosión es menor en motores que funcionan con biodiésel que con gasóleo convencional [23]. El aspecto menos positivo de esta característica es que la utilización de B100 puede provocar la contaminación del combustible con aceite lubricante o viceversa debido al alto poder disolvente del biodiésel [24].

El biodiésel tiene tendencia a disolver las partículas acumuladas y sedimentos encontrados en el depósito de almacenamiento de combustible, así como en el sistema de combustible del motor. Con el aspecto negativo de que estos sedimentos podrían obstruir filtros e inyectores y con el aspecto positivo de que los inyectores de un motor que funciona con biodiésel suelen estar más limpios [23].

El gran poder disolvente de este combustible también puede provocar, tras prolongados tiempos de exposición, especialmente del biodiésel puro B100, la degradación de determinados elastómeros que solían contener los coches fabricados antes de mediados de los noventa. Además, existen determinados materiales denominados como metales suaves (cobre, plomo, zinc…) que deben ser evitados para la construcción del tanque de almacenamiento del combustible por acelerar la oxidación del biodiésel, dando lugar a formación de sedimentos y corrosión. Acero o aluminio serían los materiales recomendados para los tanques [23].

En cuanto al funcionamiento del motor, el biodiésel suele presentar mayor número de cetano que reduce el retraso de la ignición y mejora la combustión; además este combustible contiene un alto porcentaje de oxígeno en su fórmula química, lo que facilita su combustión completa [25]. Es esta presencia de oxígeno la que a su vez disminuye el poder calorífico del biodiésel, desembocando en un menor contenido energético del combustible [26].

Por último, en cuanto al funcionamiento del motor, debido a la mayor polaridad del biodiésel respecto al diésel mineral, su viscosidad es más elevada. Esta propiedad afecta a la operación del combustible y cuando la temperatura es más baja y la viscosidad mayor puede provocarse atomización pobre del combustible y menos precisión en la operación de los inyectores, por lo que hay que tener muy en cuenta las condiciones climáticas en las que va a ser utilizado el biocombustible [26].

iii) Biodegradable, no tóxico y más seguro en su manipulación y almacenaje

De cara a posibles derrames de combustible, los aspectos más importantes son su toxicidad, su biodegradabilidad y su carácter inflamable. Recientemente se han llevado a cabo ensayos de toxicidad demostrando que el biodiésel no es tóxico en sí mismo, cosa que sí es el gasóleo, aunque se deben hacer más estudios por si pudiera causar daños en el material genético de organismos vivos del suelo [27]. Por otro lado, el biodiésel resulta ser más biodegradable que el gasóleo. De acuerdo con datos bibliográficos, el biodiésel sufre una biodegradación comprendida entre un 80.4 y un 91.2 % en tan solo 30 días, mientras que, en este mismo periodo, el gasóleo sólo alcanza un 24.5 % [28]. Además se han encontrado efectos sinérgicos de co–metabolismo, es decir, la adición de biodiésel al diésel incrementa en gran medida la biodegradabilidad de este último, alcanzándose el 50 % de biodegradación en 22 días para mezclas B5 [29]. Por último, el biodiésel presenta un punto de inflamación muy superior al del gasóleo, que puede llegar a ser hasta el doble, lo que reduce la peligrosidad en su almacenaje y manipulación [24].

iv) Viscosidad y comportamiento a bajas temperaturas

La viscosidad es una de las propiedades más importantes del biodiésel, puesto que afecta al equipo de inyección de combustible, particularmente a bajas temperaturas cuando se produce un aumento del valor de esta propiedad. El comportamiento a bajas temperaturas viene marcado por los puntos de enturbiamiento, congelación y fluidez del combustible, y todos ellos son más altos para el biodiésel que para el diésel convencional, lo que provoca peor comportamiento en frío del biocombustible [26].

Tanto la viscosidad como el comportamiento a bajas temperaturas dependen en gran medida de la materia prima utilizada para la obtención del biodiésel y se podría pensar en añadir aditivos al combustible con el objetivo de mejorar ciertas propiedades [30, 31].

v) Emisiones de compuestos contaminantes

El uso de biodiésel en lugar de gasóleo presenta gran beneficio en cuanto a emisiones de sustancias contaminantes se refiere. La tabla 1.1 recoge determinadas propiedades del gasóleo y del biodiésel que influirán en las emisiones de sustancias contaminantes procedentes de la combustión de los carburantes y las emisiones de mezclas de biodiésel respecto a las del gasóleo.

Tabla 1.1. *Propiedades de gasóleo y biodiésel. Emisiones respecto al gasóleo de mezclas de biodiésel [32]*

Propiedades	**Gasóleo**	**B100**
Cenizas, %m/m	0.006 – 0.010	0.002 – 0.036
Azufre, %m/m	0.020 – 0.050	0.006 – 0.020
Nitrógeno, %m/m	0.0001 – 0.003	0.002 – 0.007
Aromáticos, %vol	28 – 38	0
Índice yodo, $g_{I2}\cdot 100g^{-1}$	0	65 – 156
Poder calorífico superior, $MJ\cdot kg^{-1}$	45.1 – 45.6	39.2 – 40.6
Emisiones respecto al gasóleo, %	**B20**	**B100**
CO	–13.1	–42.7
NOx	+2.4	+13.2
SO_2	–20	–100
Material particulado	–8.9	–55.3
Compuestos orgánicos volátiles	–17.9	–63.2

La utilización de biodiésel puro o mezcla con diésel provoca una disminución significativa de la cantidad emitida de monóxido de carbono, el principal responsable de esta disminución es el oxígeno presente en el biodiésel que favorece su combustión completa, lo que, además provoca una menor presencia de hidrocarburos no quemados y hollín [25, 33]. Por otro lado, la combustión de biodiésel provoca mayores emisiones de óxidos de nitrógeno. Estas emisiones dependen de la materia prima utilizada y podrían reducirse empleando una boquilla adecuada en la inyección del combustible [33, 34].

Con un biodiésel puro se evitarían las emisiones de SO_2, como consecuencia de la mínima cantidad de azufre que contiene el combustible. Por último, también se observan menores emisiones de material particulado y compuestos orgánicos volátiles, no presentando benceno ni otras sustancias aromáticas carcinógenas que pueden presentar las emisiones de la combustión de gasóleo convencional [32].

vi) Balance energético

Para determinar si existen mejoras medioambientales con el uso del biodiésel en lugar de los combustibles fósiles es necesario llevar a cabo un análisis de ciclo de vida, que consiste en la medida del coste energético del producto, considerando todas las operaciones y tratamientos implicados en el proceso, desde el cultivo y/o producción de la materia prima hasta la obtención del biodiésel final. En este análisis debe incluirse el impacto del ILUC que puede provocar la emisión de grandes cantidades de GEI.

Existen trabajos que han analizado diferentes materias primas, diferentes métodos de cultivo y han comparado los resultados si se tiene en cuenta o no el efecto del ILUC. Así, los resultados más favorables los muestra el biodiésel obtenido de aceite de fritura usado con un 89 % de ahorro de emisiones de GEI respecto al diésel mineral. Con este tipo de materia prima no se consideran las emisiones durante el cultivo de la planta y la producción del aceite. Por otro lado las técnicas de agricultura orgánica que no utilizan fertilizantes industriales también favorecen el ahorro de emisiones. A la hora de considerar el ILUC, si se cultiva en tierras marginales el ahorro considerado de GEI es mayor que si no hubiera cambio de tierra. En cambio, si las tierras que se usan para el cultivo son zonas de alto valor ecológico o con altas reservas de CO_2, las emisiones de GEI podrían hasta multiplicarse por 6 respecto a las de los combustibles fósiles [35].

vii) Precio del biodiésel

El precio del biodiésel es fuertemente dependiente del precio de los aceites vegetales, éstos representan entre un 60 y un 80 % del precio final del biocombustible [36-38]. Considerando esta circunstancia, el coste de producción de biodiésel en la UE, durante el año 2010, estaba comprendido entre 0.73 y 1.10 €·L^{-1} [39], mientras que el precio medio del gasóleo rondaba los 0.57 €·L^{-1}, ambas cantidades expresadas libres de impuestos. Una vez aplicados los impuestos, el gasóleo alcanzó un coste medio en la UE de 1.17 €·L^{-1} [11], por lo que para que el biodiésel resulte competitivo es imprescindible que la carga de impuestos sobre este combustible sea mínima o nula.

El principal problema del aceite vegetal refinado usado para la producción de biodiésel es el precio del proceso de refinado y la especulación que ha existido desde que se han empezado a desarrollar políticas para impulsar el consumo de biocombustibles [40].

A pesar de los inconvenientes mencionados, el biodiésel sigue siendo uno de los combustibles más adecuados como alternativa al gasóleo, debido a sus beneficios medioambientales, el creciente precio del petróleo, la dependencia energética y la posibilidad de su utilización directa en motores diésel. Además, no hay que olvidar, que siguiendo criterios de sostenibilidad, desarrollando una agricultura responsable y evitando la competencia con la producción alimentaria, la producción de biodiésel alimenta la posibilidad del desarrollo industrial en zonas eminentemente agrícolas.

3.2. Proceso de obtención de biodiésel

3.2.1. Materias primas

Para la obtención de biodiésel el primer paso a dar es la elección de la materia prima. El principal requisito para que una sustancia sea un buen alimento para la producción de biodiésel es que presente un alto contenido de triglicéridos. Así la norma europea EN 14214:2013 V2 determina que cualquier fuente de triglicéridos de origen animal o vegetal, incluyendo aceites de fritura usados, puede ser usado para la obtención de biodiésel.

En el caso de biodiésel, la elección de una materia prima adecuada es de vital importancia puesto que determinará el proceso de producción a llevar a cabo y representa, como se ha indicado, un elevado porcentaje del coste total de producción de biodiésel [38, 41]. Las propiedades más determinantes de la materia prima son la distribución de ácidos grasos, la acidez libre, la humedad, el contenido de materia no saponificable, la presencia de impurezas, la viscosidad, el poder calorífico y el comportamiento en frío [42]. Estas propiedades limitarán las condiciones en que se tiene que llevar a cabo el proceso de obtención de biodiésel.

Las materias primas utilizadas en la actualidad se pueden clasificar en aceites vegetales convencionales, aceites vegetales alternativos, aceites de fritura usados, grasas animales y aceites de microalgas. A continuación se describirán los principales componentes de los citados grupos.

i) Aceites vegetales convencionales

Aunque se han identificado hasta 350 cultivos oleaginosos susceptibles de ser usados como materia prima para la obtención de biodiésel [23], un 85 % del biodiésel consumido en la UE durante el año 2010 procedía de aceites convencionales como son el aceite de colza, soja, palma

y girasol. El biodiésel obtenido a partir de dichos aceites, que son cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana, adquiere el nombre de biodiésel "de primera generación".

En la UE el aceite más usado es el de colza, seguido de soja, palma y girasol, con 48, 22, 11 y 4 %, respectivamente, del total de materias primas consumidas para obtener biodiésel [39]. En el caso de Estados Unidos y Argentina, el aceite mayoritariamente utilizado es el de soja y en países tropicales como Malasia, Indonesia, Nigeria y Colombia se prefiere el aceite de palma [43]. En función del aceite producido su rendimiento cambia en gran medida desde 0.52 toneladas por hectárea para el aceite de soja hasta 5 toneladas por hectárea para el aceite de palma, teniendo colza y girasol rendimientos intermedios [26].

Cada aceite presenta diferentes propiedades físicas y diferente composición química. El ácido palmítico (C16:0) y el ácido esteárico (C18:0) son los ácidos grasos saturados más comunes, todos los aceites convencionales contienen, al menos, una pequeña cantidad de cada uno de ellos. De forma similar, el ácido oleico (C18:1) y linoleico (C18:2) son los ácidos insaturados más comunes y los que se encuentran en mayor proporción en este tipo de aceites. La composición de ácidos grasos del aceite se mantiene en el biodiésel, lo que provoca que ésta tenga gran efecto en sus propiedades como combustible [28].

La principal ventaja de los aceites convencionales es que las plantaciones y las infraestructuras están bien establecidas en la mayoría de los países, haciendo que resulte más fácil la producción de este tipo de aceites. Sin embargo, su uso presenta inconvenientes importantes como la competencia en el mercado de alimentos, pudiendo conducir a una disminución de la cantidad de los mismos y un aumento de su precio [43]. Además existe otro factor a tener en cuenta como es el efecto del ILUC, ya que algunos estudios sugieren que los biocombustibles basados en soja y colza tiene una alta huella de carbono [18].

ii) Aceites vegetales alternativos

La problemática con los aceites convencionales ha llevado al impulso de aceites alternativos como los de *Jatropha curcas L.* (Jatropha), *Ricinus comunis* (ricino) y, *Millettia pinnat*a (Karanja*)* que han sido muy fomentados en países como India y Brasil [44]. Estos aceites son aceites no utilizados en la alimentación y suelen caracterizarse porque sus cultivos alcanzan elevados rendimientos de aceite por hectárea. Jatropha es una de las plantas con más rendimiento, puesto que muestra un valor medio de 1590 $kg{\cdot}ha^{-1}$ de aceite, seguido de cerca por el aceite de ricino con rendimientos de 1188 $kg{\cdot}ha^{-1}$ [30].

Existen numerosas especies de plantas que producen aceite y que son susceptibles de ser materia prima para la obtención de biodiésel. Los aceites vegetales alternativos se caracterizan, por un lado, por el alto rendimiento en aceite, como ya se ha expuesto y, por otro lado, por ser plantas que sobreviven y se desarrollan en condiciones extremas de temperatura y humedad. La obtención de biodiésel a partir de este tipo de alimento se ha denominado como biodiésel "de segunda generación", ya que no sólo no necesitan unas condiciones climáticas estrictas, sino que, además, pueden cultivarse en tierras marginales. Dentro de este enorme grupo de plantas se encuentran *Jatropha curcas L.*, *Brassica carinata*, *Cynara cardúnculus*, *Millettia pinnat*a, *Pongamia pinnata*, *Azadirachta indica*, *Mahua indica*, *Simmondsia chinensis*, *Moringa oleífera* y *Ricinus comunis*, de las cuales se ha conseguido satisfactoriamente la producción de biodiésel [42, 45].

De entre todos los aceites vegetales alternativos, este trabajo se centra en el aceite de ricino con propiedades físico–químicas únicas que favorecen su interacción con los alcoholes de cadena corta que se usan en la obtención de biodiésel. En el capítulo 4 se llevará a cabo un estudio pormenorizado de la obtención de biodiésel a partir de este aceite.

iii) Aceites de fritura usados

Los aceites de fritura usados suponen un residuo que hay que tratar o eliminar y una posible vía de reutilización es la producción de biodiésel. Ésta es una opción atractiva debido a su bajo precio y a la eliminación de costes de tratamiento del aceite como residuo. Los aceites de fritura representan un gran problema ambiental ya que gran parte de estos aceites, especialmente de las cocinas de casas particulares, acaban siendo eliminados junto con el agua de limpieza. Cuando esto ocurre se origina una elevada carga orgánica en los efluentes acuosos, así como una dificultad añadida en el proceso de depuración de esta agua [46].

Con respecto a la disponibilidad de este tipo de materia prima, sólo en Estados Unidos, se recogen anualmente 1000 millones de toneladas de aceite de fritura de restaurantes y establecimientos de comida rápida [47]. Por su parte en España, se consumen alrededor de un millón de toneladas al año de aceites de oliva y girasol, aceites que poseen un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible [48, 49].

iv) Grasas animales

El término genérico grasa agrupa sustancias orgánicas, muy abundantes en los tejidos de plantas y animales, formadas por la combinación de ácidos grasos, glicerina y pequeñas cantidades de otros compuestos como vitaminas, fosfátidos (lecticinas), esteroles (colesterol), colorantes (clorofilas, carotenos), hidrocarburos y agua.

Las grasas se diferencian entre sí por la mayor o menor presencia de componentes menores, por la naturaleza de los ácidos grasos unidos a la glicerina y por la proporción en que se encuentran dichos ácidos.

Las grasas animales pueden utilizarse como materia prima para obtener biodiésel; el uso de este material reduce el problema de los residuos ganaderos. Esta alternativa está dando lugar a resultados favorables [42, 48] y en el presente trabajo (capítulo 3) se estudia detalladamente la obtención de biodiésel a partir de dicha materia prima.

v) Aceites de microalgas

Las microalgas se reconocen como fuentes potenciales para la producción de biodiésel debido a su alto contenido en aceite y elevada tasa de crecimiento, que propicia que se obtengan rendimientos mayores de aceite en mucha menor extensión [50]. Aunque existen más de 25000 especies de algas, actualmente sólo 15 se emplean en la obtención de biodiésel [51]. Éstas contienen lípidos y ácidos grasos como componentes de la membrana, productos de almacenamiento, metabolitos y fuentes de energía, variando el contenido en aceite entre el 2 y el 40 % en peso, según la especie. Si bien la producción de algas como materia prima en la obtención de biodiésel no se ha implantado aún a escala comercial, se han llevado a cabo diversos estudios de viabilidad [26, 52, 53].

3.2.2. La reacción de transesterificación

El método más usado para la obtención de biodiésel es la reacción de transesterificación de aceites y grasas con alcoholes de bajo peso molecular (alcoholisis) en presencia de un catalizador adecuado. Básicamente la reacción consiste en el desplazamiento del alcohol (el glicerol) de la estructura del triglicérido mediante la incorporación de otro alcohol de cadena corta. Este desplazamiento supone la separación de las tres moléculas de ácidos grasos que forman el triglicérido, quedando éstas como ésteres metílicos (EM) si el alcohol utilizado fuera metanol,

ésteres etílicos (EE) si fuera etanol, y así sucesivamente. En la figura 1.5 se representa la reacción global para el caso en el que el alcohol empleado sea metanol.

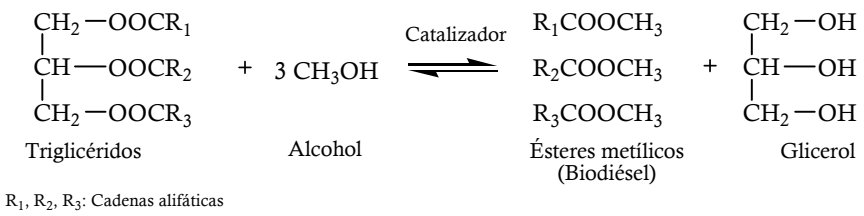


Figura 1.5. *Reacción de transesterificación de un triglicérido genérico con metanol*

En la figura anterior se representa la reacción global de transesterificación, pero en realidad, esta reacción transcurre mediante el desarrollo de tres reacciones reversibles (figura 1.6), en serie respecto al aceite y en paralelo respecto al alcohol. Los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, a continuación en monoglicéridos y por último en glicerina. Según la estequiometría se necesitan tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, generándose tres moles de ésteres y un mol de glicerina. En unidades másicas, por cada kilogramo de triglicérido se obtiene, aproximadamente otro kilogramo de biodiésel y 0.10 kilogramos de glicerina.

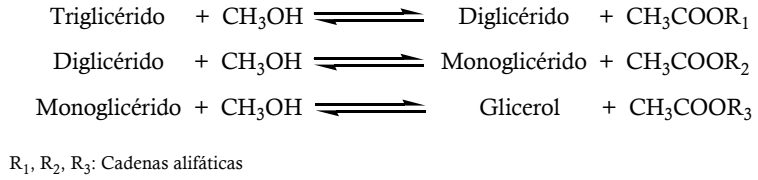


Figura 1.6. *Etapas de la reacción de transesterificación de un triglicérido genérico con metanol*

De forma general el aceite presenta baja solubilidad en el alcohol, por lo que la etapa controlante de la velocidad del proceso suele ser la transferencia de materia. Aquí se pone de manifiesto el carácter paralelo de las tres reacciones [54]. Para favorecer la transferencia de materia entre reactivos es necesario aumentar la agitación de la muestra, por lo que, en general la reacción se desarrollará en un medio agitado. Tras haberse desarrollado esta primera etapa controlada por la transferencia de materia se impone en el proceso el carácter en serie de las reacciones, en parte, favorecido también por el aumento de miscibilidad que se produce con la aparición de los primeros ésteres alquílicos que actúan como disolvente del alcohol y los glicéridos. Por lo tanto, la reacción entre el aceite vegetal y el alcohol reactante (etapa determinante) se verá favorecida por la presencia de ésteres alquílicos, de modo que los triglicéridos reaccionarán gradualmente en cantidades mayores [55]. A medida que progresa la reacción, aumenta la concentración de glicerina, siendo esta sustancia insoluble tanto en los ésteres como en los triglicéridos, lo que provoca la formación de dos fases. Este fenómeno es

doblemente positivo dado que mejora el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiésel y facilita la separación de los productos de reacción [48].

Como se ha observa, la reacción de transesterificación también se caracteriza por ser una reacción de equilibrio, de modo que es necesario llevar a cabo el proceso en condiciones que favorezcan la producción de biodiésel y que eviten el desplazamiento de la reacción hacia los reactivos. Con este fin siempre que se pretende producir biodiésel se trabaja con exceso de alcohol, que promueve la reacción aceite–alcohol [56].

Los alcoholes usados para la reacción de transesterificación deben ser alcoholes de cadena corta como son metanol, etanol, propanol o butanol. De entre todos ellos, metanol y etanol son los más usados, especialmente metanol, que presenta menor coste y propiedades físico–químicas favorables como son la menor longitud de cadena y mayor polaridad, que favorecen la velocidad de reacción con el aceite. Se ha demostrado que el metanol da lugar a una mayor velocidad de reacción y presenta facilidad para disolver los catalizadores homogéneos básicos, muy utilizados en la reacción de transesterificación [41]. Por estas razones se ha decidido utilizar este alcohol en la presente tesis doctoral para el estudio de la obtención de biodiésel. Por lo tanto el biodiésel obtenido en todos los casos estará compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos.

3.2.3. Catálisis de la reacción de transesterificación

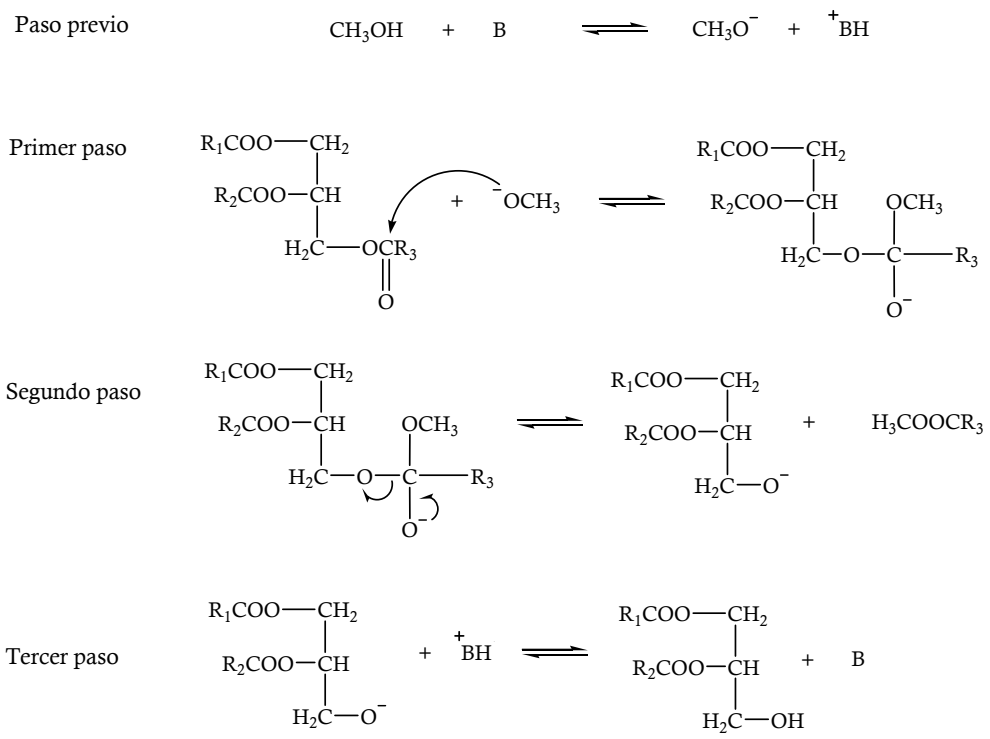
La cinética de la transesterificación de triglicéridos se ve favorecida al elevar la temperatura del medio de reacción, por ello, se suele utilizar como temperatura de reacción la de ebullición del alcohol utilizado a presión atmosférica, en el caso del metanol las máximas temperaturas de trabajo suelen rondar los 60–65 ºC. Pese a ello, la velocidad de la reacción sigue siendo baja, por lo que se precisa de la presencia de un catalizador que acelere la reacción.

Los catalizadores se pueden clasificar en tres tipos, homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. Dentro de los primeros y los segundos, se diferencian tanto ácidos como básicos presentando características diferentes y siendo favorecidos cada uno por diferentes condiciones de reacción [41].

i) Catálisis homogénea básica

Los catalizadores homogéneos son aquellos que son solubles en los alcoholes utilizados para la reacción de transesterificación. Concretamente los catalizadores homogéneos básicos suelen ser sustancias con un carácter básico fuerte, el mecanismo de la reacción de transesterificación

cuando se usa este tipo de catalizadores y metanol se representa en la figura 1.7. Como paso previo, al mezclar la sustancia básica con el metanol se produce la formación del ion metóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo de la molécula del triglicérido genera un intermedio tetraédrico a partir del cual se obtendrá el éster metílico y el correspondiente anión del diglicérido. Este último desprotona el catalizador logrando la regeneración de la especie activa que podrá volver a reaccionar con una segunda molécula de alcohol y comenzar otro ciclo catalítico. Los diglicéridos se convertirán a monoglicéridos y éstos a glicerina siguiendo el mismo mecanismo [26].



B: Catalizador básico

R_1, R_2 y R_3: Cadenas alifáticas

Figura 1.7. *Mecanismo de la reacción de transesterificación de un triglicérido genérico con metanol catalizada por una sustancia básica*

Los compuestos con alto carácter básico que suelen utilizarse como catalizadores en la reacción de transesterificación son los hidróxidos, los carbonatos y los alcóxidos de sodio y potasio. Cuando cualquiera de estos hidróxidos (NaOH, KOH) o carbonatos (Na_2CO_3, K_2CO_3) se mezclan con alcohol se forma el catalizador real del proceso, el grupo alcóxido.

En la industria éste es el grupo de catalizadores más usado, concretamente, los hidróxidos de sodio y potasio son los preferidos por su bajo precio. En general, con este tipo de catalizadores la reacción se produce en poco tiempo y en condiciones de temperatura y presión moderadas.

Además, los catalizadores básicos son compuestos menos corrosivos que los ácidos, se necesita poca cantidad de catalizador para conseguir rendimientos muy elevados y el exceso de alcohol requerido es inferior al necesario en otros tipos de catálisis [57].

Sin embargo la utilización de este tipo de catalizadores presenta una serie de inconvenientes o restricciones. La separación del catalizador de los productos de reacción es técnicamente difícil, generándose grandes cantidades de aguas residuales alcalinas que necesitan ser tratadas [58]. Por otro lado, para que el proceso de transesterificación se lleve a cabo de forma adecuada es necesario que la materia prima de la que se vaya a obtener el biodiésel tenga un bajo contenido en ácidos grasos libres (AGL) y agua. La presencia de ácidos grasos libres provoca la reacción de éstos con el catalizador básico dando lugar a la formación de jabones que pueden promover la constitución de emulsiones estables que impiden la separación del biodiésel y la glicerina, ocasionando la pérdida de producto y problemas que afectan a la separación y purificación de éste. Además, la presencia de agua puede dar lugar a la hidrólisis de algunos de los ésteres formados generando AGL y la consecuente formación de jabones por reacción de saponificación [59].

La utilización de hidróxidos como catalizadores genera una pequeña cantidad de agua en la reacción de éste con el alcohol, para evitar este fenómeno se pueden utilizar directamente los metóxidos de potasio o sodio. Con estos catalizadores se evita el paso previo descrito en el mecanismo de la figura 1.7, evitando así la formación de cierta cantidad de agua. Sin embargo, con estos compuestos es necesario mayor cuidado pues son muy higroscópicos, tóxicos e inflamables, además de ser más costosos [26].

ii) Catálisis homogénea ácida

El catalizador ácido más usado por excelencia es el ácido sulfúrico, sin embargo otros ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico, trifluoruro de boro y ácido fosfórico; así como ácidos orgánicos como los ácidos sulfónicos también han sido muy utilizados en la obtención de biodiésel [38, 60]. La reacción de transesterificación promovida por catálisis ácida sigue un mecanismo ligeramente diferente al seguido con catalizador básico. En la figura 1.8 se muestran las cuatro etapas del citado mecanismo. En primer lugar se produce la protonación del grupo carbonilo, que permite la adición nucleófila del alcohol al carbonilo. Del intermedio tetraédrico formado se produce la eliminación del diglicérido, formando un nuevo éster y regenerando el catalizador [26].

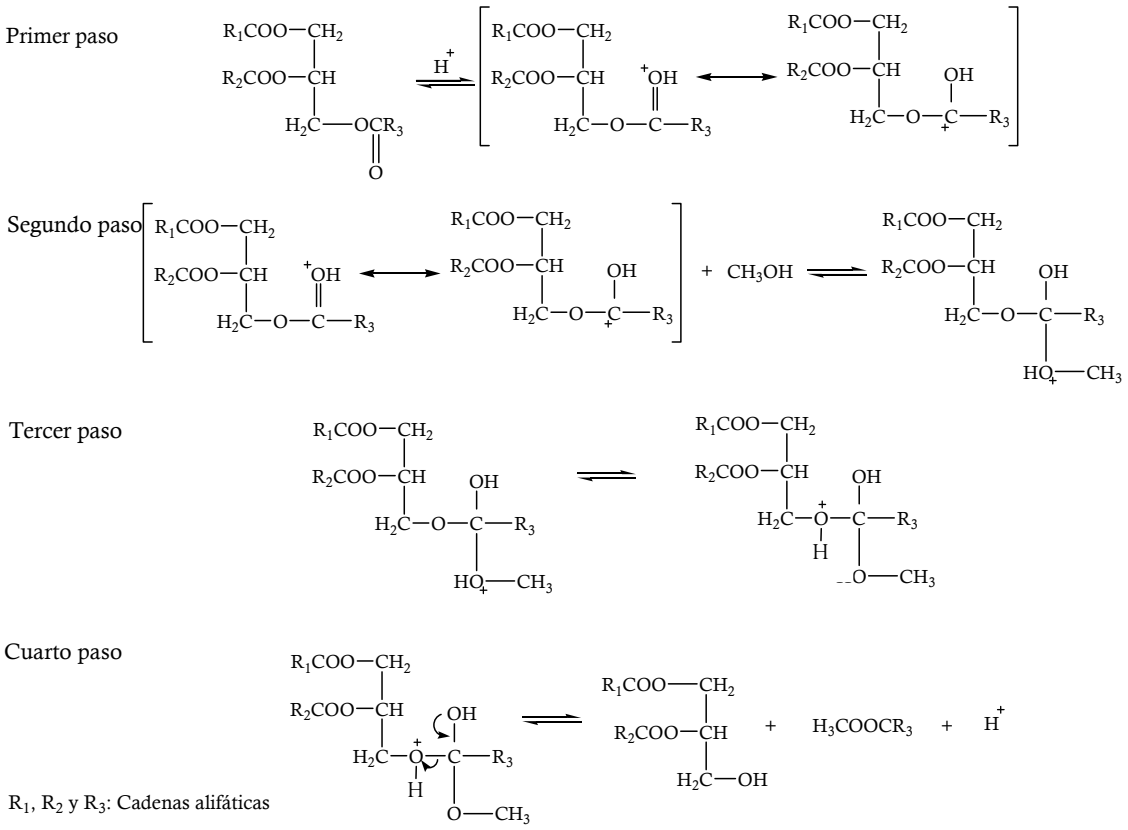


Figura 1.8. *Mecanismo de la reacción de transesterificación de un triglicérido genérico con metanol catalizada por una sustancia ácida*

Los catalizadores ácidos se caracterizan por proporcionar altos rendimientos en la obtención de ésteres alquílicos pero a una baja velocidad de reacción. Para alcanzar alto rendimiento en un tiempo de reacción adecuado se suelen necesitar grandes cantidades de catalizador y que la proporción alcohol:aceite sea muy elevada. La ventaja de este tipo de catalizadores es que pueden utilizarse con materias primas de elevado contenido en AGL ya que catalizan dos reacciones simultáneamente, la transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los AGL. La reacción de esterificación consiste en la reacción de un ácido graso libre con un alcohol de cadena corta para dar lugar al éster de alquilo correspondiente y agua, de esta manera se evita la formación de jabones y la pérdida de catalizador debido a la presencia de AGL [60].

iv) Catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos han surgido como respuesta a las desventajas de los homogéneos. Estos catalizadores simplifican la separación catalizador/productos de reacción y pueden ser reutilizados. Gracias a la utilización de este tipo de catalizadores se elimina el lavado del proceso de purificación del biodiésel y de la glicerina por lo que se evita la generación de un

efluente acuoso contaminado que sería necesario tratar; a cambio sólo es necesario filtrar la mezcla de reacción para separar el catalizador [61].

Los puntos negativos de la utilización de este tipo de catalizadores son su elevado precio y complicada preparación, además de, en muchos casos, la necesidad de condiciones más extremas que pueden ir desde una mayor temperatura o un exceso más elevado de metanol, hasta tiempos de reacción superiores o presiones mayores [62-64]. A estos aspectos hay que añadir que varios de los catalizadores clasificados como heterogéneos son en cierto grado solubles en la mezcla de reacción, dando lugar a especies, como metales, en el producto de reacción que no forman parte de la constitución del biodiésel, de la glicerina, del aceite inicial ni de los productos intermedios [65].

Algunos ejemplos de catalizadores sólidos son K_2CO_3/MgO, MgO/SBA.15, $LiNO_3$/CaO, Zeolita ETS–10 o ZrO_2/Al_2O_3 [66-70]. Con ellos se han alcanzado contenidos de ésteres adecuados, pero utilizando elevadas temperaturas o largos tiempos de reacción.

v) Catálisis enzimática

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas, están siendo investigados en la obtención de biodiésel, presentando elevada eficacia. Este tipo de catalizadores presentan las ventajas de poder ser reutilizados, de ser capaces de convertir los AGL en ésteres, como ocurría con los catalizadores homogéneos ácidos, de que su actividad no se ve inhibida por la presencia de agua y la fase rica en glicerina se separa fácilmente [71-73].

Los inconvenientes que muestra este método de producción de biodiésel son la necesidad de muy elevados tiempos de reacción, su elevado coste y que el proceso de purificación y aislamiento de los productos es relativamente complicado [74]. Algunas enzimas utilizadas son: *Candida antárctica*, *Candida rugosa*, *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RMIM) y *Pseudomonas fluorescens* [75-78].

3.2.4. Alternativas para mejorar la reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación se puede optimizar con la elección del alcohol a utilizar y la proporción alcohol:aceite; con la elección del catalizador más adecuado, la temperatura y presión de la reacción y, por último, el tiempo de reacción. Pero además se han desarrollado algunas técnicas que mejoran el proceso consiguiendo mayor grado de mezcla alcohol:aceite, ahorro energético o ahorro de las cantidades de reactivos y catalizador necesarias.

i) Procesos a media–alta presión

Se han considerado procesos a media–alta presión aquellos que se desarrollan a temperaturas mayores al punto de ebullición del metanol a presión atmosférica (64.7 °C) y a presiones mayores a la atmosférica. Cuando se opera por encima del punto crítico del metanol, 240 °C y 8.09 MPa [79], la reacción se lleva a cabo en condiciones supercríticas, y cuando se opera a temperatura y presión menores a las críticas la reacción se está llevando a cabo en condiciones subcríticas [80-82].

En estas condiciones se trabaja a elevada temperatura lo que favorece la cinética y desplaza el equilibrio hacia la producción de biodiésel. Además, cuando se trabaja en condiciones supercríticas, se superan los problemas de transferencia de materia entre el metanol y los triglicéridos al generarse una única fase, consiguiendo altos rendimientos en cortos intervalos de tiempo y en ausencia de catalizador. Como ventaja adicional, son procesos más tolerantes con la presencia de AGL y agua [83].

El trabajar a condiciones supercríticas conlleva un elevado consumo de energía (temperaturas cercanas a 350 °C), que se suma al mayor coste de los equipos por tener que resistir presiones de alrededor de 20 MPa y al riesgo de trabajar en estas condiciones. Por todo ello, es un proceso difícilmente aplicable a nivel industrial [80].

En cambio, el trabajar en condiciones subcríticas supone menor consumo energético y menor riesgo por trabajar a temperaturas y presiones más bajas; aunque es necesaria la presencia de catalizador. Otro factor positivo es que la concentración de catalizador que suele requerirse puede ser de hasta diez veces menor a la utilizada en un sistema convencional [82]. En la presente tesis doctoral se ha estudiado la obtención de biodiésel en condiciones subcríticas utilizando grasas animales y aceite de ricino como materia prima para la reacción.

ii) Aplicación de radiación microondas

La reacción de transesterificación conlleva un calentamiento necesario del medio de reacción, una forma alternativa de llevar a cabo dicho calentamiento es la aplicación de radiación microondas. Las principales ventajas de este proceso son su facilidad operativa, el ahorro energético que implica su uso, la reducción del tiempo de reacción, que en ocasiones se da, y la rapidez de calentamiento en comparación con los sistemas convencionales [84, 85].

La radiación microondas es una forma de energía electromagnética situada en el rango de frecuencias de 0.3–300 GHz, siendo 2.45 GHz la radiación que utilizan prácticamente todos los dispositivos tanto domésticos como aplicados a síntesis química. Esta frecuencia se encuentra en el intervalo óptimo de los tiempos de relajación de la mayor parte de las moléculas polares orgánicas e inorgánicas, repercutiendo en un proceso de calentamiento más efectivo [86].

El efecto térmico ejercido por las microondas sobre un cuerpo dieléctrico se origina por la interacción del campo electromagnético de la radiación con los dipolos moleculares, permanentes o inducidos, presentes en el cuerpo que oscilan en función de la frecuencia de las microondas [87, 88]. Tales oscilaciones producidas contra las fuerzas intermoleculares dan como resultado el calentamiento del material. Las moléculas con momento dipolar se alinean en el campo eléctrico creado de forma que, cuando se suspende el campo eléctrico, la agitación térmica permite que la molécula recupere el desorden inicial en un tiempo que es definido como "tiempo de relajación", desprendiéndose la energía en forma de calor.

Cuando se pretende calentar el interior de un recipiente mediante calentamiento convencional, como el producido en un baño de aceite, el calor pasa de fuera del recipiente hacia el interior de forma que la temperatura más elevada se encontraría en la zona más cercana a las paredes (más cercana a la fuente de calor) y se va difundiendo hacia la solución a calentar. En cambio, en el proceso de calentamiento por radiación microondas, la radiación incide directamente en las moléculas del interior del medio produciéndose un calentamiento interno que se propaga de dentro hacia fuera, pudiéndose provocar supercalentamiento localizado, también conocidos como "puntos calientes" (figura 1.9) [89].

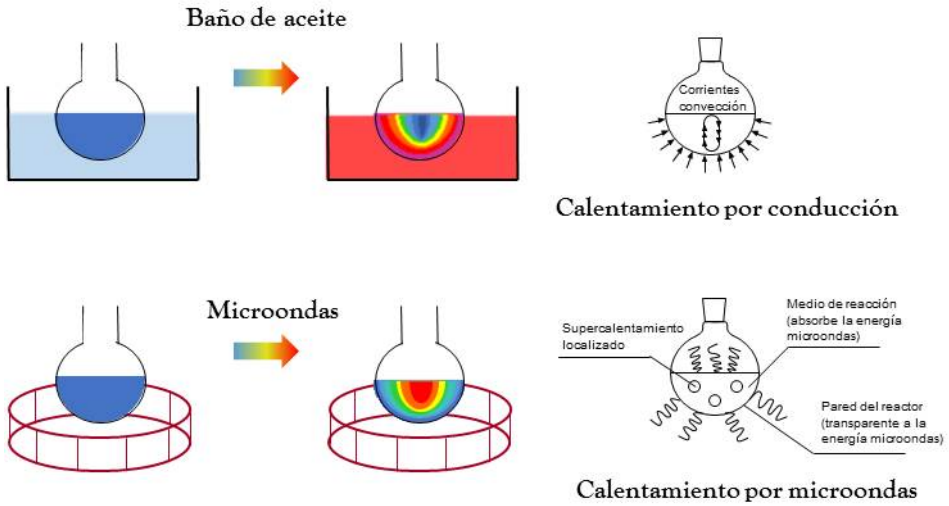


Figura 1.9. *Esquema de los sistemas de calentamiento convencional (arriba) y por microondas (abajo)*

En el campo de la química, los efectos positivos que se destacan de la radiación microondas suele ser la disminución de los tiempos de reacción, sobre todo de aquellas reacciones que tienen lugar en fase heterogénea, la reducción de la degradación térmica de los reactantes y/o productos y la mejora de la selectividad de las reacciones químicas [84, 85, 87]. Las soluciones experimentarán calentamiento por radiación microondas mediante dos mecanismos principales, la interacción o rotación de dipolos ya mencionada y la conducción iónica. En esta última, el calor se genera a través de pérdidas por fricción que tienen lugar a través de la migración de los iones disueltos [90]. Por lo tanto, el calentamiento se verá favorecido en compuestos con constante dieléctrica elevada y facilidad para experimentar polarizabilidad. De forma general, la viscosidad va a influir de forma negativa en el calentamiento de las soluciones.

El calentamiento por radiación microondas se presenta como una fuente de calefacción favorable, al compararse con los métodos convencionales, donde el calor puede ser relativamente lento e ineficaz, debido a que la transferencia de energía dentro de una muestra depende de las corrientes de convección térmica y de la conductividad de la mezcla de reacción, llegando a que en comparación con la calefacción convencional, la irradiación microondas requiere menor energía de entrada para producir calor [91, 92]. Cuando se ha utilizado esta forma de energía para la obtención de biodiésel, se ha obtenido un combustible de igual propiedades al obtenido por calefacción convencional, pero habiéndose reducido el tiempo de reacción y facilitando la separación de fases entre la glicerina y el biodiésel [93, 94]. Esta tecnología se ha utilizado satisfactoriamente para obtener biodiésel de aceite de colza y soja [95], aceite de cocina usado [96, 97], aceite de jatropha [91, 98], aceite de palma [99] o aceite de *Pongamia pinnata* [92]. En el capítulo 4 de la presente tesis doctoral, se estudia la obtención de biodiésel bajo el efecto de radiación microondas a partir de aceite de ricino.

iii) Utilización de co–solventes

La utilización de co–solventes inertes en la reacción de transesterificación mejora la transferencia de materia entre los triglicéridos y el alcohol mediante la formación de una única fase en la que se han solubilizado todos los componentes [41]. Con la mejora en la primera fase de la reacción se disminuye el tiempo requerido para la conversión total y se consigue una separación limpia entre el biodiésel, glicerina, alcohol y co–solvente [28]. Algunos ejemplos de co–solventes son: dimetil éter, dietil éter, tert–butil metil éter o tetrahidrofurano [100].

En este proceso es importante eliminar del biodiésel cualquier resto de co–solvente que suelen ser productos muy inflamables y, en ocasiones, tóxicos. Por otro lado, es necesario separar

el alcohol y el co–solvente, pudiéndose presentar ciertas dificultades en función de la diferencia de sus puntos de ebullición [101].

iv) Aplicación de radiación ultrasonido de baja frecuencia

La aplicación de radiación ultrasonido a una mezcla de líquidos inmiscibles provoca el colapso de las burbujas que constituyen la mezcla favoreciendo la interacción entre fases y alterando el límite entre ellas, causando su emulsión [102, 103]. De esta forma se consigue una emulsión compuesta por el alcohol y el aceite que mejora la transferencia de materia y la reacción química, reduciendo tiempos de reacción, cantidad necesaria de reactivos y trabajando en condiciones de presión y temperatura más moderadas [104].

Se pueden encontrar trabajos en los que se aplica la radiación ultrasonidos directamente a la mezcla de reacción [104, 105] y otros en los que se emplea un baño de ultrasonido en el cual se introduce el matraz donde se desarrolla la transesterificación [106, 107].

v) Obtención de biodiésel "in situ"

En este método, las semillas oleaginosas se tratan directamente a temperatura ambiente y bajo presión con una solución metanol–catalizador que promueve directamente la transesterificación del aceite presente en las semillas [108, 109]. Las semillas molidas se mezclan con la solución de alcohol y catalizador calentado a reflujo durante varias horas. Al finalizar la reacción, se forman dos fases, pudiéndose recuperar la de alcohol. El biodiésel se lava para eliminar impurezas y se seca sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y el producto resultante es el biodiésel [110]. Es posible conseguir un biodiésel de elevada pureza siempre que se sequen inicialmente las semillas y se eliminen sus impurezas [111]

Este método evita la etapa de extracción y refinado del aceite, lo que provoca una disminución sustancial de los costes de producción del biodiésel.

3.2.5. Aplicación del diseño de experimentos y la metodología de superficie de respuesta a la obtención de biodiésel

La optimización de un proceso químico puede llevarse a cabo mediante dos modos diferentes: metodología tradicional o utilizando un diseño experimental. El método tradicional consiste en estudiar la variable respuesta variando un factor cada vez, de ese modo se revela la influencia de ese factor, repitiéndose el procedimiento para el resto de los factores. El problema

surge cuando hay interacción entre dos o más factores, que no se informa sobre como un factor interactúa con los otros factores o como esas interacciones afectan a la respuesta. Con el método de diseño experimental o diseño de experimentos, se puede variar más de un factor simultáneamente en cada experimento, permitiéndose obtener información sobre las interacciones y reducir el número de experimentos a realizar [112].

En un diseño experimental el primer paso sería la identificación del proceso a analizar y la definición de las variables de entrada o factores que intervienen en los resultados en dicho proceso. Además se debe establecer el rango en el que se modificarán estos factores. A continuación se establece la variable de respuesta que será aquella variable que proporcione información útil acerca del proceso bajo estudio y permita identificar si los resultados del proceso son buenos o malos. Por ejemplo, para la obtención de biodiésel las variables de entrada podrían ser la temperatura, la concentración de catalizador, la relación molar metanol:aceite, entre otras y la variable respuesta el contenido en ésteres del biodiésel [113-115].

En el diseño experimental cada factor representa una dimensión espacial, de manera que cuando se trabaja con varios factores, se tiene un espacio multidimensional. Para el muestreo de este espacio se pueden utilizar diferentes métodos, de acuerdo a las características de los problemas a resolver y las ventajas y desventajas intrínsecas de cada uno. Los diseños que más ventajas conllevan a la hora de su análisis son el diseño factorial completo, el diseño central compuesto, el Box Behnken y el diseño de mezclas, por poder aplicarse la metodología de superficie de respuesta para el análisis de los datos [116].

De todos ellos, el más utilizado para ajustar superficies de respuesta de segundo orden, que son las más obtenidas en la transesterificación de aceites y grasas [113-115, 117, 118], es el diseño central compuesto propuesto por Box y Wilson [119]. Este tipo de diseños se componen de tratamientos factoriales 2^k con 2k combinaciones adicionales llamadas puntos axiales y n_c puntos centrales; donde k es el número de variables de entrada que intervienen en el diseño. Las coordenadas de los puntos axiales de los ejes del factor codificado son ($\pm\alpha$, 0, 0,..., 0), (0, $\pm\alpha$, 0,..., 0),..., (0, 0,..., $\pm\alpha$) y los puntos centrales son de la forma (0, 0,..., 0). Dependiendo de la elección de α y del número de réplicas del punto central, el diseño podrá tener propiedades como ortogonalidad, rotabilidad y uniformidad. La rotabilidad consiste en que la varianza de los valores estimados sea constante en puntos equidistantes del centro del diseño; para ello, el valor de α debe ser $\alpha = \left(2^k\right)^{1/4}$. La ortogonalidad, en un diseño central compuesto se consigue asignando un número adecuado de n_c, que permite que los coeficientes estimados en el modelo no estén correlacionados entre sí. Y, por último, la uniformidad indica un diseño de precisión

uniforme que presenta la misma varianza de la respuesta predicha en el centro del diseño que en la esfera de radio 1. En la figura 1.10a se ilustra el diseño central compuesto para dos factores, que implicaría la realización de nueve experimentos sin tener en cuenta las réplicas del punto central. Y en la figura 1.10b, se representaría el diseño para tres factores en cuyo caso el número total de experimentos sería de 15.

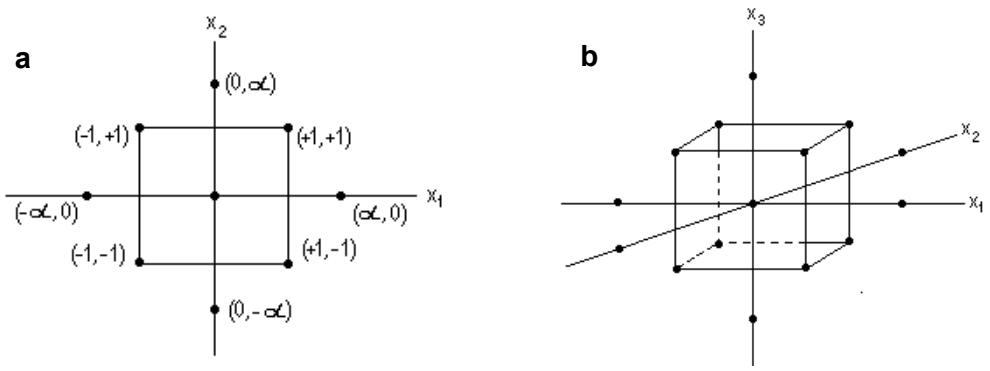


Figura 1.10. *Diseño central compuesto apara dos factores (a) y tres factores (b)*

Una vez llevados a cabo los experimentos y recogidos los datos, estos se analizan mediante la metodología de superficie de respuesta, también introducida por Box y Wilson [119]. Se trata de una colección de técnicas que permite al investigador inspeccionar de manera visual la respuesta para cierta zona de los niveles de los factores de interés, así como evaluar su sensibilidad a los factores de tratamiento. En general con la inspección se busca alcanzar una combinación óptima de niveles de las variables. Se utilizan modelos polinomiales como aproximaciones prácticas a la función de respuesta verdadera o real; que pueden ser el modelo lineal o de primer orden, el cuadrático o de segundo orden o uno de tercer orden, pudiendo incluir todos interacciones o productos cruzados de los factores. Por ser el que mejor resultados ha dado en el campo de la obtención de biodiésel, se ha recogido la ecuación general del modelo cuadrático o de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_k x_i + \sum_{j=2}^{k} \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ij} x_i^2 + \varepsilon \qquad (1.1)$$

donde y representa la variable de respuesta, β_i cada uno de los coeficientes, x_i cada una de las variables de entrada del modelo y ε el ruido o error observado en la respuesta.

3.2.6. Procesos industriales

La producción de biodiésel se puede llevar a cabo en régimen discontinuo, también llamado tipo "batch", o en régimen continuo. El primero es el más utilizado debido a que la materia prima de la que se obtiene el biodiésel no suele ser muy homogénea, siendo esto necesario en los procesos continuos.

No se pueden definir exactamente las etapas de un proceso de purificación de biodiésel porque existen muchas alternativas igualmente válidas; sin embargo, una de las alternativas más usadas es la representada en la Figura 1.11 en la que después de la etapa de reacción, se separan las fases biodiésel y glicerina crudos y se purifican de forma independiente [38].

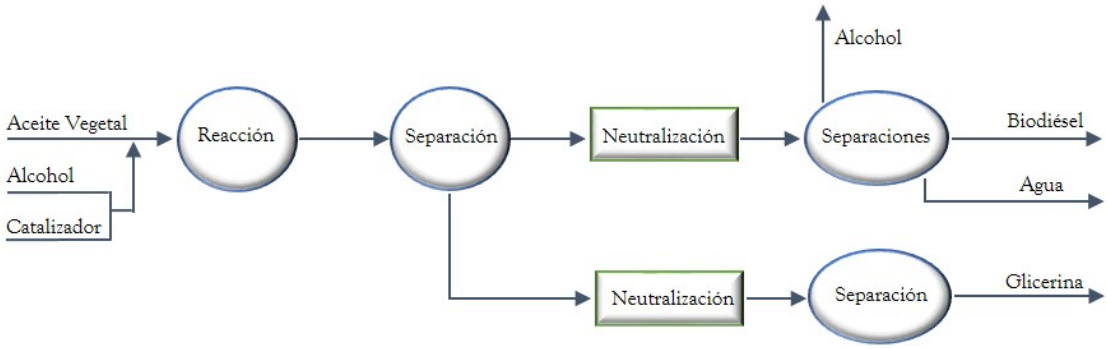


Figura 1.11. *Diagrama de bloques del proceso de producción de biodiésel*

i) Procesos discontinuos

En el proceso discontinuo el aceite se mezcla con una solución catalizador–alcohol a una temperatura entre los 60–65 °C para el caso del metanol y se mantiene agitado durante el tiempo de reacción [38]. Existe la posibilidad de colocar dos reactores en serie, llevando a cabo la reacción en dos etapas retirando la glicerina generada, entre la primera y la segunda etapa. Con este procedimiento se consiguen grados de conversión muy elevados, puesto que antes de la segunda etapa se retiran productos de reacción y, además, se añaden reactivos (catalizador–alcohol) [120].

Aun siendo la etapa de reacción un proceso discontinuo, se utilizan diversos tanques de almacenamiento capaces de contener el producto procedente de 3 a 4 ciclos de reacción para llevar a cabo la separación y purificación de los productos de forma continua [38].

ii) Procesos continuos

En los procesos continuos se proponen reactores continuos de tanque agitado (CSTRs) o reactores de flujo de pistón (PFRs). Los primeros son los más implantados y se utilizan para grandes volúmenes de reacción. Se suelen utilizar varios reactores en cascada, con diferente tamaño y por consiguiente diferente tiempo de residencia, lo que mejora el rendimiento global del proceso [121, 122]. Los reactores PFRs se caracterizan porque la mezcla de reacción avanza longitudinalmente, los reactivos se mezclan en dirección axial y se aprovechan los flujos turbulentos inducidos por bombas o agitadores estáticos. Se han propuesto en aplicaciones industriales aunque son menos usados [123].

4. GLICERINA COMO SUB-PRODUCTO DEL BIODIÉSEL

Tradicionalmente la glicerina se ha obtenido por diferentes procesos, como son la fabricación de jabones, la producción de ácidos grasos, de ésteres de ácidos grasos y alcoholes grasos, por métodos sintéticos o por otros métodos como puede ser la fermentación microbiana. Sin embargo, actualmente, el proceso de producción de biodiésel también genera una gran cantidad de glicerina como sub-producto. El elevado volumen de producción de biodiésel, en estos últimos años, ha provocado que éste sea el principal medio para la obtención de glicerina, como se observa en la tabla 1.2 [124].

Tabla 1.2. *Producción mundial de glicerina por fuentes de producción*

Fuente de producción	Producción, miles de t·año^{-1}							
	1992	1995	1999	2003	2005	2006	2008	2010*
Jabón	208	208	198	188	167	146	125	83
Ácidos grasos	271	292	313	333	396	438	479	521
Alcoholes grasos	83	104	125	104	125	167	250	250
Biodiésel	0	42	42	167	375	521	1125	1583
Método sintético	83	83	63	63	21	0	0	0
Otros	0	0	42	63	42	0	21	21
Producción total	**646**	**729**	**781**	**917**	**1125**	**1271**	**2000**	**2458**

* Los datos de 2010 son una estimación.

La glicerina pura anhidra tiene una densidad de 1.261 g ·cm^{-3}, un punto de fusión de 18.2 ºC y de ebullición de 290 ºC, acompañado de descomposición, a presión atmosférica. Esta sustancia es estable en condiciones normales de almacenamiento y compatible con muchos otros productos químicos. Además, es soluble en agua y alcoholes, y ligeramente soluble en disolventes

comunes como el éter o dioxano, pero insoluble en hidrocarburos. Sus propiedades higroscópicas se deben a los tres grupos hidroxilo que contiene, siendo además una molécula muy flexible, que puede formar puentes de hidrógeno intra– e intermoleculares [125].

Todas estas propiedades han hecho de la glicerina una sustancia con alto valor económico y cuyo mercado se caracterizaba por unos precios estables que se han mantenido desde los años 70 hasta el 2004–2005. En la figura 1.12 [126] se observa la evolución del precio de la glicerina refinada y cruda a lo largo de los últimos años. En la figura queda representada la importante caída en el precio tanto de la glicerina cruda como de la refinada a partir del 2005. Como se puede intuir, este año representa el inicio del consumo "masivo" de biodiésel, es decir, el año en el que los biocombustibles empezaron a ser una parte importante de la energía consumida a nivel mundial. Lo que originó, también, una producción "masiva" de glicerina y con ello la importante bajada en el precio de esta [127].

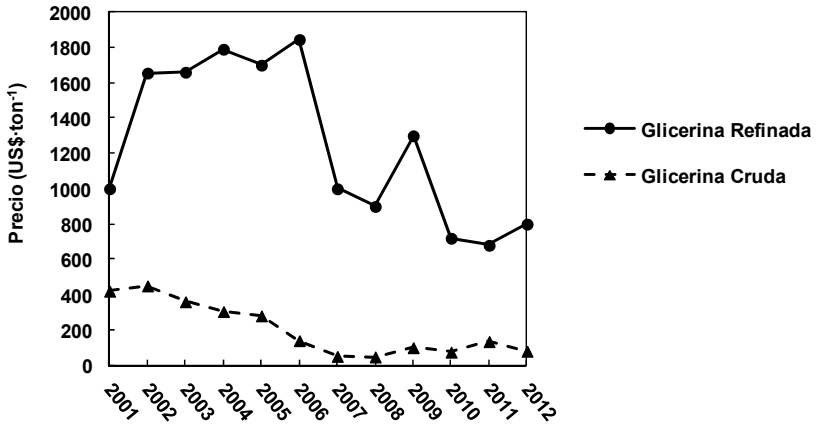


Figura 1.12. *Evolución del precio de la glicerina refinada y cruda en el mercado global*

Ante el elevado volumen de producción de glicerina y la disminución de su precio, determinadas industrias, como la de producción de propilenglicol o epiclorohidrina han desarrollado nuevos procesos para la obtención de estos productos a partir de glicerina y ya han alcanzado la etapa comercial [128, 129]. El desarrollo de las economías de los países emergentes, como China, también representan un foco de demanda de glicerina, que se prevé que aumenten su consumo [126]. Aun así, se están realizando grandes esfuerzos en la investigación de nuevos procesos en los que aprovechar la glicerina producida por la industria del biodiésel. Las primeras alternativas sugeridas para ampliar la gama de usos de la glicerina cruda son utilizarla como combustible o como un componente de alimentos para animales.

La glicerina pura presenta valores bajos de poder calorífico inferior, 16.07 $MJ \cdot kg^{-1}$, que es el parámetro que indica la energía realmente aprovechable de un combustible [130]. En cambio

este valor aumenta cuando se considera la glicerina cruda procedente de la obtención de biodiésel, 19.2 $MJ \cdot kg^{-1}$ [131]. El inconveniente para este tipo de combustible es que no genera una combustión uniforme y produce emisiones tóxicas de acroleína [132]. En el caso de la alimentación animal, la glicerina y los ácidos grasos tienen un valor energético aceptable, pero el metanol y los metales pesados representan un obstáculo para su uso, teniéndose que establecer límites de concentración para estas sustancias [133].

Otros procesos químicos en los que se está planteando utilizar glicerina cruda como materia prima es la producción de metanol [134], de hidrógeno [135] o de gliceril tert butil éter, aditivo para el combustible diésel que reduce las emisiones [136].

Concretamente, en la presente tesis doctoral se analiza el aprovechamiento de la glicerina para la producción de hidrógeno, ya que un mol de glicerina puede producir hasta cuatro moles de moléculas de hidrógeno, que se producirían por un método renovable [137].

5. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El hidrógeno es ampliamente utilizado en la industria hoy en día. Participa en procesos industriales de gran importancia como es la síntesis del amoniaco, del metanol, de plásticos, poliéster, nailon; forma parte en los procesos de refinado de los combustibles fósiles y se utiliza en la industria del vidrio, el campo de la electrónica y es un importante portador de energía que actualmente se pretenden explotar por la no generación de CO_2 en su combustión [138]. El hidrógeno puede almacenar y dispensar energía útil, pero no existe típicamente por sí mismo en la naturaleza, sino que se obtiene a partir de los compuestos que lo contienen, como agua, hidrocarburos, alcoholes o biomasa.

Inicialmente, la producción de hidrógeno se abordó desde la electrolisis del agua, introducida a finales de los años 20 [139]. Otras tecnologías utilizadas para la producción de hidrógeno son procesos térmicos o catalíticos como el reformado de gas natural o de otros hidrocarburos, así como el procesado de materias renovables como bio–aceites y la gasificación de biomasa o carbón. También se ha utilizado la luz solar para lograr la descomposición del agua mediante materiales biológicos o electroquímicos en procesos fotolíticos. De todos ellos, el reformado con vapor de agua (SMR) de metano es la tecnología dominante actualmente y, concretamente, casi el 95 % del hidrógeno usado a nivel mundial proviene de combustibles fósiles [139, 140]. En este marco se considera necesario el desarrollo de tecnologías de producción de hidrógeno que

se basen en fuentes de energía renovables, que no supongan el agotamiento del petróleo y cuyas emisiones de GEI se hagan de manera responsable, con unas emisiones netas no demasiado elevadas. La utilización de glicerina, concretamente de la glicerina obtenida como sub–producto en la producción de biodiésel, supondría una materia prima renovable que cada vez presenta un valor más bajo en el mercado y que, además, podría favorecer una industria como es la producción de biodiésel que intenta reemplazar un combustible fósil por un recurso renovable.

5.1. Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos son aquellos en los que la biomasa es convertida en energía o combustibles. En estos procesos se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. El gas producido, con cualidades como combustible, puede presentar un mayor o menor porcentaje de hidrógeno y monóxido de carbono, pudiéndose aprovechar como gas de síntesis para la producción de otros compuestos químicos o como gas rico en hidrógeno para la obtención de éste [141].

Dependiendo de las condiciones de reacción se diferencian la combustión, pirolisis, gasificación y reformado. Para el caso de la glicerina, el proceso termoquímico más estudiado es el reformado de ésta, con el objetivo de obtener hidrógeno [142].

5.1.1. Combustión

La combustión consiste en la oxidación total de la biomasa por el oxígeno del aire, hasta convertirse en CO_2 y H_2O. Durante este proceso se libera la energía química del combustible en forma de calor que puede ser transformado en electricidad. Desde el punto de vista energético, es el proceso que da rendimiento más alto, aunque supone la destrucción total de la materia orgánica y no se obtienen subproductos comerciales útiles.

En el caso de la combustión de la glicerina, esta sustancia tiene bajo poder calorífico (~16 $MJ \cdot kg^{-1}$), alta densidad y viscosidad, lo que dificulta su bombeo y atomización. Además, se ha comprobado que la combustión de glicerina cruda en quemadores industriales resulta difícil por la discontinuidad de la llama. Adicionalmente, como se indicó con anterioridad, la combustión de dicha sustancia produce emisiones tóxicas de acroleína, cosa nada deseable [132].

5.1.2. Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición físico–química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas, además de procesos de transformación termoquímica de la biomasa. Por esta vía se obtienen combustibles gaseosos, líquidos o sólidos, en función de la composición de la biomasa y de las condiciones de operación. Además, las reacciones de pirólisis constituyen las reacciones de inicio y acompañamiento de los procesos de combustión y gasificación.

Los productos obtenidos por esta vía son sólidos (carbón vegetal principalmente), líquidos pirolíticos, también llamados bio–oil, y gases. Debido a la heterogeneidad de la composición de la biomasa, se suelen obtener productos con diferentes propiedades en función de la biomasa utilizada [143]. Cuando se considera la pirólisis de la glicerina, estos productos no suelen presentar tanta variación, debido a la homogeneidad de la materia prima, así los productos obtenidos suelen ser:

- Producto gaseoso: el gas obtenido está compuesto principalmente por hidrógeno, monóxido, dióxido de carbono, metano y etileno.
- Producto líquido: los principales productos líquidos de la pirólisis de glicerina son acetaldehído, acetona, metanol, etanol, agua y ácido acético, y en el caso de que no se produzca una pirólisis completa, sería posible encontrar acroleína y glicerina sin descomponer.
- Producto sólido: el producto sólido de la pirólisis se compone principalmente de coque, carbono casi puro.

El porcentaje de cada uno de los citados productos dependerá de las condiciones del proceso [144].

5.1.3. Gasificación

La gasificación se podría definir como un proceso termoquímico en el que la materia orgánica es convertida en un producto gaseoso mediante oxidación parcial a elevadas temperaturas. Esta oxidación es producida gracias a la presencia de un agente gasificante como puede ser el aire, vapor de agua, oxígeno o hidrógeno. La gasificación es un proceso utilizado

cuando el objetivo es transformar determinada biomasa sólida o líquida, a un producto gaseoso aprovechable como combustible o para la obtención de otros compuestos químicos.

Del proceso de gasificación se genera un producto gaseoso, generalmente compuesto por hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono, y con poder calorífico apto para su uso tanto en turbinas de gas, ciclos combinados o motores alternativos para combustión interna. Desde el punto de vista energético, se trata de un proceso ineficiente, ya que el contenido total de energía de los productos es menor que el de la biomasa de la que se parte. La ventaja de utilizar este proceso es que se obtiene un combustible gaseoso más limpio y versátil que el material de partida [145].

Los principales pasos que componen un proceso de gasificación se pueden dividir en tres categorías, los pasos previos, la gasificación propiamente dicha y los pasos posteriores [146].

Los pasos previos incluyen el procesado de la biomasa para hacerla adecuada a las operaciones de gasificación. Así se contemplarían la reducción de tamaño de partícula, el secado de la biomasa hasta una humedad adecuada, su densificación y la preparación de agentes gasificantes. La gasificación propiamente dicha engloba el calentamiento de la biomasa y las reacciones químicas necesarias para su transformación. Por último, se identifican las etapas de lavado y reformado del gas, así como su utilización [146].

A su vez, la gasificación propiamente dicha se caracteriza por estar compuesta por cuatro etapas. La primera de ellas es el secado, durante el cual los restos de agua de la biomasa sufren un proceso de evaporación física, liberando agua hasta los 200 ºC. A medida que la temperatura va subiendo también se van volatilizando compuestos de bajo peso molecular. La siguiente etapa es la pirólisis que consiste en la ruptura de las moléculas grandes que conforman la biomasa dando lugar a otras de cadena más corta que, a la temperatura del reactor, están en fase gaseosa. En la tercera etapa se produce la reducción de los componentes gaseosos producidos en las etapas anteriores a través de fuertes reacciones endotérmicas, algunas de las cuales pueden identificarse como reacciones de reformado. Y la última etapa incluye reacciones de oxidación de la fracción más pesada (carbonosa) por su contacto con el agente gasificante [147].

Según la especificación técnica europea CEN/TS 14588, la biomasa se define como "todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización". Pese a la extensión de la definición, de forma tradicional, se han considerado biomasa los residuos de aprovechamientos forestales, cultivos agrícolas o industrias agroforestales. Por esta razón, siempre que se habla de tratamiento

termoquímico de biomasa en presencia de un agente oxidante, sin tener en cuenta la oxidación, se piensa en la gasificación, como manera de transformar materia sólida en gases. En cambio, la glicerina generada como subproducto de la obtención de biodiésel también se puede clasificar como biomasa, pero por su naturaleza química, su gasificación se podría simplificar y categorizarse, únicamente como reformado, que generalmente se suele llevar a cabo con vapor de agua.

5.1.4. Reformado con vapor

El reformado consiste en la transformación de hidrocarburos relativamente ligeros, gaseosos o líquidos, en gases más ligeros y con gran valor como puede ser el hidrógeno o gas de síntesis, mediante su tratamiento a altas temperaturas, en presencia de un agente oxidante y, generalmente, un catalizador. Hay diferentes tipos de agentes oxidantes, el más habitual en el reformado es el vapor de agua; en este caso, el proceso toma el nombre de reformado con vapor de agua. De forma genérica, un sustrato ($C_nH_mO_p$) reaccionará con el vapor de agua para producir un gas rico en H_2, CO_2 y CO. Este proceso es altamente endotérmico y se puede representar por la siguiente reacción (1.2) [142, 148]:

$$\text{Sustrato } (C_nH_mO_p) + H_2O \rightleftharpoons CO_x + H_2 \qquad \Delta H > 0 \qquad (1.2)$$

Otra posibilidad es la de utilizar oxígeno como agente oxidante que en cantidades inferiores a las necesarias por estequiometría, resultará en un proceso denominado oxidación parcial. El oxígeno procederá del aire llegando a un equilibrio entre la energía requerida en el proceso y la que se logra generar, pues la reacción de oxidación da lugar a una importante generación de calor. El proceso se podría llevar a cabo con o sin catalizador y puede representarse por la siguiente ecuación [149]:

$$\text{Sustrato } (C_nH_mO_p) + \text{aire} \rightleftharpoons CO_x + H_2 + N_2 \qquad \Delta H < 0 \qquad (1.3)$$

En el caso de la oxidación parcial, debido a la generación de energía que se produce, es posible alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C, por lo tanto es relativamente fácil que en presencia de vapor de agua también se lleve a cabo el reformado con vapor. Este hecho es el que aprovecha el reformado autotérmico que alimenta sustrato, agua y aire en el mismo reactor. Es la presencia de un catalizador lo que controla la extensión de la reacción de oxidación o de reformado con vapor. El calor generado en las reacciones de oxidación es absorbido por las reacciones de reformado con vapor, siendo el resultado ligeramente exotérmico [150]:

$$\text{Sustrato } (C_nH_mO_p) + \text{aire} + H_2O \rightleftharpoons CO_x + H_2 + N_2 \qquad \Delta H < 0 \qquad (1.4)$$

Por último, cabe la posibilidad de conseguir la reacción del sustrato con agua, no encontrándose ésta en estado vapor. Se puede diferenciar entre el reformado en fase acuosa, en el cual el proceso se lleva a cabo en fase líquida a temperaturas alrededor de 270 ºC y presiones cercanas a los 60 bar [151]. Y el reformado en agua supercrítica, que se lleva a cabo en condiciones supercríticas del agua, 374 ºC, 22.1 MPa [152].

Todos los procesos enumerados podrían ser alternativas adecuadas para el aprovechamiento de la glicerina como fuente de obtención de hidrógeno o gas de síntesis [142, 152-155]. De entre todos ellos, el reformado con vapor es el método más comúnmente utilizado para la producción de hidrógeno en la industria química, por ser, de las tecnologías comerciales disponibles, la más eficiente y rentable si se aplica a gran escala [156]. Esta técnica presenta el beneficio de no necesitar altas presiones, lo que disminuye riesgos relacionados con ello. Proporciona mayores porcentajes de hidrógeno en el gas producido y pese a necesitar elevadas temperaturas, su desarrollo actual, habiéndose llevado a cabo desde los años 30, asegura que sea un proceso eficiente y rentable, principalmente aplicada a gran escala [157, 158].

5.1.5. Factores que influyen en el proceso de reformado con vapor

En el proceso de reformado con vapor existen una serie de factores que afectan a la eficacia del proceso, la distribución de productos y la composición del gas producido. Estos factores son los siguientes:

- Caudal de alimento: la sobrealimentación puede dar lugar a la reducción en el rendimiento de la conversión, mientras que lo contrario resulta en una menor producción de gas. El caudal óptimo maximiza la eficiencia energética y está directamente relacionado con la cantidad de catalizador utilizada, expresándose en muchos casos la velocidad espacial del alimento por gramo de catalizador [159-161].
- Tipo y propiedades del alimento: el método más utilizado para la obtención de hidrógeno es el reformado con vapor del metano. La reacción 1.2 para este compuesto es reversible y se tienen que controlar las condiciones para que ésta se desplace hacia la formación de hidrógeno. En cambio, para hidrocarburos de mayor peso molecular, dicha reacción es irreversible y la distribución de productos vendrá dada por el equilibrio termodinámico de todas las reacciones implicadas en el proceso, que para el caso de la glicerina se detallan en el capítulo 7 del presente trabajo [158].

- Temperatura: éste es uno de los factores más influyentes, afecta al rendimiento del proceso, así como a la composición de los gases generados. En general, mayor temperatura da lugar a mayor producción de gas y a mayor porcentaje de hidrógeno en el gas generado. Para el caso de la glicerina, en presencia de diversos catalizadores metálicos, se han alcanzado buenos resultados a temperaturas de 600 ºC [162-164].
- Proporción vapor/carbono: es importante la proporción vapor/carbono (S/C) que se utiliza en el reformado. Elevadas relaciones S/C favorecen la inhibición de la reacción de metanación, aumentando la producción de hidrógeno. Pero un gran exceso de vapor de agua implica la necesidad de trabajar con volúmenes de gas mayores, necesitando instalaciones de mayores dimensiones. Además de que los gases de salida se encontrarán más diluidos por el exceso de agua utilizado [164-166].
- Catalizador o material de relleno: lo más habitual es la utilización de un catalizador adecuado que permite mayores conversiones del material de partida a gases, así como dirigir el mecanismo de la reacción hacia la obtención de uno u otro producto. Sin embargo, en los casos en los que no se utiliza catalizador, la presencia de un material de relleno puede ayudar a que el proceso se desarrolle en la forma deseada. El tamaño de partícula de éste es una de las variables a controlar para que se favorezca la transferencia de materia y el contacto entre reactivos en el interior del reactor [144]. En cuanto al catalizador, es necesario buscar un catalizador adecuado, puesto que son sustancias que favorecen una reacción u otra de forma selectiva. Catalizadores habituales en el reformado con vapor son los metales soportados sobre óxidos metálicos, que suelen promover la formación de hidrógeno por encima de otros productos de reacción [142, 163, 167-170]. En el capítulo 7 se detalla el papel del catalizador en el reformado con vapor de la glicerina y se detallan ejemplos de catalizadores, así como los resultados que se obtienen con ellos.

6. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

Teniendo en cuenta el panorama energético actual, así como la situación en la que se encuentra la industria de los biocombustibles, la presente tesis doctoral comprende cuatro objetivos fundamentales con sus correspondientes objetivos específicos:

1. Obtención de biodiésel a partir de grasas animales, estudio del método de obtención:

    i) Puesta a punto de las diferentes instalaciones experimentales necesarias para los diferentes procesos y de las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de las

propiedades de las grasas, así como para seguir el progreso de la reacción, según la norma EN 14214:2013 V2.

ii) Estudio del proceso de obtención de biodiésel a partir de grasas animales mediante transesterificación ácida.

iii) Estudio del proceso de obtención de biodiésel a partir de grasas animales mediante dos etapas en serie constituidas por un tratamiento previo de esterificación con catalizador ácido y una reacción de transesterificación con catalizador básico a continuación.

iv) Estudio cinético de la reacción de esterificación, a partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior comparándolos con datos bibliográficos.

v) Estudio de la obtención de biodiésel a partir de grasas animales mediante transesterificación ácida en condiciones subcríticas de metanol.

2. Obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino, estudio del método de obtención:

i) Puesta a punto de las instalaciones necesarias para la obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino, así como de las técnicas analíticas necesarias para determinar las propiedades de la materia prima (coincidentes con las utilizadas con las grasas animales) y para seguir el progreso de la reacción.

ii) Estudio del proceso de obtención de biodiésel mediante transesterificación ácida y básica, utilizando calentamiento convencional.

iii) Estudio de la obtención de biodiésel en condiciones subcríticas con la presencia de bajas cantidades de catalizador básico.

iv) Estudio de la obtención de biodiésel mediante transesterificación ácida y básica, bajo el efecto de radiación microondas.

v) Estudio de la obtención de biodiésel mediante un proceso de dos etapas de transesterificación básica.

3. Estudio de las propiedades del biodiésel obtenido a partir de grasas animales y aceite de ricino y su evolución con el tiempo, comparando con datos bibliográficos y con biodiésel obtenido de aceite de colza:

i) Puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la determinación de las propiedades del biodiésel, según la norma UNE EN 14214:2013 V2.

ii) Análisis de las propiedades del biodiésel obtenido a partir de grasas animales, aceite de ricino y aceite de colza, y análisis de las muestras de biodiésel a diferentes intervalos de tiempo desde su obtención.

4. Desarrollo de un análisis económico de la obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino y grasas animales considerando diferentes procesos de producción.

5. Aprovechamiento de la glicerina para la producción de un gas combustible o de un gas rico en hidrógeno mediante reformado con vapor de agua:

   i) Puesta a punto de la instalación experimental y de las técnicas analíticas necesarias para la determinación de la composición de los gases de salida del proceso, mediante determinación cromatográfica.
   ii) Estudio del proceso de reformado con vapor de agua de la glicerina, en presencia de alúmina como material de relleno.
   iii) Estudio del proceso de reformado con vapor de agua de la glicerina, en presencia de material adsorbente de dióxido de carbono.
   iv) Estudio del proceso de reformado con vapor de agua de la glicerina, en presencia de un catalizador selectivo hacia la formación de hidrógeno.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] U.S. Energy Information Administration, 2013 "International Energy Outlook 2013" DOE/EIA-0484(2013), http://www.eia.gov/ieo/. Consultado en junio 2014.

[2] Comisión Europea 2013 Libro verde "Un marco para las políticas de clima y energía en 2030", COM(2013) 169 final, Bruselas, 27.3.2013.

[3] Commission of the European Communities 2014 "European Energy Security Strategy", Communication from the Commission to the European Parliament and the Council, COM(2014) 330 final, Brussels, 28.5.2014.

[4] European Commission 2014 "EU energy, transport and GHG emissions. Trends to 2050", Publications Office of the European Union, Luxembourg.

[5] Commission of the European Communities 2006 "EU Strategy for Biofuels", Commission Communication COM (2006) 34 final, Brussels, 8.2.2006,

[6] Secretaría de Estado de Energía 2014 Plan Nacional de Acción de Eficiencia Energética 2014-2020, Ministerio de Industria, Energía y Turismo, Versión 30 de abril de 2014.

[7] Ministerio de Industria, Energía y Turismo, Secretaría de Estado de Energía, 2014 "La Energía en España 2012" www.minetur.es.

[8] Instituto para la Diversificacion y Ahorro de la Energía 1999 Plan de Fomento de las Energías Renovables en España para el periodo 2000-2010, Ministerio de Ciencia y Tecnología. 30 de diciembre de 1999.

[9] Instituto para la Diversificacion y Ahorro de la Energía 2005 Plan de Energías Renovables 2005-2010 (PER), Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. 26 de agosto de 2005.

[10] Eurostat Commision, 2014 "Energy consumption down by 8 % between 2006 and 2012 in the EU28" http://europa.eu, Consultado en junio de 2014.

[11] Cores 2014 "Boletín Estadístico de Hidrocarburos nº 197", http://www.cores.es, Consultado en junio de 2014.

[12] Cabrera, M., Vera, A., Cornejo, J.M., Ordás, I., Tolosa, E., Abrosio, Y., Martínez, I., Vignote, S., Hotait, N., Lafarga, A., Garraza, J.A., Artigas, J., García, L. 2011 "Evaluación del potencial de energía de la biomasa", Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. http://www.idae.es, Consultado en abril de 2014.

[13] Orden ITC/2877/2008, de 9 de octubre, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte. Publicada en BOE número 248 de 14 de octubre de 2008.

[14] Rico, J. 2006 "Biocarburantes en el transporte", Manuales de Energías Renovables, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. http://www.idae.es, Consultado en abril de 2014.

[15] Commission of the European Communities 2006 "Biofuels Progress Report, Report on the Progress made in the use of biofuels and other renewable fuels in the Member States of the European Union", Communication from the Commission to the European Parliament and the Council, COM (2006) 845 final, Brussels, 10.1.2007.

[16] Eurostat European Commission, 2013 "Energy, transport and environment indicators" Eurostat Pocketbooks, ISSN 1725-4566.

[17] Eurobserv'er 2013 "Biofuels Barometer", Eurobserv'er, 216, July 2013.

[18] Vander, P., Alvarez, A., Mizulin, N., 2012 "Tiempos Difíciles para la Industria de Biocombustibles de Europa" Clean Energy, Octubre/Noviembre 2012.

[19] Parlamento Europeo, 2013 "La Eurocámara abre la puerta a los biocarburantes de última generación" Nota de prensa, Sesión plenaria 11-09-2013 13:42.

[20] Reglamento de ejecución (UE) nº 1194/2013 del Consejo de 19 de noviembre de 2013, por el que se establece un derecho antidumping definitivo y se percibe definitivamente el derecho provisional establecido sobre las importaciones de biodiésel originario de Argentina e Indonesia, Diario Oficial de la Unión Europea, 26.11.2013.

[21] NREL/SR-510-36240 of July, Biodiesel Analytical Methods, 2004.

[22] http://www.afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_blends.html, Biodiesel Blends. U.S. Department of Energy, Alternative Fuels Data Center. Fecha de consulta: julio de 2014.

[23] Mofijur, M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Atabani, A.E., Shahabuddin, M., Palash, S.M., Hazrat, M.A. 2013 "Effect of biodiesel from various feedstocks on combustion characteristics engine durability and materials compatibility: A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 441-455.

[24] Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. 2005 "The Biodiesel Handbook" AOCS Champaign IL.

[25] Coronado, C.R., de Carvalho, J.A.J., Yoshioka, J.T., Silveira, J.L. 2009 "Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel" *Applied Thermal Engineering*, 29, 1887-1892.

[26] Balat, M., Balat, H. 2010 "Progress in biodiesel processing" *Applied Energy*, 87, 1815-1835.

[27] Leme, D.M., Grummt, T., Heinze, R., Sehr, A., Renz, S., Reinel, S., de Oliveira, D.P., Ferraz, E.R.A., de Marchi, M.R.R., Machado, M.C., Zocolo, G.J., Marin-Morales, M.A. 2012 "An overview of biodiesel soil pollution: Data based on cytotoxicity and genotoxicity assessments" *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 343-349.

[28] Demirbas, A. 2008 "Biodiesel a realistic fuel Alternative for diesel engines" Springer-Verlag, London.

[29] Pasqualino, J.C., Montané, D., Salvadó, J. 2006 "Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels" *Biomass and Bioenergy*, 30, 874-879.

[30] Gui, M.M., Lee, K.T., Bhatia, S. 2008 "Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock" *Energy*, 33, 1646-1653.

[31] Avellaneda, F.A. 2010 "Producción y caracterización de biodiésel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso continuo con un reactor helicoidal" Tesis doctoral. Universitat Rovira I Virgili.

[32] Demirbas, A. 2007 "Importance of biodiesel as transportation fuel" *Energy Policy*, 35, 4661-4670.

[33] Chattopadhyay, S., Sen, R. 2013 "Fuel properties, engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a green process" *Applied Energy*, 105, 319-326.

[34] Scholl, K.W., Sorenson, S.C. 1993 "Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine" SAE International, International Congress & Exposition, Detroit, MI, USA.

[35] Majer, S., Mueller-Langer, F., Zeller, V., Kaltschmitt, M. 2009 "Implications of biodiesel production and utilisation on global climate - A literature review" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111, 747-762.

[36] Bozbas, K. 2008 "Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 542-552.

[37] Apostolakou, A.A., Kookos, I.K., Marazioti, C., Angelopoulos, K.C. 2009 "Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils" *Fuel Processing Technology*, 90, 1023-1031.

[38] Santori, G., Di Nicola, G., Moglie, M., Polonara, F. 2012 "A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining" *Applied Energy*, 92, 109-132.

[39] European Commission 2012 "Renewable Energy Progres and Biofuels Sustainability", European Commission, September 2012, ENER/CI/463-2011-LOT2.

[40] Ajanovic, A. 2011 "Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices?" *Energy*, 36, 2070-2076.

[41] Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. 2010 "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification" *Applied Energy*, 87, 1083-1095.

[42] Karmakar, A., Karmakar, S., Mukherjee, S. 2010 "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production" *Bioresource Technology*, 101, 7201-7210.

[43] Rincón, L.E., Jaramillo, J.J., Cardona, C.A. 2014 "Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation" *Renewable Energy*, 69, 479-487.

[44] Dufey, A., Vermeulen, S., Vorley, B. 2007 "Biofuels: strategic choices for commodity dependent developing countries", Common Fund for Commodities, The Netherlands, Amsterdam.

[45] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., Tejedor, A. 2002 "Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. oils with ethanol" *Energy & Fuels*, 16, 443-450.

[46] Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N.A.S., Mazaheri, H. 2013 "A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil" *Applied Energy*, 104, 683-710.

[47] Canakci, M. 2007 "The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks" *Bioresource Technology*, 98, 183-190.

[48] Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J. 2001 "Biodiésel: una alternativa real al gasóleo mineral" *Ingeniería Química*, 377, 135-145.

[49] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. 2005 "Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5491-5499.

[50] Mata, T.M., Martins, A.A., Caetano, N.S. 2010 "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 217-232.

[51] Raja, R., Hemaiswarya, S., Kumar, N.A., Sridhar, S., Rengasamy, R. 2008 "A Perspective on the Biotechnological Potential of Microalgae" *Critical Reviews in Microbiology*, 34, 77-88.

[52] Demirbas, A. 2009 "Progress and recent trends in biodiesel fuels" *Energy Conversion and Management*, 50, 14-34.

[53] Brownbridge, G., Azadi, P., Smallbone, A., Bhave, A., Taylor, B., Kraft, M. 2014 "The future viability of algae-derived biodiesel under economic and technical uncertainties" *Bioresource Technology*, 151, 166-173.

[54] Ataya, F., Dubé, M.A., Ternan, M. 2006 "Single-Phase and Two-Phase Base-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Fatty Acid Methyl Esters at Ambient Conditions" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 5411-5417.

[55] Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., Luque de Castro, M.D., Dorado, G., Dorado, M.P. 2009 "The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications" *Energy & Fuels*, 23, 2325-2341.

[56] Saraf, S., Thomas, B. 2007 "Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality" *Process Safety and Environmental Protection*, 85, 360-364.

[57] Moser, B.R. 2009 "Biodiesel production, properties, and feedstocks" *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, 45, 229-266.

[58] Dmytryshyn, S.L., Dalai, A.K., Chaudhari, S.T., Mishra, H.K., Reaney, M.J. 2004 "Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties" *Bioresource Technology*, 92, 55-64.

[59] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M. 1998 "Transesterification of vegetable oils: A review" *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, 199-210.

[60] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. 2005 "Synthesis of biodiesel via acid catalysis" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5353-5363.

[61] MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., Wilson, K. 2008 "Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production" *Chemical Engineering Journal*, 135, 63-70.

[62] Gryglewicz, S. 1999 "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts" *Bioresource Technology*, 70, 249-253.

[63] Peterson, G., Scarrah, W. 1984 "Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysts" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 1593-1597.

[64] Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., Sulaiman, N.M.N. 2013 "The effects of catalysts in biodiesel production: A review" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 14-26.

[65] Arzamendi, G., Arguiñarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandía, L.M. 2008 "Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil" *Catalysis Today*, 133-135, 305-313.

[66] Liang, X., Gao, S., Wu, H., Yang, J. 2009 "Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil" *Fuel Processing Technology*, 90, 701-704.

[67] Li, E., Rudolph, V. 2007 "Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts†" *Energy & Fuels*, 22, 145-149.

[68] Watkins, R.S., Lee, A.F., Wilson, K. 2004 "Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications" *Green Chemistry*, 6, 335-340.

[69] Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J. 2004 "Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts" *Applied Catalysis A: General*, 257, 213-223.

[70] Furuta, S., Matsuhashi, H., Arata, K. 2006 "Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor" *Biomass and Bioenergy*, 30, 870-873.

[71] Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. 2006 "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268.

[72] Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., Shrestha, S. 2001 "Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase" *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, 53-58.

[73] Chang, H.M., Liao, H.F., Lee, C.C., Shieh, C.J. 2005 "Optimized synthesis of lipase-catalyzed biodiesel by Novozym 435" *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80, 307-312.

[74] Corma, A., Hamid, S.B.A., Iborra, S., Velty, A. 2005 "Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides" *Journal of Catalysis*, 234, 340-347.

[75] Jeong, G.-T., Park, D.-H. 2008 "Lipase-Catalyzed Transesterification of Rapeseed Oil for Biodiesel Production with tert-Butanol" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 148, 131-139.

[76] Shao, P., Meng, X., He, J., Sun, P. 2008 "Analysis of immobilized Candida rugosa lipase catalyzed preparation of biodiesel from rapeseed soapstock" *Food and Bioproducts Processing*, 86, 283-289.

[77] Bernardes, O., Bevilaqua, J., Leal, M.M.R., Freire, D.G., Langone, M.P. 2007 "Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137-140, 105-114.

[78] Luo, Y., Zheng, Y., Jiang, Z., Ma, Y., Wei, D. 2006 "A novel psychrophilic lipase from Pseudomonas fluorescens with unique property in chiral resolution and biodiesel production via transesterification" *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73, 349-355.

[79] Lide, D.R. 2007 "Handbook of Chemistry and Physics" 88th edition. CRC Press.

[80] Demirbas, A. 2002 "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol" *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356.

[81] Saka, S., Kusdiana, D. 2001 "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol" *Fuel*, 80, 225-231.

[82] Yin, J.-Z., Xiao, M., Wang, A.-Q., Xiu, Z.-L. 2008 "Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol" *Energy Conversion and Management*, 49, 3512-3516.

[83] Kusdiana, D., Saka, S. 2004 "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment" *Bioresource Technology*, 91, 289-295.

[84] Melo-Júnior, C.A.R., Albuquerque, C.E.R., Fortuny, M., Dariva, C., Egues, S., Santos, A.F., Ramos, A.L.D. 2009 "Use of microwave irradiation in the noncatalytic esterification of C18 fatty acids" *Energy & Fuels*, 23, 580-585.

[85] Majewski, M.W., Pollack, S.A., Curtis-Palmer, V.A. 2009 "Diphenylammonium salt catalysts for microwave assisted triglyceride transesterification of corn and soybean oil for biodiesel production" *Tetrahedron Letters*, 50, 5175-5177.

[86] Fini, A., Breccia, A. 1999 "Chemistry by microwaves" *Pure and Applied Chemistry*, 71, 573-579.

[87] Fini, A., Breccia, A., González, M., González-Rodríguez, M.L. 2003 "Las microondas en los procesos químicos. Efectos en la síntesis química y en los análisis químicos" *Ingeniería Química*, 407, 139-143.

[88] Meredith, R. 1998 "Engineers handbook of industrial microwave heating" The Institution of Electrical Engineers, London.

[89] Aradilla, D., Oliver, R., Estrany, F. 2009 "La química de la radiación microondas" *Técnica Industrial*, 284, 55-58.

[90] Crecente, J. 2009 "Síntesis orgánica asistida por microondas: obtención de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y núcleos de dendrímeros: aplicaciones" Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela.

[91] El Sherbiny, S.A., Refaat, A.A., El Sheltawy, S.T. 2010 "Production of biodiesel using the microwave technique" *Journal of Advanced Research*, 1, 309-314.

[92] Kumar, R., Ravi Kumar, G., Chandrashekar, N. 2011 "Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata seed oil for biodiesel production" *Bioresource Technology*, 102, 6617-6620.

[93] Kapilan, N., Baykov, B.D. 2014 "A review on new methods used for the production of biodiesel" *Petroleum & Coal*, 56, 62-73.

[94] Motasemi, F., Ani, F.N. 2012 "A review on microwave-assisted production of biodiesel" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4719-4733.

[95] Hernando, J., Leton, P., Matia, M.P., Novella, J.L., Alvarez-Builla, J. 2007 "Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes" *Fuel*, 86, 1641-1644.

[96] Chen, K.-S., Lin, Y.-C., Hsu, K.-H., Wang, H.-K. 2012 "Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system" *Energy*, 38, 151-156.

[97] Lertsathapornsuk, V., Pairintra, R., Aryusuk, K., Krisnangkura, K. 2008 "Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator" *Fuel Processing Technology*, 89, 1330-1336.

[98] Lin, Y.-C., Chen, S.-C., Chen, C.-E., Yang, P.-M., Jhang, S.-R. 2014 "Rapid Jatropha-biodiesel production assisted by a microwave system and a sodium amide catalyst" *Fuel*, 135, 435-442.

[99] Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-empikul, N., Faungnawakij, K. 2012 "Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production" *Catalysis Today*, 190, 112-116.

[100] Guan, G., Sakurai, N., Kusakabe, K. 2009 "Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents" *Chemical Engineering Journal*, 146, 302-306.

[101] Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. 2004 "Biodiesel production technology" *Subcontractor Report. National Renewable Energy Laboratory NREL/SR-510-36244*,

[102] Mason, T.J. 1999 "Sonochemistry: current uses and future prospects in the chemical and processing industries" *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357, 355-369.

[103] Bispo, M.S., Morte, E.S.d.B., Korn, M.d.G.A., Teixeira, L.S.G., Korn, M., Costa, A.C.S. 2005 "Determination of Pb in river water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after ultrasound-assisted co-precipitation with manganese dioxide" *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60, 653-658.

[104] Teixeira, L.S.G., Assis, J.C.R., Mendonça, D.R., Santos, I.T.V., Guimarães, P.R.B., Pontes, L.A.M., Teixeira, J.S.R. 2009 "Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel" *Fuel Processing Technology*, 90, 1164-1166.

[105] Singh, A.K., Fernando, S.D., Hernandez, R. 2007 "Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication" *Energy & Fuels*, 21, 1161-1164.

[106] Hanh, H.D., Dong, N.T., Okitsu, K., Nishimura, R., Maeda, Y. 2009 "Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field" *Renewable Energy*, 34, 766-768.

[107] Santos, F.F.P., Rodrigues, S., Fernandes, F.A.N. 2009 "Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis" *Fuel Processing Technology*, 90, 312-316.

[108] Harrington, K.J., D'Arcy-Evans, C. 1985 "Transesterification in situ of sunflower seed oil" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24, 314-318.

[109] Haas, M., Scott, K., Marmer, W., Foglia, T. 2004 "In situ alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81, 83-89.

[110] Qian, J., Wang, F., Liu, S., Yun, Z. 2008 "In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal" *Bioresource Technology*, 99, 9009-9012.

[111] Haas, M., Scott, K. 2007 "Moisture Removal Substantially Improves the Efficiency of in Situ Biodiesel Production from Soybeans" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 197-204.

[112] Ferré, J., Rius, F.X. 2002 "Introducción al diseño de experimentos" *Técnicas de Laboratorio*, 274, 648-653.

[113] Jeong, G.-T., Park, D.-H. 2009 "Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 156, 1-11.

[114] Jeong, G.-T., Yang, H.-S., Park, D.-H. 2009 "Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology" *Bioresource Technology*, 100, 25-30.

[115] Berrios, M., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Martín, A. 2009 "Application of the factorial design of experiments to biodiesel production from lard" *Fuel Processing Technology*, 90, 1447-1451.

[116] Montgomery, D.C. 2006 "Diseño y análisis de experimentos" Limusa Wiley, México D.F.

[117] Abuhabaya, A., Fieldhouse, J., Brown, D. 2013 "The optimization of biodiesel production by using response surface methodology and its effect on compression ignition engine" *Fuel Processing Technology*, 113, 57-62.

[118] Cavalcante, K.S.B., Penha, M.N.C., Mendonça, K.K.M., Louzeiro, H.C., Vasconcelos, A.C.S., Maciel, A.P., de Souza, A.G., Silva, F.C. 2010 "Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD)" *Fuel*, 89, 1172-1176.

[119] Box, G.E.P., Wilson, K.B. 1951 "On the experimental attainment of optimum conditions" *Journal of the Royal Statistical Society, B*, 13, 1-45.

[120] Gerpen, J.V. 2005 "Biodiesel processing and production" *Fuel Processing Technology*, 86, 1097-1107.

[121] Bacovsky, D., Körbitz, W., Mittelbach, M., Wörgetter, M. 2007 "Biodiesel production: technologies and European providers", IEA Task 39 Report T39-B6, 104 pp.

[122] Muniyappa, P.R., Brammer, S.C., Noureddini, H. 1996 "Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product" *Bioresource Technology*, 56, 19-24.

[123] Narváez, P.C., Sánchez, F.J., Godoy-Silva, R.D. 2009 "Continuous Methanolysis of Palm Oil Using a Liquid–Liquid Film Reactor" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 343-352.

[124] Ayoub, M., Abdullah, A.Z. 2012 "Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2671-2686.

[125] Pagliaro, M., Rossi, M. 2008 "The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material" Royal Society of Chemistry Green Chem Book.

[126] Quispe, C.A.G., Coronado, C.J.R., Carvalho Jr, J.A. 2013 "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475-493.

[127] International Energy Agency, 2013 "Key world energy statistics" http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2013.html, Consultado en junio de 2014.

[128] Dasari, M.A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W.R., Suppes, G.J. 2005 "Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol" *Applied Catalysis A: General*, 281, 225-231.

[129] Solvay 2010 "Solvay goes green thanks to Epicerol(R)" Using Glicerin as renewable feedstock material for the production of Epichlorohydrin. KNCV Voorjaarsbijeenkomst, NPT symposium <glycerol valorisatie>, Utrecht, Nederland.

[130] Soares, R.R., Simonetti, D.A., Dumesic, J.A. 2006 "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing" *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3982-3985.

[131] Thamsiriroj, T., Murphy, J.D. 2010 "Can Rape Seed Biodiesel Meet the European Union Sustainability Criteria for Biofuels?" *Energy & Fuels*, 24, 1720-1730.

[132] Patzer, R., Norris, M., Doering, A., Jorgenson, R., Neece, C., 2007 "Stack emissions evaluation: combustion of crude glycerin and yellow grease in an industrial fire tube boiler" http://www.auri.org/research/Glycerin%20Report%20Final.pdf, Agricultural Utilization Research Institute. Consultado en mayo de 2014.

[133] Ramos, M.H., Kerley, M.S. 2012 "Effect of dietary crude glycerol level on ruminal fermentation in continuous culture and growth performance of beef calves" *Journal of Animal Science*, 90, 892-899.

[134] Hayes, J.D. 2007 "State of play in the biorefining industry" University of LImerick. Disponible en http://www.carbolea.ul.ie/files/State_of_Play.pdf. Consultado en mayo de 2014.

[135] Dou, B., Song, Y., Wang, C., Chen, H., Xu, Y. 2014 "Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 950-960.

[136] Boerakker, Y., Harteveld, M., Godfroij, P., Neeft, J., Filip, A., Rogulska, M., 2008 "Who-is-who-and-where in the biofuel field" Biofuel Cities Reports & Recommendations. SenterNovem, Utrecht, The Netherlands.

[137] Pachauri, N., He, B. 2006 "Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities" ASABE Anual Interationl Meeting, Oregon Convention Center, Portland, Oregon.

[138] http://www.es.airliquide.com/es/aplicaciones-del-hidrogeno.html, Aplicaciones del hidrógeno, Air Liquide España. Fecha de consulta: julio 2014.

[139] Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P.J.S., Ulleberg, O. 2006 "Hydrogen production and storage: R&D priorities and gaps" International Energy Agency: Paris, France.

[140] Ewan, B.C.R., Allen, R.W.K. 2005 "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen" *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 809-819.

[141] Ormaz, J. 2010 "Aprovechamiento energético del glicerol como combustible de segunda generación" Proyecto fin de carrera. Ingeniería Técnica Industrial Mecánica. Universidad de Zaragoza.

[142] Adhikari, S., Fernando, S.D., Haryanto, A. 2009 "Hydrogen production from glycerol: An update" *Energy Conversion and Management*, 50, 2600-2604.

[143] Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H., Sumathy, K. 2006 "An overview of hydrogen production from biomass" *Fuel Processing Technology*, 87, 461-472.

[144] Valliyappan, T. 2004 "Hydrogen or syn gas production from glycerol using pyrolysis and steam gasification processes" Thesis. Department of Chemical Engineering. University of Saskatchewan. Saskatoon, Saskatchewan.

[145] González, J. 2009 "Energías Renovables" Ed. Reverté, Barcelona.

[146] Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A. 2009 "Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology" *Energies*, 2, 556-581.

[147] Instituto para la Diversificacion y Ahorro de la Energía, 2007 "Biomasa: gasificación" Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, Madrid.

[148] Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., Andrews, J. 2008 "Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen" *Bioresource Technology*, 99, 5851-5858.

[149] Ahmed, S., Krumpelt, M. 2001 "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells" *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 291-301.

[150] Ahmed, S., Krumpelt, M. 2001 "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells" *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 291-301.

[151] Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A. 2002 "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water" *Nature*, 418, 964-967.

[152] Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupta, R.B. 2008 "Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al_2O_3 catalyst" *Fuel*, 87, 2956-2960.

[153] Hirai, T., Ikenaga, N.-o., Miyake, T., Suzuki, T. 2005 "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst" *Energy & Fuels*, 19, 1761-1762.

[154] Huber, G.W., Shabaker, J.W., Dumesic, J.A. 2003 "Raney Ni-Sn Catalyst for H_2 Production from Biomass-Derived Hydrocarbons" *Science*, 300, 2075-2077.

[155] Dauenhauer, P.J., Salge, J.R., Schmidt, L.D. 2006 "Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates" *Journal of Catalysis*, 244, 238-247.

[156] U. S. Department of Energy 2002 A national vision of America's trantistion to a hydrogen economy - to 2030 and beyond, Based on the results of the National Hydrogen Vision Meeting, Washington, DC. November 15-16, 2001.

[157] Freitas, A.C.D., Guirardello, R. 2014 "Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization" *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 17969-17984.

[158] Morlanés, N. 2007 "Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua" Tesis doctoral. Instituto de Tecnología Química. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

[159] Bobadilla, L.F., Álvarez, A., Domínguez, M.I., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Montes, M., Odriozola, J.A. 2012 "Influence of the shape of Ni catalysts in the glycerol steam reforming" *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 379-390.

[160] Cheng, C.K., Foo, S.Y., Adesina, A.A. 2010 "H_2-rich synthesis gas production over Co/Al_2O_3 catalyst via glycerol steam reforming" *Catalysis Communications*, 12, 292-298.

[161] Vizcaíno, A.J. 2007 "Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados" Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos.

[162] Araque, M., Martínez T, L.M., Vargas, J.C., Roger, A.C. 2011 "Hydrogen production by glycerol steam reforming over CeZrCo fluorite type oxides" *Catalysis Today*, 176, 352-356.

[163] Buffoni, I.N., Pompeo, F., Santori, G.F., Nichio, N.N. 2009 "Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production" *Catalysis Communications*, 10, 1656-1660.

[164] Chen, H., Zhang, T., Dou, B., Dupont, V., Williams, P., Ghadiri, M., Ding, Y. 2009 "Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production" *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7208-7222.

[165] Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A. 2007 "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts" *Catalysis Today*, 129, 355-364.

[166] Rajesh, B.B., Mizuno, A., Ichikawa, M. 2004 "Hydrogen production by reforming of iso-octane using spray-pulsed injection and effect of non-thermal plasma" *Applied Catalysis A: General*, 276, 169-177.

[167] Dieuzeide, M.L., Iannibelli, V., Jobbagy, M., Amadeo, N. 2012 "Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/ γ -Al_2O_3 catalysts. Effect of calcination temperatures" *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14926-14930.

[168] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez-Sanchez, M.C., Fierro, J.L.G. 2009 "Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen" *Catalysis Communications*, 10, 1275-1278.

[169] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., Sanchez-Sanchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. 2010 "Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina" *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11622-11633.

[170] Kunkes, E.L., Soares, R.R., Simonetti, D.A., Dumesic, J.A. 2009 "An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift" *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 693-698.

Capítulo 2

Materiales y métodos

En este capítulo se detallan las diferentes instalaciones experimentales empleadas para llevar a cabo la investigación propuesta, el procedimiento seguido en cada caso, así como los análisis realizados y las técnicas analíticas empleadas para el seguimiento del progreso de las reacciones y la caracterización de materias primas y productos.

1. INSTALACIONES EXPERIMENTALES Y PROCEDIMIENTOS

1.1. Transesterificación mediante sistema de calefacción convencional

1.1.1. Transesterificación con catalizador básico

La reacción de transesterificación con catalizador básico se ha llevado a cabo tanto en el bloque de experimentos del capítulo 3 como del capítulo 4, es decir, con grasas animales y aceite de ricino. La instalación experimental en la que se realizaron dichos experimentos se muestra en la figura 2.1.

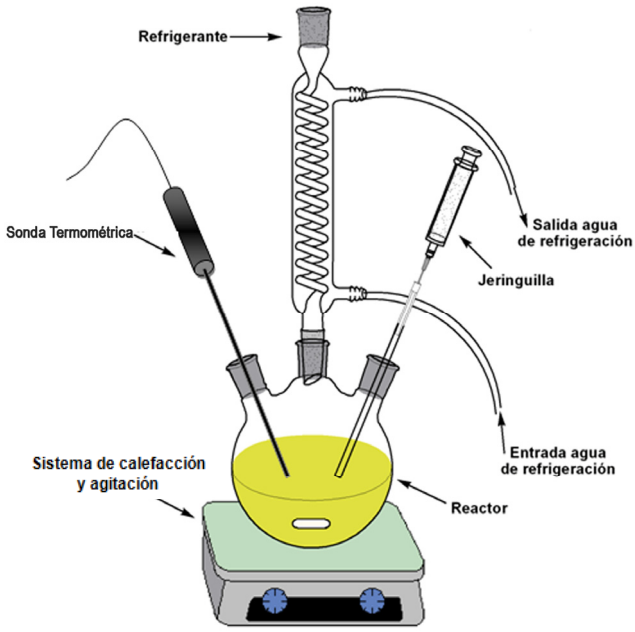


Figura 2.1. *Esquema general de la instalación experimental 1*

Se trata de un sistema discontinuo tipo "batch" que consta de un reactor, sistema de calefacción y homogeneización de la mezcla, sistema de condensación y sistema de recogida de muestras.

El reactor está constituido por un matraz esférico de vidrio con fondo plano, de 500 mL de capacidad, provisto de tres bocas. A la boca central, la mayor se conecta el condensador y por sendas bocas laterales el sistema de toma de muestras y una sonda de temperatura, para conocer la temperatura del medio de reacción en cada momento. Para la toma de muestras se dispone de una sonda de PTFE conectada a una jeringuilla de vidrio de 5 mL.

Una placa calefactora con control de temperatura a través de la sonda termométrica fue el sistema utilizado para mantener la temperatura del medio. Además, la propia placa dispone de un sistema de agitación magnética, que permite la homogeneización de la composición y temperatura de la mezcla de reacción.

Desarrollo de un experimento

Como aspecto previo al desarrollo de un experimento, todo el material a utilizar debe estar debidamente limpio y seco. Tanto en las reacciones con grasas animales como con aceite de ricino se procedió del siguiente modo:

En primer lugar se colocaba la cantidad deseada de grasas esterificadas (apartado 4.2, capítulo 3) o aceite de ricino (apartado 3, capítulo 4) en el interior del reactor junto con la barra magnética cubierta de PTFE, de tamaño adecuado, para lograr la agitación del medio de reacción. Seguidamente, se introducía la sonda de temperatura por una de las bocas laterales y se encendía el sistema de calefacción y agitación. Una vez que el aceite o las grasas alcanzaban la temperatura de trabajo deseada, se acoplaba el sistema de condensación y se hacía circular agua como líquido refrigerante.

A continuación, por la boca lateral destinada a la toma de muestras se cargaba la mezcla metanol/catalizador. Esta mezcla variaba según el experimento, en función del tipo de catalizador, su concentración y la relación molar metanol:aceite deseada. Seguidamente se instalaba el sistema de toma de muestras y se comenzaba a contar el tiempo de reacción. Si bien la adición de la mezcla metanol/catalizador producía instantáneamente una disminución de la temperatura entre 5 y 10 ºC, la recuperación de la misma era lo suficientemente rápida como para considerar dicho periodo insignificante.

En los experimentos llevados a cabo con grasas animales (apartado 4.2, capítulo 3), no fue necesaria la instalación del sistema de toma de muestras, por evaluarse los resultados a punto final. En cambio, para llevar a cabo los experimentos recogidos en el apartado 3 del capítulo 4,

para aceite de ricino, a distintos intervalos de tiempo se fueron tomando muestras de reacción de 2 mL para su análisis posterior.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se desconectaban los sistemas de calefacción–agitación y de condensación y se procedía de forma inmediata a paralizar la reacción mediante la neutralización del catalizador añadiendo ácido sulfúrico y sumergiendo parcialmente el reactor en un baño de agua–hielo. Una vez a temperatura ambiente, la mezcla se transvasaba a un embudo de decantación.

Toma y tratamiento de muestras

Para la toma de muestras a lo largo de la reacción, se enjuagaba la jeringuilla varias veces con la mezcla de reacción y se tomaban, aproximadamente, 2 mL de muestra. Esta se colocaba en un vaso de precipitados parcialmente sumergido en un baño de agua–hielo y se añadía ácido sulfúrico para la neutralización del catalizador. Una vez que la muestra se encontraba a temperatura ambiente, se transvasaba a un embudo de decantación donde, mediante sucesivos lavados con agua destilada, se procedía a la eliminación de la glicerina, el metanol en exceso y las sales de neutralización formadas. Por último, se calentaba la muestra a 110 ºC para eliminar los restos de humedad que pudieran quedar.

Recuperación del biodiésel

La mezcla de reacción general, una vez transvasada al embudo de decantación se dejaba el tiempo necesario para conseguir la separación de la fase rica en biodiésel (capa superior) de la fase rica en glicerina. Esta última era desechada y el biodiésel se calentaba a 85 ºC para la eliminación del metanol no reaccionado. Seguidamente se volvía a colocar en el embudo de decantación para llevar a cabo una extracción con agua de los restos de glicerina y sales de neutralización, al igual que se procedía en el tratamiento de las muestras. Cuando la fase acuosa retirada no presentaba turbidez y su pH estaba en torno a 7, se concluía el lavado. Se finalizaba el proceso de purificación de biodiésel con un calentamiento en placa calefactora a 110 ºC para eliminar los restos de humedad. De este proceso se obtiene el biodiésel final considerándose como biodiésel "limpio" y en condiciones tales que permiten la evaluación de sus propiedades.

1.1.2. Transesterificación con catalizador ácido

Las reacciones de transesterificación con catalizador ácido en sistema convencional de calentamiento se recogen en el apartado 3 del capítulo 3, para grasas animales, y en el apartado 3 del capítulo 4, para aceite de ricino. La instalación experimental así como el procedimiento experimental para el aceite de ricino fueron los mismos que los descritos para transesterificación con catalizador básico (apartado anterior), siendo la única diferencia el tipo de catalizador utilizado. Los catalizadores empleados en este estudio fueron ácidos como el ácido sulfúrico, fosfórico o *p*–toluensulfónico y para detener la reacción se utilizó una disolución acuosa de KOH, con la precaución de no añadir este compuesto en exceso para no tener un medio básico que pudiera favorecer la reacción.

En cambio, para las reacciones de transesterificación llevadas a cabo con las grasas animales y ácido sulfúrico como catalizador, apartado 3 del capítulo 3, se utilizó la instalación experimental descrita en la figura 2.2.

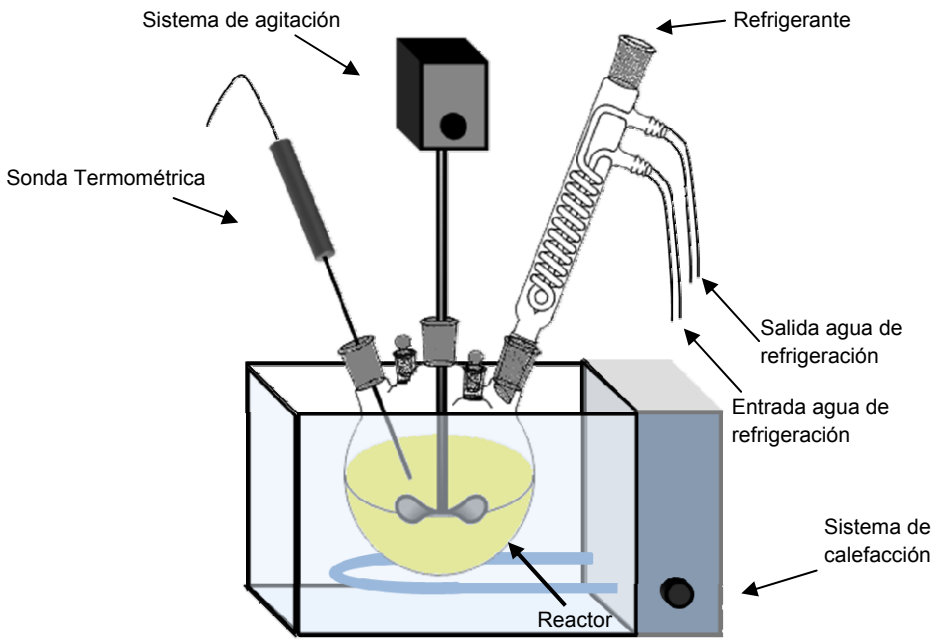


Figura 2.2. *Esquema general de la instalación experimental 2*

En la instalación experimental 2, el reactor estaba constituido por un matraz esférico de vidrio de 1 L de capacidad. Este aumento del volumen de reacción se debió a que las muestras tomadas fueron mayores, 20 mL. Esto era necesario porque el lavado con agua destilada de las muestras cuando no presentaban alta conversión a biodiésel resultaba muy difícil. Además, las reacciones se tuvieron que mantener durante 48 h por la lentitud del proceso.

El rector estaba provisto de 5 bocas, conectándose a las tres mayores el sistema de agitación, el sistema de condensación y una sonda termométrica. Las otras dos bocas se mantenían tapadas para evitar la posible fuga de metanol. El sistema de agitación estaba formado por un tubo guía, un cierre de agitación a vacío y una varilla impulsora unida a un agitador HEIDOLPH provisto de regulación y medida de la velocidad de giro. La condensación, al igual que en el sistema anterior, se lograba con un condensador de vidrio, con un serpentín en su interior por el cual circulaba agua de la red en contracorriente. Por último, otro cambio de este sistema era el sistema de calefacción que en esta ocasión constaba de un baño termostático de aceite de silicona que proporcionaba el calor necesario para que el medio de reacción alcanzase la temperatura deseada y facilitaba la homogeneidad térmica en todo el conjunto.

Para este tipo de reacciones, la carga del reactor y el comienzo de la reacción se llevó a cabo del mismo modo que en las reacciones de transesterificación básica. La diferencia fundamental entre ambos sistemas, como se ha comentado, proviene del tiempo requerido para completar la reacción. Con el objetivo de mantener controladas en todo momento las condiciones en las que trascurría la reacción, cada 10 horas se detenía esta, llevando la mezcla a un congelador donde se mantenía a –20 ºC, hasta el día siguiente. También cada 10 h se tomaba una muestra de 20 mL para su seguimiento.

Las muestras y el producto final se trataron de un modo similar al descrito en el apartado anterior. En primer lugar se llevaba a cabo la neutralización del catalizador, a continuación se procedía a separar la fase rica en glicerina, posteriormente se calentaba el biodiésel para eliminar el exceso de metanol y después se efectuaba el lavado con agua. Finalmente, se procedía a su secado a 110 ºC.

1.1.3. Transesterificación básica en dos etapas

Este proceso de transesterificación básica en dos etapas se ha utilizado solamente en el apartado 6 del capítulo 4, para aceite de ricino. Durante este estudio se utilizó el sistema experimental 1 (figura 2.1) con una ligera modificación. El reactor se colocaba en un baño de aceite de silicona, situado este sobre la placa calefactora. La incorporación del baño permitió una mejor estabilización de la temperatura de reacción, que, para todos los experimentos de este bloque, fue de 45 ºC.

En cuanto al procedimiento experimental, una vez cargado el reactor, se iniciaba la reacción de la forma descrita en el apartado 1.1.1 del presente capítulo, considerando un tiempo de

reacción de 10 min. Tras el cual la mezcla se llevaba a un embudo de decantación para separar la fase rica en glicerina de la fase rica en biodiésel. Esta última se volvía a colocar en el interior de otro reactor, calentándose la mezcla hasta la temperatura de reacción (45 °C) y se añadía una disolución con las cantidades adecuadas de metanol y KOH frescos, para que progresara la reacción de los triglicéridos no reaccionados. Transcurrido el tiempo de reacción para la segunda etapa (10 min), la mezcla se neutralizaba con ácido fosfórico y se enfriaba sumergiéndose en un baño de agua–hielo. Una vez alcanzada temperatura ambiente se procedía, igual que en los casos anteriores, a la eliminación de la glicerina y el metanol, el lavado del biodiésel y su secado.

Para la planificación de este bloque experimental se utilizó el diseño de experimentos, concretamente el diseño central compuesto ortogonal y rotable, con cuatro variables. Las variables que se estudiaron y los rangos en que se hizo fueron los siguientes:

- Concentración de catalizador en la primera etapa (A): 0.02 – 0.10 $mol \cdot L^{-1}$ KOH
- Relación molar metanol/aceite en la primera etapa (B): 3:1 – 6:1
- Concentración de catalizador en la segunda etapa (C): 0.01 – 0.05 $mol \cdot L^{-1}$ KOH
- Relación molar metanol/aceite en la segunda etapa (D): 1:1 – 5:1

La combinación de los diferentes niveles de cada factor, a menudo presenta ciertas dificultades, por tratarse de magnitudes muy diferentes entre ellas, por lo que lo más conveniente es llevar a cabo su codificación antes de desarrollar el diseño de experimentos. De este modo se consigue un marco de trabajo uniforme para investigar los efectos de los factores en cualquier contexto experimental. En nuestro caso se ha utilizado una fórmula usada habitualmente, como es la ecuación 2.1:

$$a_i = \frac{A_i - \overline{A}}{q} \tag{2.1}$$

donde A_i es el i–ésimo nivel del factor A, $\bar{A}$ es el nivel central del factor A, y q es el paso del factor A, es decir, la variación de A cuando **a** varía una unidad [1].

La experimentación planificada se muestra en el propio capítulo (tabla 4.6, capítulo 4) y los resultados se analizaron aplicando la metodología de la superficie de respuesta, mediante la utilización del programa The Unscrambler. De esta forma, se encontró el modelo que mejor se ajustaba a los datos experimentales. Una vez determinado este, se examinó la tabla ANOVA obtenida y se realizaron dos experimentos adicionales con el objetivo de comprobar la validez del modelo.

1.2. Esterificación mediante catálisis ácida

Las grasas animales, debido a su alto contenido en ácidos grasos libres, se sometieron a la reacción de esterificación mediante catálisis ácida (apartado 4.1, capítulo 3). El sistema experimental utilizado para la presente reacción fue la instalación experimental 1 (figura 2.1).

Desarrollo de un experimento

En primer lugar, se introducía la cantidad deseada de grasas en el interior del reactor provisto de varilla magnética agitadora. Se colocaba la sonda termométrica y se conectaba el sistema de calefacción hasta alcanzar la temperatura de reacción. Una vez alcanzada dicha temperatura, se colocaba el refrigerante de vidrio, activando el paso del agua por su interior. Seguidamente, se añadía una mezcla H_2SO_4–metanol con las cantidades deseadas del alcohol y del catalizador, se instalaba el sistema de toma de muestras y se comenzaba a contar el tiempo de reacción.

El progreso de la reacción se siguió tomando muestras de 2 mL a lo largo del tiempo y analizando su acidez. Una vez pasado el tiempo de reacción, establecido para cada experimento, se transvasaba la mezcla de reacción directamente a un embudo de decantación. Transcurrido el tiempo necesario, se identifican dos fases de las cuales la superior correspondía al metanol añadido en exceso, el catalizador (H_2SO_4) y el agua formada durante la reacción de esterificación. La fase inferior estaba constituida por las grasas esterificadas, cuyo contenido de ácidos grasos libres se debería haber visto reducido, mediante la formación de ésteres metílicos.

La fase de grasas esterificadas, después de un análisis de acidez y humedad se sometía a transesterificación básica por el método descrito en el apartado 1.1.1 del presente capítulo.

Tratamiento de muestras y de la mezcla final

Para la toma de muestras se enjuagaba la jeringuilla varias veces con el medio de reacción y, finalmente, se succionaban aproximadamente 2 mL. Las muestras se añadían a una mezcla previamente neutralizada de etanol, éter dietílico y fenolftaleína, determinando el peso exacto de muestra. Esta se valoraba con KOH en etanol, 0.1 N, y se determinaba el índice de acidez (apartado 3.5 del presente capítulo) del medio de reacción en el tiempo de la toma de la muestra.

El índice de acidez determinado para los diferentes tiempos de reacción, correspondía al contenido en ácidos grasos libres de las grasas animales y al contenido de catalizador en la muestra.

Por otro lado, de la mezcla total de reacción, una vez separadas las dos fases que se formaban, se analizaba el índice de acidez de la fase inferior (grasas esterificadas) siguiendo el procedimiento establecido (apartado 3.5, capítulo 2) y su humedad (apartado 3.4, capítulo 2). El conocimiento de estos dos parámetros servía para hacernos una idea de la idoneidad de este alimento para la transesterificación con catalizador básico, que era el siguiente paso para obtener biodiésel (apartado 4.2, capítulo 3). Así pues, a partir de ahora, en todas las ocasiones en las que se haga referencia a grasas esterificadas en la presente tesis doctoral, se está aludiendo a las grasas obtenidas a partir de esta reacción de esterificación con ácido sulfúrico.

1.3. Transesterificación en condiciones subcríticas

El sistema experimental utilizado para las reacciones en condiciones subcríticas tanto con grasas animales (apartado 6, capítulo 3) como con aceite de ricino (apartado 4, capítulo 4) es el mostrado en la figura 2.3.

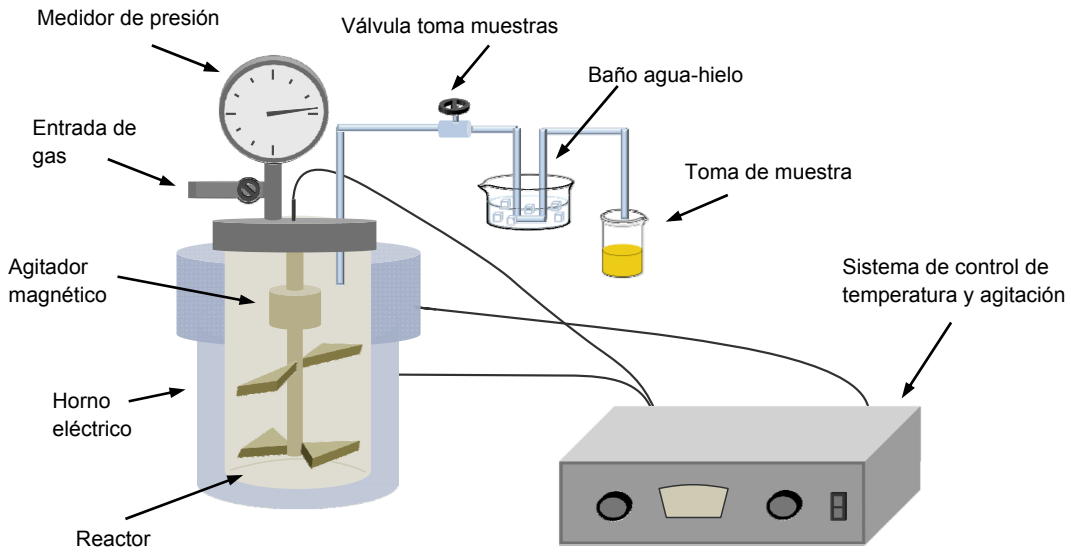


Figura 2.3. *Esquema general de la instalación experimental 3*

El sistema experimental está compuesto por un reactor "batch" ubicado en el interior de un recipiente provisto de una camisa calefactora y un sistema de agitación magnético. El reactor se cierra herméticamente actuando como autoclave, pudiéndose medir la presión interna,

controlarse la temperatura y la agitación y tomarse muestras que se refrigeran a la salida del reactor.

El reactor propiamente dicho consiste en un recipiente cilíndrico de PTFE y 500 mL de capacidad. En el interior de este recipiente se coloca un agitador magnético de hélices, recubierto de PTFE, que rebaja el volumen efectivo del reactor a 340 mL. El recipiente de PTFE se encuentra en el interior de una carcasa metálica que permite el cierre hermético del sistema. La tapadera de la carcasa dispone de un manómetro para medir la presión en el interior del reactor, de una sonda termométrica para conocer la temperatura real, de una entrada de gas para aumentar la presión del sistema y de un sistema de toma de muestras formado por una tubería de acero inoxidable de 1/8" y una válvula que permite o no el paso de fluido a su través. Antes de la salida, la muestra se refrigera en un baño agua–hielo.

Desarrollo de un experimento

Como en los casos anteriores, antes de comenzar la reacción es necesario que el sistema se encuentre limpio y seco. Una vez comprobado esto se llevaba a cabo la carga de los reactivos en el recipiente de PTFE, de forma que el volumen que ocupan no sobrepasase el 80 % del volumen libre que queda después de la incorporación del agitador; es decir, el volumen de reactivos se aproximaba a 272 mL, pero no sobrepasaba este valor, por ser el 80 % de 340 mL (volumen libre en el interior del reactor una vez incorporado el agitador). En el caso de las grasas (apartado 6, capítulo 3), se procedía a la carga de estas y de una disolución H_2SO_4–metanol. Para los experimentos con aceite de ricino (apartado 4, capítulo 4), se cargaba el aceite e inmediatamente después una disolución CH_3OK–metanol.

Con el reactor cargado se introducía el agitador y el conjunto se llevaba al interior de la carcasa metálica que a su vez se encontraba dentro del recinto que contiene la camisa calefactora y el anillo de grandes dimensiones que constituye el sistema de agitación magnética. Una vez que se había cerrado herméticamente la carcasa metálica se procedía al encendido del equipo de calefacción y agitación, contando ese momento como inicio de la reacción. En los casos en los que se utilizó nitrógeno para aumentar la presión del sistema, antes del encendido de la calefacción y agitación se abrió la llave que permitía la entrada de gas y se reguló la presión del interior del reactor; luego se procedió de igual manera.

Al inicio de la reacción la temperatura del medio se correspondía con la ambiental e iba aumentando a lo largo del tiempo de reacción hasta alcanzarse el valor final prefijado. Por lo

tanto, todas las reacciones en el reactor de presión se llevaron a cabo en gradiente de temperatura durante los primeros minutos. Transcurrido el tiempo establecido para cada experimento se tomó una muestra de 30 mL, desechándose los primeros mililitros que salían del reactor. Cuando el interior del reactor volvía a alcanzar temperatura ambiente se extraía el resto de mezcla de reacción. Las dos muestras se trataron separadamente aunque su tratamiento no difirió de los tratamientos dados al biodiésel en los apartados anteriores. Los datos utilizados para analizar los resultados de este bloque experimental fueron los obtenidos de la primera muestra, porque en esa muestra se había parado la reacción en el momento deseado.

Durante el desarrollo de estas reacciones se tomaron datos del perfil de temperatura y presión a lo largo del tiempo.

1.4. Transesterificación mediante aplicación de radiación microondas

Las reacciones de este bloque experimental se llevaron a cabo con aceite de ricino en el interior de un horno microondas (apartado 5, capítulo 4). En la figura 2.4 se muestra el esquema de la instalación experimental.

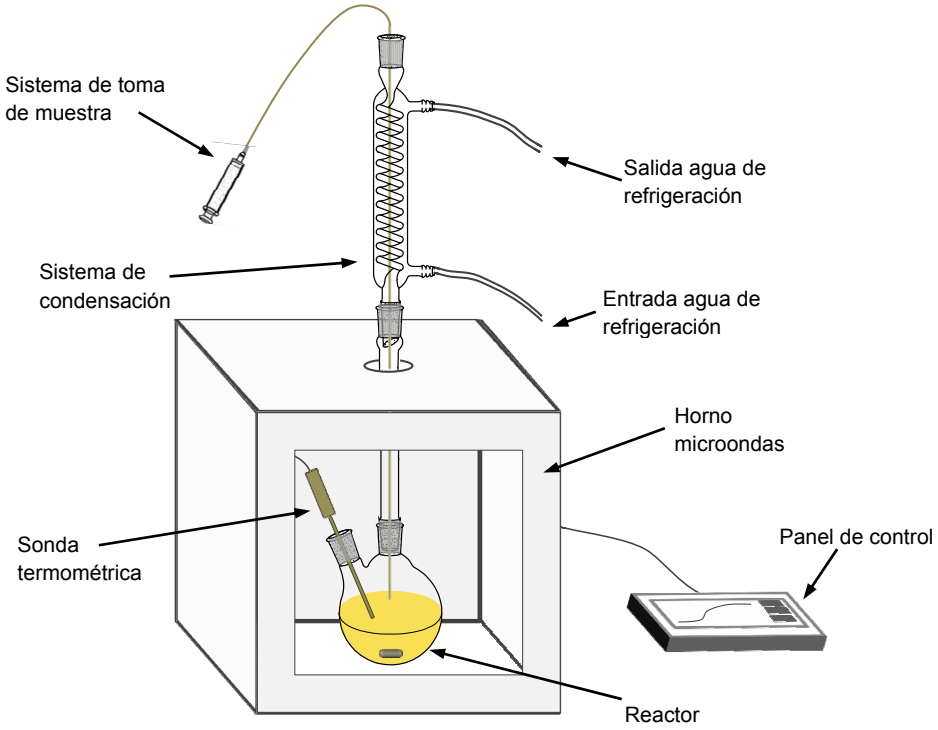


Figura 2.4. *Esquema general de la instalación experimental 4*

El sistema experimental consta de un reactor esférico de vidrio, con 500 mL de capacidad, provisto de dos bocas. El reactor se sitúa en el interior de un emisor de radiación microondas

MILESTONE, modelo "Start Synth", dotado de sistema de agitación magnética, control de temperatura mediante sonda termométrica de fibra de vidrio y panel externo con posibilidad de programar y controlar ambos parámetros (agitación y temperatura). La potencia de salida de la fuente microondas es variable y puede controlarse estableciéndose una potencia máxima, que siempre debe ser un valor menor de 1200 W.

A la boca central del reactor se acopla un tubo de vidrio de 45 cm de largo, esmerilado a ambos extremos. A este se une el sistema de condensación desde el exterior del horno microondas y en su interior se colocaba un tubo de PTFE de pequeño diámetro a través del cual se realiza la toma de muestras. En la boca lateral del reactor se coloca la sonda termométrica para conocer la temperatura del medio de reacción en cada momento.

La varilla utilizada para la agitación se encuentra recubierta de Weflon® (teflón dopado con carbono), un material con capacidad de absorción de radiación microondas, por lo que actúa como elemento de calentamiento pasivo.

Desarrollo de un experimento

En primer lugar se cargaba el rector con aceite de ricino, de forma que el volumen final de todos los reactivos alcanzase 300 mL; se incorporaba la varilla de agitación y se situaba en el interior del horno microondas. A continuación se acoplaba la sonda de temperatura y el tubo de vidrio que uniría el reactor con el condensador. Bajo estas condiciones se encendía el emisor microondas, programándose la temperatura y el nivel de agitación deseados. Adicionalmente se establecía una potencia máxima de forma que se permitiera un rango de potencias adecuado para que el dispositivo fuera capaz de mantener la temperatura deseada.

Una vez que el aceite había alcanzado la temperatura de reacción, con la ayuda de un embudo, a través del tubo de vidrio y evitando tocar sus paredes, se cargaba la mezcla metanol–catalizador que correspondía según el experimento; considerándose como momento inicial de la reacción. Inmediatamente después se acoplaba rápidamente el sistema de condensación y el sistema de toma de muestras.

A intervalos variables de tiempo se tomaban muestras de 2 mL y se procedía a su tratamiento y análisis siguiendo las instrucciones dadas para el sistema de calentamiento convencional. De igual forma al agotar el tiempo de reacción, se apagaba el emisor microondas, se paralizaba la reacción mediante la neutralización del catalizador y se sacaba la mezcla de reacción para proceder del mismo modo que cuando se utilizó el sistema de calentamiento convencional.

1.5. Estudio de las propiedades del biodiésel con el tiempo de almacenamiento

En este estudio se llevaron a cabo tres reacciones, una con grasas animales, otra con aceite de colza y la última con aceite de ricino. Las condiciones de reacción variaron según la materia prima, aunque el sistema experimental fue el mismo. La instalación fue muy similar a la descrita en la figura 2.2, con la diferencia de que el reactor utilizado fue un matraz de vidrio de 20 L de capacidad; en lugar de baño termostático se utilizó una manta calefactora; y el reactor disponía de una salida por su parte inferior que permitía la separación de líquidos inmiscibles por decantación.

Obtención del biodiésel

Las grasas animales se sometieron a un proceso de dos etapas compuesto por una esterificación previa con H_2SO_4, seguida de una transesterificación básica con KOH (las condiciones se detallan en el apartado 2 del capítulo 5). Para ello se cargó el reactor con 10 kg de grasas animales, se calentaron a la temperatura de la esterificación y, una vez alcanzada dicha temperatura, se añadió la mezcla H_2SO_4–metanol en cantidades adecuadas para conseguir las condiciones deseadas. Se tomaron algunas muestras a lo largo del tiempo de reacción en las que se determinó el índice de acidez, comprobándose que la reacción progresaba adecuadamente. Al finalizar el tiempo estimado se detuvo la calefacción, y al poco tiempo la agitación, para dejar enfriar y decantar la mezcla. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se separó la fase rica en grasas esterificadas de la fase superior compuesta por metanol, H_2SO_4 y agua.

Las grasas esterificadas se sometieron a transesterificación básica con KOH como catalizador, volviéndolas a cargar en el reactor limpio y siguiendo el procedimiento habitual de calentamiento de las grasas antes de añadir las cantidades adecuadas de metanol y KOH. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se neutralizó el catalizador y se dejó enfriar la mezcla de reacción, decantándose en el propio reactor. El siguiente paso fue la eliminación de la glicerina por la salida inferior del reactor y, en este caso, se procedió directamente a los sucesivos lavados con agua, agitando la mezcla mediante el agitador del propio reactor y llevando a cabo los lavados directamente en el reactor.

El biodiésel obtenido se calentó a 110 °C para eliminar los posibles restos de agua y el biodiésel quedó listo para la determinación de sus propiedades.

En el caso del aceite de colza, el procedimiento seguido fue el mismo que en la etapa de transesterificación básica de las grasas animales. Las condiciones de reacción se detallan en el

apartado 2 del capítulo 5 y las condiciones de purificación de biodiésel fueron las mismas a las aplicadas para el biodiésel de grasas animales.

Por último, el aceite de ricino se sometió a un proceso de transesterificación básica en dos etapas (condiciones en el apartado 2 del capítulo 5), siendo el procedimiento similar al descrito en apartado 1.1.3 del presente capítulo. Y las etapas de purificación las mismas que para las dos reacciones anteriores.

Tratamiento del biodiésel

Las tres muestras de biodiésel preparadas se caracterizaron siguiendo los procedimientos descritos más adelante para la determinación de las propiedades del biodiésel y se almacenaron en botellas de acero inoxidable cerradas herméticamente. Las botellas se colocaron en el interior de un armario para evitar el contacto directo con los rayos del sol.

Transcurrido el periodo de tiempo establecido en cada caso, se tomaba una muestra de alrededor de 750 mL del biodiésel almacenado y se determinaban sus propiedades, para conocer su evolución con el tiempo de almacenamiento. El biodiésel de grasas animales y aceite de colza se mantuvieron almacenados durante 30 meses, en cambio el de aceite de ricino, por haber experimentado gran variación en sus propiedades y por haberse almacenado posteriormente, se mantuvo 6 meses.

1.6. Reformado de glicerina con vapor de agua

Además de la producción y análisis de las propiedades del biodiésel, se ha trabajado en el aprovechamiento de la glicerina como sub-producto del biodiésel (capítulo 7). Para ello se han llevado a cabo experimentos de reformado no catalítico con vapor de agua, de reformado con adsorción simultánea de CO_2 y de reformado catalítico.

En cualquiera de los tres casos la instalación experimental utilizada fue la misma; en la figura 2.5 se muestra un esquema de dicha instalación.

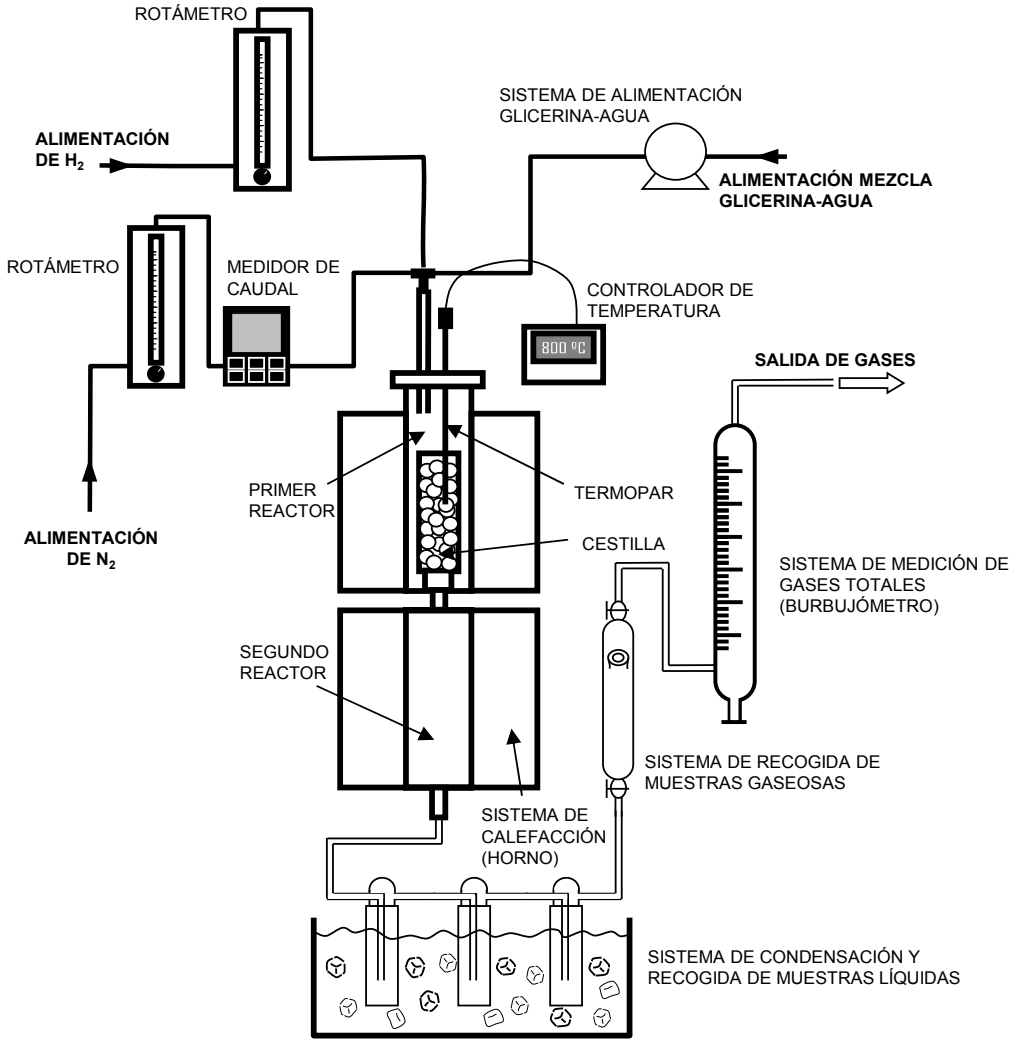


Figura 2.5. *Esquema general de la instalación experimental 5*

La instalación consta de dos reactores en serie colocados en el interior de sendos hornos construidos de material cerámico y forrados en chapa que permiten el control de la temperatura. Se dispone de un sistema de alimentación de nitrógeno y una bomba de alta presión para la alimentación de la mezcla glicerina/agua. Además, los gases condensables se recogen en un sistema de condensación colocado a la salida del reactor. Para la toma de muestras se dispone de una ampolla toma muestras por la que pasa la corriente gaseosa de forma continua. En último lugar los gases pasan por un medidor de caudal.

Cada uno de los reactores está compuesto por un cilindro de acero inoxidable 316 con diferentes dimensiones. El primero de ellos tiene una longitud de 700 mm y un diámetro interno de 52 mm, mientras que el segundo presenta el mismo diámetro interno pero 360 mm de longitud. En ambos casos la parte de reactor que se encuentra en el interior de los hornos es de 300 mm. En el interior de ambos reactores se puede colocar una cestilla que consiste en un

cilindro de acero inoxidable abierto por su parte superior y con una rejilla en su parte inferior. Las cestillas del primer y el segundo reactor se utilizan para sostener el material de relleno en cada uno de los tipos de reacciones. El reactor superior dispone de una tapa roscada de acero inoxidable donde va insertado un termopar que permite el control de la temperatura en el interior del reactor y una tubería que permite la entrada simultánea de gases como son N_2 e H_2, en nuestro caso, y de líquidos como es la disolución glicerina/agua.

El segundo reactor cuenta con una tapa roscada unida a la salida del primer reactor, lo que permite el paso de los gases. En la parte inferior de este se encuentra la salida de gases que está conectada con el sistema de condensación para la recogida de productos líquidos.

La alimentación al sistema de la disolución glicerina/agua consiste en una bomba de alta presión KONIK (similar a las utilizadas en cromatografía líquida de alta presión). Por su parte, el caudal de N_2 alimentado se regula mediante un rotámetro que se encuentra conectado a un medidor de caudal másico de la marca Cole–Parmer que permite la lectura exacta del caudal de gas que entra en la instalación en cada instante. El nitrógeno actúa como gas de arrastre y, por ser un gas inerte, además se utiliza como base de cálculo para determinar la composición y el caudal de los gases producidos. También se dispone de alimentación de H_2 cuyo caudal se regula únicamente por un rotámetro calibrado de manera previa.

El sistema de recogida de productos líquidos consiste en cinco frascos lavadores colocados en serie, sumergidos en un baño agua–hielo. Tras la condensación de los productos que lo permitan, el gas pasa a la ampolla toma muestras de 500 mL de capacidad. Por último se tiene un flujómetro de burbuja para la medición del caudal total de gases.

1.6.1. Reformado no catalítico

Para llevar a cabo el reformado no catalítico de la glicerina (apartado 2, capítulo 7) se utilizaban bolas de α–Al_2O_3 de 18–19 mm o 24–25 mm, en función del experimento. El primer paso era la colocación del relleno en una o dos cestillas y la introducción de la cestilla en el primer o segundo reactor, o bien, cada una de las cestillas en cada uno de los reactores.

A continuación se colocaba la tapadera del reactor superior y se conectaba la salida del reactor inferior al sistema de condensación, a la toma muestras y al medidor volumétrico de caudal. El siguiente paso era la preparación de la disolución glicerina/agua en función de la relación vapor de agua/carbono (S/C) que se desease para cada ensayo. Además de mediante

calibraciones previas de la bomba, se controlaba el caudal alimentado de mezcla por diferencia de pesada de la botella con la disolución glicerina/agua, al principio y al final de la reacción.

Mediante diferencia de pesada antes y después de la reacción se determinaba el carbono depositado sobre el relleno, por diferencia de pesada de la/s cestilla/s, y el líquido condensado, por diferencia de pesada de los frascos lavadores.

Antes de conectar la calefacción, se establecía el caudal deseado de N_2 mediante el rotámetro y cuando en el medidor se comprobaba la estabilidad de dicho caudal, se ponían en funcionamiento los hornos. Se esperaba hasta alcanzar la temperatura de reacción, momento en el cual se encendía la bomba de alimentación de la disolución glicerina/agua. Este era el tiempo cero de la reacción.

Pasados unos minutos tras el inicio de la reacción se tomaban muestras de los gases con una jeringa Hamilton Gastight 1001 de 1 mL de capacidad, para su análisis en el cromatógrafo. Además se medía el caudal total de gases generados. El análisis cromatográfico duraba aproximadamente 30 min, por lo que cada media hora se tomaba una muestra nueva hasta comprobar que la composición y el caudal de los gases producidos se mantenían constantes. Esta constancia ponía de manifiesto que el régimen estacionario se había alcanzado, por lo que a partir de ese momento se paraba la reacción, cortando el suministro de mezcla glicerina/agua y apagando la calefacción.

Una vez que los reactores habían alcanzado una temperatura cercana a la ambiente, se cortaba la corriente de N_2, se sacaban la/s cestilla/s de los reactores y se pesaban. Igualmente, se pesaban los frascos lavadores para determinar la cantidad de líquido condensado.

1.6.2. Reformado con adsorción de CO_2

En los experimentos con adsorción de CO_2, los adsorbentes utilizados fueron CaO, dolomita y MgO; aunque este último no tenga propiedades como adsorbente de CO_2 en las condiciones en las que se estaba trabajando, se optó por denominarlo así para facilitar la identificación de las reacciones desarrolladas en este bloque experimental (apartado 3, capítulo 7).

En todos los experimentos llevados a cabo en este bloque se utilizó una única cestilla colocada en el reactor superior. En primer lugar, se procedía a la carga de la cestilla con el adsorbente. Para ello era necesario colocar fibra de cuarzo en la parte inferior de la cestilla, pues los adsorbentes tenían estado pulverulento. Colocada la fibra de cuarzo se cargaban 0.75 mol de

adsorbente, tras el cual se volvía a poner otra capa de fibra de cuarzo y se rellenaba la cestilla con bolas de α–Al_2O_3 de 18–19 mm, para una mejor comparación con los experimentos realizados sin adsorbente.

Una vez cargada la cestilla, se colocaba en el reactor y, a continuación, se preparaban los sistemas de alimentación de gas y mezcla glicerina/agua, el sistema de condensación, la toma de muestras y el flujómetro. Una vez que estaba todo instalado y se activaba y estabilizaba el caudal de N_2, se encendían los hornos. En el caso de la dolomita, al estar compuesta por carbonato de calcio y de magnesio (aproximadamente 54 % $CaCO_3$ y 45 % $MgCO_3$), el primer calentamiento era a 900 °C durante 6 h para la transformación de los carbonatos en óxidos para que se mostrasen activos ante la adsorción de CO_2 a la hora de la reacción [2]. Pasada esta etapa, se establecía la temperatura de reacción y cuando se alcanzaba, comenzaba la reacción. En los experimentos en los que se usaban CaO o MgO, no era necesaria una etapa de activación, por lo que en el momento de encender los hornos se establecía la temperatura de reacción.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se ponía en marcha la bomba de suministro de glicerina/agua y el cronómetro para contar el tiempo de reacción. El progreso del experimento se medía, como en el bloque anterior, con el análisis cromatográfico de los gases y la medida del caudal total al tomar cada muestra. En estos experimentos se decidió mantener un tiempo de reacción de 200 min. Tras el cual se procedió como en el reformado no catalítico. Teniendo en cuenta que en este caso, la variación de peso de la cestilla no correspondería solamente a la acumulación de coque, sino que se vería afectada por la adsorción de CO_2.

1.6.3. Reformado catalítico

En el reformado catalítico se utiliza la misma instalación experimental que en los dos casos anteriores; sin embargo, fue necesario un primer paso de preparación del catalizador.

Preparación del catalizador

El catalizador utilizado está constituido por tres fases, la fase activa compuesta por Ni, el soporte compuesto por anillos de γ–Al_2O_3 y un aditivo que es La_2O_3. El catalizador fue preparado en base a estudios bibliográficos previos y manteniendo las proporciones de los metales que condujeron a los mejores resultados en dichos casos, 16 % de NiO y 5 % de La_2O_3 [3-5].

Como soporte del catalizador se utilizaba γ–Al_2O_3 de elevada área superficial, extruido en forma de anillos de 5 mm de diámetro externo, 2 mm de interno y 3–5 mm de longitud, suministrados por Saint–Gobain Norpro (Bryan, EE. UU.). Las propiedades texturales del soporte se muestran en la tabla 2.1, de las cuales el área superficial fue determinada experimentalmente por el método BET y el resto fueron proporcionadas por el fabricante. El soporte se calcinaba a una velocidad de calentamiento de 5 $^{o}C \cdot min^{-1}$ hasta alcanzar 750 ^{o}C, cuya temperatura se mantenía constante durante 3 h. Una vez que el soporte se encontraba a temperatura ambiente se procedía a su impregnación por el método de impregnación húmeda y el método de humedad incipiente. Todos los catalizadores una vez impregnados y secos se sometían a la etapa de calcinación que, tras la impregnación del precursor del NiO, se llevaba cabo a 500 ^{o}C con una velocidad de calentamiento de 5 $^{o}C \cdot min^{-1}$, durante 4 h [6, 7] y, tras la impregnación del precursor de La_2O_3, a 650 ^{o}C durante 6 h (velocidad de calentamiento 5 $^{o}C \cdot min^{-1}$) [3, 8].

Tabla 2.1. *Propiedades texturales del soporte*

γ–Al_2O_3	
Área superficial (S_{BET})	159 $m^2 \cdot g^{-1}$
Volumen de poro	0.82 $cm^3 \cdot g^{-1}$
Diámetro de poro	13 nm
Densidad Aparente	460 $kg \cdot m^{-3}$

i) Impregnación húmeda

Inicialmente se preparó el catalizador Ni/Al_2O_3 por el método de impregnación húmeda. En este método se pone en contacto una determinada cantidad de soporte con una disolución acuosa del precursor de la fase activa, con concentración tal que si el sólido adsorbiera un volumen igual al de sus poros, se alcanzaría una concentración adecuada de precursor en el sólido. Seguidamente se filtra y seca el sólido [9].

Teniendo en cuenta que el volumen de poro del soporte utilizado fue, según datos del fabricante, de 0.82 $cm^3 \cdot g^{-1}$ (tabla 2.1), se preparó una disolución acuosa (agua Mili–Q) de 904.43 $g \cdot L^{-1}$ de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para que al adsorberse en el volumen de poro y transformarse el nitrato a óxido diera lugar a una concentración de NiO de 16 %. Se puso en contacto con el soporte una cantidad tal de disolución que pudiera mojar todas las partículas de soporte añadidas. Se mantuvieron en contacto durante 2 h y, seguidamente, se separó el restante de disolución por filtración y se secó el catalizador.

El método de secado fue una variable estudiada, puesto que una muestra (Ni H HC) se secó en un horno convencional a 110 ºC durante 12 h, mientras que otra muestra (Ni H MW) se secó por la aplicación de radiación microondas a una potencia de 100 W durante 30 min. El horno microondas utilizado fue el mismo que se utilizó para el estudio de la producción de biodiésel a partir de aceite de ricino bajo radiación microondas (apartado 1.4 del presente capítulo).

En ambos casos y tras la calcinación del catalizador se comprobó por diferencia de pesada la cantidad impregnada de NiO, siendo esta mayor de la esperada, un 25.4 y un 25.2 % para Ni H HC y Ni H MW, respectivamente, en lugar del 16 % deseado. Por otro lado, después de la caracterización de ambos catalizadores (apartado 4.1.1, capítulo 7), se comprobó que el método de secado en horno microondas ayudaba a la dispersión del metal en el soporte y daba lugar a un catalizador con condiciones más favorables para la reacción de reformado con vapor, por lo que fue el método utilizado en el resto de catalizadores preparados.

i) Impregnación por humedad incipiente

El método de impregnación por humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte y que contenga la concentración requerida de agente promotor. Por efecto de las fuerzas capilares, la solución impregnante penetra en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve periodo de tiempo [5]. El primer catalizador preparado por este método fue nuevamente uno compuesto por Ni como fase activa y γ–Al_2O_3 de soporte, sin ser modificado por lantano (Ni HI MW).

Nuevamente, el precursor utilizado fue $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, y teniendo en cuenta el elevado porcentaje que se deseaba alcanzar de NiO (16 %) se decidió llevar a cabo la impregnación en dos etapas, con un secado parcial intermedio. Se fue añadiendo gota a gota, ayudado de una micropipeta de 100–1000 μL, la disolución de precursor cuidadosamente, procurando una distribución lo más uniforme posible sobre la superficie del soporte. Una vez añadida la mitad de la disolución se introdujo el catalizador en el horno microondas aplicando 100 W de potencia durante 10 min. Seguidamente se añadió la segunda mitad de disolución y cuando se alcanzó el volumen total se procedió al secado total del catalizador sometiéndolo a radiación microondas con una potencia de 100 W durante 30 min [4, 5].

Una vez seco se procedió a la eliminación de los grupos nitrato de los precursores mediante calcinación, en las condiciones indicadas con anterioridad, y se determinó la cantidad impregnada de óxido por diferencia de pesada. En el caso de impregnación por humedad incipiente la cantidad que se logró impregnar de NiO fue más cercana a la deseada rondando todas las muestras el 16 % en peso.

Este método fue el elegido para preparar catalizadores en los que se incorporó lantano como modificador del soporte. En este caso se procedió mediante la impregnación sucesiva de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. La impregnación del nitrato de lantano se llevó a cabo del mismo modo que para el nitrato de níquel, con la salvedad de que el porcentaje de La_2O_3 a impregnar debía ser de 5 %. Una vez impregnado y secado el catalizador se sometió a la etapa de calcinación para conseguir el óxido de lantano deseado (650 ^oC, 6 h, 5 $^oC \cdot min^{-1}$ de velocidad calentamiento).

El catalizador calcinado se sometió a una segunda etapa de impregnación por humedad incipiente, en este caso de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, tal como se describe para el catalizador Ni HI MW y, una vez seco, se procedió a su calcinación (500 ^oC, 4 h, 5 $^oC \cdot min^{-1}$ de velocidad calentamiento). Logrando el catalizador denominado como Ni/La HI MW.

Por diferencia de pesada se determinó, para todas las muestras preparadas de Ni/La HI MW el porcentaje de La_2O_3 y NiO añadidos, obteniéndose porcentajes de 5.0 ± 0.2 % y 16.5 ± 0.3 %, respectivamente.

Desarrollo de un experimento

Previamente a los ensayos catalíticos, se procedía a la activación del catalizador, por reducción del níquel a la fase activa Ni^0. Para ello, en función del experimento realizado, se situaba en la cestilla del reactor superior, del inferior, o de ambos, una cantidad determinada del catalizador, diluida 9 veces en peso con SiC, soportados sobre una capa de lana de cuarzo [3, 8]. La dilución del catalizador en partículas de inerte ayuda a evitar el gradiente de temperaturas que se produciría por la endotermicidad de la reacción [10-12]. Además se incorporaban a la cestilla otra capa de lana de cuarzo y bolas de α–Al_2O_3 hasta rellenar completamente la cestilla. Una vez preparada la cestilla se alimentaba una corriente H_2–N_2 al 50 % vol., calentando el reactor mediante una rampa de 10 $^oC \cdot min^{-1}$ hasta 700 ^oC, a cuya temperatura se mantenía durante 2 h. Posteriormente se hacía pasar una corriente de N_2 para conseguir un medio de

reacción inerte y eliminar los restos de H_2 que pudieran falsear los resultados y se programaban los hornos para que alcanzasen la temperatura de reacción.

En estas condiciones se preparaba la disolución glicerina/agua, se ajustaba el caudal de N_2 y cuando la temperatura era la adecuada se comenzaba la reacción. Estas reacciones, en general, tenían una duración de 3 h, durante las cuales se iba midiendo la composición y caudal de los gases de salida. Al final de la reacción se procedía por el método descrito con anterioridad.

Por último, se llevó a cabo una reacción de reformado catalítico de glicerina en presencia de adsorbente de CO_2 (apartado 5, capítulo 7). Para este experimento se colocó en el primer reactor la cestilla cargada con Ni/La HI MW disuelto en SiC rodeado por dos capas de fibra de cuarzo y rellenando la cestilla hasta el total de su capacidad con α–Al_2O_3. Mientras que en la cestilla del segundo se colocó óxido de calcio también rodeado por arriba y por abajo por dos capas de fibra de cuarzo y terminada de rellenar con α–Al_2O_3. Antes del comienzo de la reacción se redujo el catalizador con el procedimiento ya descrito y se sometió el sistema a varios ciclos de reutilización de catalizador y adsorbente. Transcurrido cada uno de los ciclos, se dejó pasar durante una hora una corriente de H_2/N_2 al 50 %, a 700 ºC. Así se reduciría parte del níquel que pudiera haberse oxidado por el contacto con el vapor de agua y, a continuación, el reactor inferior, que contenía CaO, se calentaba a 900 ºC durante otra hora para que se liberase parte del CO_2 captado en el ciclo anterior. Siguiendo este procedimiento se mantuvo la reacción durante 5 ciclos.

2. INSTRUMENTACIÓN Y CONDICIONES ANALÍTICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS EN EL BIODIÉSEL

Tal como se establece en la norma EN 14214:2013 V2, y más concretamente en la norma UNE EN 14103, la determinación cuantitativa de los ésteres metílicos, tanto en las muestras tomadas durante la reacción como en el biodiésel final obtenido, se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama (FID). El cromatógrafo empleado fue un equipo VARIAN 3900, dotado de una columna capilar de propilenglicol (Zebron ZB–WAX PLUS, Phenomenex) y provisto de inyector automático. La longitud de la columna fue de 30 m, su diámetro interno 0.32 mm, el espesor de película 0.50 μm y la temperatura máxima 260 ºC.

Para el análisis de biodiésel procedente de grasas animales y aceite de colza se utilizó un mismo método, cuyas condiciones se muestran en la tabla 2.2. En cambio debido a la naturaleza del ricinoleato de metilo, para su análisis se tuvieron que cambiar las condiciones a las mostradas en la tabla 2.3.

Tabla 2.2. *Condiciones del análisis cromatográfico del biodiésel de grasas animales y aceite de colza*

Condiciones cromatográficas			
Programa de temperaturas			
Temperatura horno de columna:		Gas portador:	Helio
15 min	190 °C	Gas auxiliar:	Nitrógeno
1 min	100 °C·min^{-1}	Gas combustible:	Aire sintético
16 min	240 °C	Caudal en columna:	1.4 cm^3·min^{-1}
Temperatura inyector:	260 °C	Caudal aire:	300 cm^3·min^{-1}
Temperatura detector:	300 °C	Caudal hidrógeno:	30 cm^3·min^{-1}

Tabla 2.3. *Condiciones del análisis cromatográfico del biodiésel de aceite de ricino*

Condiciones cromatográficas			
Programa de temperaturas			
Temperatura horno de columna:		Gas portador:	Helio
40 min	210 °C	Gas auxiliar:	Nitrógeno
1 min	100 °C·min^{-1}	Gas combustible:	Aire sintético
12 min	235 °C	Caudal en columna:	1.4 cm^3·min^{-1}
Temperatura inyector:	260 °C	Caudal aire:	300 cm^3·min^{-1}
Temperatura detector:	300 °C	Caudal hidrógeno:	30 cm^3·min^{-1}

Para la inyección de la muestra se establecieron unos valores de "Split Ratio" que se mantuvieron constantes para todos los análisis de biodiésel (tabla 2.4).

Tabla 2.4. *Split Ratio a lo largo del tiempo de análisis*

Tiempo	Split Ratio
Inicial	10
0 – 1 min	100
1 – 2.5 min	60
2.5 – ... min	10

La preparación de la muestra antes de su inyección en el cromatógrafo consistió en añadir, en un vial de cromatografía, 0.0250 ± 0.0001 g de la muestra a analizar y 1 mL de disolución de patrón interno, anotando el peso exacto añadido. La mezcla se homogeneizaba mediante agitación y se colocaba el vial en la bandeja de muestras del cromatógrafo para su inyección. En todos los casos el volumen de inyección fue de 1 μL.

La disolución de patrón interno varió según el tipo de biodiésel. En el caso del biodiésel procedente de aceite de colza, se trataba de una disolución de heptadecanoato de metilo en heptano a 0.5 % en peso, como establece la norma UNE EN 14103, específica para el biodiésel, y se ha hecho en trabajos anteriores [13]. En cambio, las grasas animales suelen presentar cierto contenido de este éster, por lo que se utilizó nonadecanoato de metilo en heptano (0.5 % en peso) como patrón interno. Por último, la disolución utilizada para el análisis del biodiésel de aceite de ricino estaba compuesta por heptadecanoato de metilo (0.05 % en peso) y erucato de metilo (0.5 % en peso) en acetato de etilo, siendo el erucato el patrón utilizado para la determinación del ricinoleato de metilo y el heptadecanoato para el resto de ésteres. Como disolvente se utilizó el acetato de etilo por ser un compuesto más polar que heptano, que favorecía la disolución del biodiésel de ricino.

El calibrado del cromatógrafo se realizó mediante la técnica del patrón interno (PI), basado en la medición de la señal de patrón y analito/s correspondiente a muestras de distinta composición pero de contenidos en peso perfectamente conocidos. De acuerdo con este método, para cada muestra inyectada debe cumplirse la expresión 2.2, correspondiente a la ecuación de una recta de pendiente g_i y ordenada nula:

$$\frac{m_i}{m_{PI}} = g_i \frac{A_i}{A_{PI}} \tag{2.2}$$

siendo:

m_i el peso de cada éster metílico i, en g
m_{PI} el peso añadido del patrón interno, en g
A_i la señal (área) de cada éster metílico i
A_{PI} la señal (área) del patrón interno
g_i la pendiente de la recta que relaciona el cociente de masas con el cociente de señales (áreas), para cada éster i con respecto al patrón interno.

En el anexo A se muestra uno de los últimos calibrados realizados. Conocido el valor de la pendiente g_i para cada éster metílico, la concentración del PI y las señales de analito y PI para una muestra dada, puede determinarse la concentración de cada uno de los ésteres mediante la expresión 2.3.

$$m_i/m = g_i \frac{A_i}{A_{PI}} \cdot \frac{m_{PI}}{m} \qquad (2.3)$$

Donde:

m_i/m es el contenido en peso de cada uno de los i ésteres metílicos
m es el peso de la muestra analizada, en g

Para determinar el porcentaje total de ésteres metílicos en la muestra puede emplearse la expresión 2.4, calculando previamente la relación m_i/m mediante la ecuación 2.3.

$$\%\, m/m = \sum m_i/m \cdot 100 \qquad (2.4)$$

Donde:

%m/m es el porcentaje total de ésteres metílicos de la muestra de biodiésel analizada

Los productos y patrones de ésteres metílicos utilizados en el calibrado y análisis cromatográfico fueron los siguientes:

- Heptano, mezcla de alcanos PRS, en botella de 2.5 L, distribuido por Panreac.
- Acetato de etilo PAI–ACS, en botella de 1 L, distribuido por Panreac.
- Heptadecanoato de metilo (C17, PI), en bote de 5 g, distribuido por Fluka.
- Nonadecanoato de metilo (C19, PI), en bote de 5 g, distribuido por Fluka.
- Erucato de metilo (C22:1, PI), en bote de 1 mL, distribuido por Fluka.
- Miristato de metilo (C14:0), en bote de 5 g, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Palmitato de metilo (C16:0), en bote de 5 g, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Palmitoleato de metilo (C16:1), en bote de 500 mg, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Estearato de metilo (C18:0), en bote de 5 g, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Oleato de metilo (C18:1), en bote de 10 g, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Linoleato de metilo (C18:2), en bote de 5 g, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Linolenato de metilo (C18:3), en bote de 1 g, distribuido por Sigma–Aldrich.
- Ricinoleato de metilo (C18:1–OH), en bote de 5 g, distribuido por Sigma–Aldrich.

Además, en el análisis cromatográfico se emplearon los gases que se detallan a continuación:

- Helio 5.0 empleado como gas portador. Impurezas $O_2 \leq 2$ ppm/v, $N_2 \leq 3$ ppm/v, $H_2O \leq 3$ ppm/v y $C_nH_m \leq 0.2$ ppm/v.
- Nitrógeno 5.0 empleado como gas auxiliar. Impurezas $O_2 \leq 3$ ppm/v, $H_2O \leq 5$ ppm/v y $C_nH_m \leq 0.2$ ppm/v.
- Hidrógeno 5.0 empleado como gas combustible. Impurezas $O_2 \leq 2$ ppm/v, $N_2 \leq 3$ ppm/v, $H_2O \leq 5$ ppm/v y $C_nH_m \leq 0.5$ ppm/v.
- Aire sintético de laboratorio, mezcla: 21 % O_2, 79 % N_2, empleado como gas comburente. Impurezas $C_nH_m \leq 5$ ppm/v.

3. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ACEITES, GRASAS ANIMALES Y BIODIÉSEL

A continuación se recogen las técnicas empleadas en la caracterización de los aceites y las grasas animales, así como del biodiésel obtenido.

3.1. Perfil de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas

Para la determinación de los ácidos grasos del aceite de ricino y colza y de las grasas animales se utiliza el método cromatográfico descrito en la norma ISO 15304:2002(E), que se basa en la transformación de los ácidos grasos en sus ésteres metílicos correspondientes, mediante el siguiente procedimiento:

1. Se pesan 0.2500 ± 0.0001 g de muestra de aceite en un tubo de vidrio con tapa de rosca.
2. Se añaden 0.500 mL de hidróxido potásico en metanol 2 M.
3. Se añaden 5.0 mL de éter de petróleo.
4. Se agita el contenido del tubo durante 2 min en un vortex y se deja reposar durante 1 h.
5. Se transvasa el contenido del tubo a un vial de cromatografía y se procede a su inyección.

En el caso de las grasas animales, previamente se sometieron a una etapa de esterificación con catalizador ácido, de forma que se siguieron los pasos 1–5 con las grasas esterificadas.

Una vez que se tienen los ésteres metílicos, se procede del modo descrito en el apartado anterior, solamente aumentando el tiempo de análisis a la temperatura inicial hasta 60 min. De este modo, la fracción de masa relativa de cada ácido graso en el aceite o grasa viene dada por la expresión:

$$m_i/m = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \cdot 100 \qquad (2.5)$$

donde:

m_i/m es la fracción másica de cada ácido graso, en %m/m
A_i es el área del éster metílico i
$\sum A_i$ es la suma de las áreas de todos los ésteres metílicos

Además de los gases empleados en el análisis cromatográfico, detallados en el apartado anterior, las sustancias empleadas para la determinación del perfil de ácidos grasos fueron las siguientes:

- Éter de petróleo 40–60 ºC PRS, en botella de 1L, suministrado por Panreac.
- Hidróxido de potasio de 85 % de pureza en lentejas, bote de 1000 g, suministrado por Panreac.
- Metanol de 99.6 % de pureza, en garrafa de 25 L, suministrado por Panreac.

3.2. Densidad

La densidad tanto de las materias primas como del biodiésel se determina según la norma UNE–EN ISO 3675, utilizando densímetros PROTON (figura 2.6). El procedimiento a seguir es el siguiente.

1. Se vierte un poco de muestra en una probeta de vidrio de 100 o 250 mL, dejando que resbale por las paredes.
2. Se elige un densímetro (0.900–1.000, 20 ºC, para los aceites y el biodiésel de ricino y 0.800–0.900 para el resto de muestras de biodiésel).
3. Se carga la probeta con un volumen de muestra suficiente para la inmersión del densímetro.

4. Se deja caer el densímetro sobre la superficie del líquido dando una rotación con los dedos de forma que caiga girando.
5. Cuando el densímetro se para, se mide en su escala el valor de la densidad, siempre que no haya quedado adherido a la pared de la probeta.
6. Para cada muestra se realizan tres mediciones y se toma el valor medio.

Figura 2.6. *Densímetro PROTON*

Empleando la correlación del apéndice C de la norma EN 14214, a partir de la densidad determinada a la temperatura ambiente T, se calcula la densidad a 15 °C (valor normalizado) mediante la expresión 2.6, válida para temperaturas de ensayo entre 20 y 40 °C.

$$\rho_{15} = \rho_T + 0.723 \cdot (T - 15) \qquad (2.6)$$

siendo:

ρ_{15} la densidad a 15 °C, en $kg \cdot m^{-3}$
ρ_T la densidad a una temperatura T (°C), en $kg \cdot m^{-3}$
T la temperatura a la que se ha llevado a cabo el análisis, en °C

3.3. Viscosidad

3.3.1. Viscosidad de los aceites y las grasas animales

Para la determinación de la viscosidad de los aceites vegetales y las grasas se emplea un viscosímetro digital Brookfield modelo LVTD (figura 2.7). El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se colocan 10 mL de grasas o aceite en la cubeta del viscosímetro.
2. Se coloca la cubeta en el viscosímetro y se termostatiza a 40 ºC mediante un baño termostático acoplado al viscosímetro.
3. Transcurrido un tiempo prudencial para alcanzar la temperatura deseada se selecciona la velocidad de giro en función de la viscosidad esperada, en este caso se ha utilizado una velocidad de 30 rpm, se enciende el aparato y se ajusta el cero.
4. Se comienza la medida poniendo en funcionamiento el giro del rotor.
5. Cuando el valor del display se mantiene, se anota dicho valor y se multiplica por el factor de corrección que le corresponda según la velocidad angular. En la tabla 2.5 se indican los factores de corrección. El valor obtenido corresponde con la viscosidad dinámica en cP.

Figura 2.7. *Viscosímetro de rotación Brookfield*

Para poder comparar los resultados de viscosidad con los del biodiésel se pasan los datos de viscosidad dinámica a cinemática utilizando la densidad a la temperatura de medida de la viscosidad, 40 ºC, según la expresión 2.7:

$$\upsilon_{40^{o}C} = \frac{\mu_{40^{o}C}}{\rho_{40^{o}C}} \qquad (2.7)$$

donde:

$\upsilon_{40^{o}C}$ es la viscosidad cinemática a 40 ºC, en cSt

$\mu_{40^{o}C}$ es la viscosidad dinámica a 40 ºC, en cP

$\rho_{40^{o}C}$ es la densidad de la muestra a 40 ºC, en $g \cdot mL^{-1}$

Tabla 2.5. Factores de corrección del viscosímetro Brookfield

Velocidad angular, rpm	Factor
60	5
30	10
12	25
6	50
3	100
1.5	200
0.6	500

3.3.2. Viscosidad del biodiésel

La determinación de la viscosidad del biodiésel se lleva a cabo en un viscosímetro Canon–Fenske (figura 2.8), de acuerdo a la norma UNE–EN ISO 3104. En este dispositivo se determina la viscosidad cinemática del biodiesel midiendo el tiempo que tarda en pasar un volumen fijo de combustible a través de un orificio pequeño o de un capilar. La viscosidad cinemática es directamente proporcional al tiempo que tarda en caer el fluido:

$$\upsilon_{40^{o}C} = K_{40^{o}C} \cdot t \qquad (2.8)$$

donde:

$\upsilon_{40^{o}C}$ es la viscosidad cinemática a 40 °C, en cSt
t es el tiempo, en segundos
$K_{40^{o}C}$ es la constante del viscosímetro a 40 °C

El procedimiento es el siguiente:

1. Se llena del viscosímetro con biodiesel; para ello, se invierte el instrumento y se lleva a cabo una succión sobre la rama más gruesa, sumergiendo la rama más estrecha en el biodiesel. El volumen de líquido en el viscosímetro debe llenar todo el tubo capilar.
2. Una vez lleno se lleva a su posición normal vertical, la línea de referencia de la figura 2.8 debe estar totalmente vertical.
3. Se coloca el viscosímetro dentro de un baño de agua a temperatura constante de 40 °C, manteniéndolo hasta que el biodiesel alcance dicha temperatura.

4. Se aplica succión sobre la rama más estrecha para lograr que el biodiesel sobrepase el enrase 1. Una vez sobrepasado dicho enrase, se deja de aplicar succión y cuando el fluido se enrase de nuevo con la marca 1, en su caída, se pone en marcha el cronómetro.
5. Se para el cronómetro cuando el nivel de biodiesel se enrase con la marca 2. El tiempo medido es el utilizado para el cálculo de la viscosidad.
6. Para cada muestra se realizan tres determinaciones y se toma el valor medio.

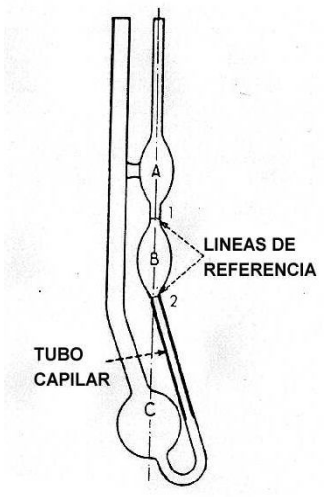


Figura 2.8. *Viscosímetro Canon–Fenske*

3.4. Humedad

La humedad de las muestras se determina mediante el método Karl Fischer, de acuerdo con la norma UNE–EN ISO 12937, que se basa en la reacción de reducción Bunsen, de yodo por SO_2 en presencia de agua. Esta reacción fue modificada por Karl Fisher para su empleo en la determinación de agua en un medio no acuoso gracias a la inclusión de metanol y piridina como disolventes de I_2 y SO_2:

$$2H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$$

$$C_5H_5N \cdot I_2 + C_5H_5N \cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3$$

$$C_5H_5N \cdot SO_3 + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)SO_4 \cdot CH_3$$

La determinación de la humedad se lleva a cabo mediante el valorador volumétrico Karl Fisher de la marca METROHM (figura 2.9). Se realiza una valoración automática utilizando

como técnica de análisis la conductimetría y obteniéndose la humedad como % en peso, es decir, gramos de agua por cada cien gramos de muestra.

Figura 2.9. *Valorador volumétrico Karl Fisher*

Los reactivos empleados en el análisis de humedad se detallan a continuación:

- Metanol según Karl Fisher RG (contenido en agua < 0.01 %), en botella de 1 L, suministrado por Panreac.
- HIDRANAL®–Composite 5 (reactivo de un componente para la valoración volumétrica Karl Fischer), en botella de 1 L, suministrado por Fluka.

3.5. Índice de acidez y número de acidez

Las grasas o aceites presentan de forma natural acidez libre, es decir, ácidos grasos no combinados, debido a la hidrólisis de alguno de los triglicéridos. Esta acidez se mide con el índice de acidez, que se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para neutralizar los ácidos libres contenidos en 1 g de muestra. El método consiste en la disolución de la muestra en una mezcla de disolventes y la valoración de los ácidos grasos libres mediante una solución etanólica de hidróxido de potasio.

El procedimiento para la determinación del índice de acidez es el siguiente:

1. Se añaden 25 mL de etanol de 96º en un vaso de precipitado de 250 cm^3.
2. Se añaden 25 mL de éter dietílico y 2 ó 3 gotas de fenolftaleína.
3. Se valora con KOH 0.1 N comercial.
4. Con una precisión de ± 0.01 g se pesan entre 5 y 10 g de muestra y se añaden a la mezcla anterior.

5. Se valora con KOH 0.1 N comercial.

Se realizan dos experimentos uno con una masa de biodiesel con peso próximo a 4 g y otro con peso próximo a 8 g. El índice de acidez será la media de los dos valores obtenidos y el cálculo se realiza con la expresión:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V_{KOH} \cdot N_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m} \tag{2.9}$$

siendo:

M_{KOH} el peso molecular del KOH
N_{KOH} la normalidad de la disolución de KOH utilizada para valorar (0.1 N)
m la masa de biodiesel, en g
V_{KOH} el volumen de disolución de KOH gastado en la valoración de la muestra, en mL

Por su parte, el número de acidez se define como el tanto por ciento en masa de ácidos libres expresados como ácido oleico y se determina a partir del índice de acidez según la siguiente expresión:

$$\text{Número de Acidez} = IA \cdot \frac{M_{Ac.Oléico}}{M_{KOH}} \cdot \frac{100}{1000} = \frac{IA}{1.986} \tag{2.10}$$

donde:

IA es el índice de acidez de la muestra, en $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$
$M_{Ác.\ Oleico}$ y M_{KOH} son los pesos moleculares del ácido oleico y el KOH, respectivamente

Las sustancias empleadas para la determinación del índice de acidez son las siguientes:

- Etanol de 96º v/v PRS, de pureza 96.0–96.6 %, en garrafa de 5 L, suministrado por Panreac.
- Éter dietílico estabilizado con ~6 ppm de BHT (Reag. Ph. Eur.) PA–ACS–ISO de 99.7 % de pureza, en botella de 5 L, suministrado por Panreac.
- Fenolftaleína (USP, BP) PRS de pureza 98.0–100.0 % en bote de 100 g, suministrado por Panreac.
- Hidróxido de potasio (0.1 N) SV, en botella de 1 L, suministrado por Panreac.

3.6. Índice de yodo

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación (número de dobles enlaces) de los componentes (glicéridos) de grasas animales y aceites y se expresa como los gramos de yodo absorbido por 100 g de muestra.

El yodo por sí mismo no reacciona con los dobles enlaces. En su lugar se utilizan bromo o halogenados mixtos como ICl o IBr. El método recibe distintos nombres dependiendo del reactivo empleado. El método utilizado en el desarrollo de esta tesis doctoral ha sido el método de Hanus. En este método la muestra se hace reaccionar con monobromuro de yodo en exceso. La cantidad de monobromuro que no se adiciona a los dobles enlaces oxida una disolución de yoduro a yodo, y este se determina por valoración con una disolución de tiosulfato sódico. La reacción de adición se lleva a cabo en oscuridad para evitar que se produzcan reacciones laterales de radicales inducidos por la luz (y, con ello, un gasto aparente de halógeno mayor).

$$IBr + R^1 - CH = CH - R^2 \rightarrow R^1 - CHBr - CHI - R^2$$

$$IBr + KI \rightarrow KBr + I_2$$

Dado que el reactivo halogenante (reactivo de Hanus) es de concentración aproximada y variable, deberá hacerse siempre un ensayo en blanco (en ausencia de muestra) para calcular su equivalencia en yodo.

El procedimiento para la determinación del índice de yodo es el siguiente:

1. Se pesan de 0.25 a 0.30 g de muestra y se depositan en un matraz Erlenmeyer.
2. Se añaden 10 mL de CCl_4 y se agita la mezcla.
3. Se adicionan 25 mL de Reactivo de Hanus y se agita de nuevo.
4. Se tapa el matraz y se deja en la oscuridad durante 1 h.
5. Se añaden 20 mL de disolución acuosa de yoduro de potasio 0.1 $g \cdot mL^{-1}$ y, aproximadamente, 100 mL de agua destilada.
6. Se valora con tiosulfato de sodio 0.25 N en agua.
7. En las cercanías al punto final (lo cual se observa por el carácter autoindicador del yodo) se añaden 3–4 gotas de almidón como indicador.
8. Para la prueba en blanco se siguen todos los pasos anteriores excepto el primero.

La determinación del índice de yodo se realiza mediante la ecuación 2.14, para cuya deducción se utilizan las expresiones anteriores 2.11, 2.12 y 2.13.

$$n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}} = n_{IBr_o} - n_{INS} \qquad (2.11) \qquad\qquad n_{I_2\,b} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}\,b} = n_{IBr_o} - n_{INS\,b} \qquad (2.12)$$

$$n_{INS} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}\,b} - \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{1}{2}\left(V_b - V_m\right) C_{S_2O_3^{2-}} \qquad (2.13)$$

$$\text{Índice de yodo} = \frac{n_{INS} \cdot M_{I_2}}{m} 100 = \frac{M_{I_2} \frac{1}{2}\left(V_b - V_m\right) \cdot C_{S_2O_3^{2-}}}{m} \cdot \frac{100}{1000} \qquad (2.14)$$

donde:

V_b es el volumen de $Na_2S_2O_3$ gastado en la valoración del blanco, en mL
V_m es el volumen de $Na_2S_2O_3$ gastado en la valoración de la muestra, en mL
m es la masa de biodiesel, en g
M_{I_2} es la masa molecular de I_2
$C_{S_2O_3^{2-}}$ es la concentración molar de tiosulfato de sodio, en $mol \cdot L^{-1}$

Los reactivos utilizados en este procedimiento fueron:

- Tetracloruro de carbono PRS, 99.0 % pureza, en botella de 1 L, suministrado por Panreac.
- Reactivo Hanus 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ (0.2 N) RV, en botella de 1 L, suministrado por Panreac.
- Yoduro de potasio PRS, 99.0–100.0 % pureza, en bote de 1 kg, suministrado por Panreac.
- Tiosulfato de sodio 5–hidrato ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) purísimo–PRS, en bote de 1 kg, suministrado por Panreac.
- Almidón soluble para indicador en yodometría, en bote de 500 g, suministrado por Panreac.

3.7. Índice de saponificación

La saponificación de grasas y aceites consiste en la hidrólisis alcalina de los ácidos grasos presentes, que se separan de la molécula a la que están esterificados dando lugar a sales alcalinas (jabones) y alcohol (glicerol), según la reacción de saponificación mostrada en la figura 3.1 del capítulo 3.

De forma similar, la saponificación de los ésteres presentes en el biodiésel puede representarse de acuerdo con el esquema de reacción siguiente:

$$R^1 - COO - R^2 + KOH \rightarrow R^1 - COO - K + R^2OH$$

El índice de saponificación se expresa como el peso en miligramos de KOH necesario para saponificar 1 g de muestra, y el procedimiento a seguir para su determinación consiste en calentar una masa conocida de muestra en exceso de KOH hasta que la saponificación sea completa, de forma que se valora el exceso de KOH no reaccionado empleando ácido clorhídrico como agente titulante. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se pesan 2 g de muestra y se llevan a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. Se agregan 25 mL exactos de KOH 0.5 N, previamente titulado.
3. Se calienta el matraz durante 1 h adaptando un refrigerante por el cual circula agua.
4. Se retira de la fuente de calor y se agregan 4 o 5 gotas de fenolftaleína.
5. Se valora la solución todavía caliente con HCl 0.5 N.
6. Se repiten los pasos 2–5 con una muestra en blanco.

La expresión que permite calcular el índice de saponificación es la siguiente:

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{M_{KOH} \cdot N_{HCl} \cdot (V_b - V_m)}{m} \qquad (2.15)$$

siendo:

M_{KOH} el peso molecular del KOH
N_{HCl} la normalidad de la disolución de HCl
m la masa de biodiesel, en g
V_b el volumen de disolución de HCl gastado en la valoración del blanco, en mL
V_m el volumen de disolución de HCl gastado en la valoración de la muestra, en mL

Los reactivos necesarios fueron:

- Etanol de 96º v/v PRS, de pureza 96.0–96.6 %, en garrafa de 5 L, suministrado por Panreac.
- Hidróxido de potasio en lentejas para análisis, 85 % pureza, en bote de 1 kg, suministrado por Panreac.

- Ácido clorhídrico 37 % (RFE, BP, Ph. Eur.) PRS de pureza 36.5–39.0 %, suministrado por Panreac.

3.8. Índice de peróxidos

El índice de peróxidos mide el estado de oxidación inicial de un aceite o grasa y se expresa en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de muestra. Los peróxidos o hidroperóxidos son el resultado de la reacción de oxidación de las grasas y aceites con el oxígeno del aire. Para el análisis de este parámetro se utilizó un fotómetro medidor de peróxidos (HI 83730, HANNA, figura 2.10) basado en el método EC 2568/91. El procedimiento viene detallado en el manual del propio equipo y básicamente consiste en medir el cambio de color que se produce al hacer reaccionar 1 mL de muestra con el reactivo específico HI 83730, obteniéndose directamente del equipo el valor de peróxido en $meq_{O_2} \cdot kg^{-1}$.

Una precaución a tener en cuenta es que cuando la medida quede fuera del rango del equipo (25 $meq_{O_2} \cdot kg^{-1}$), se debe repetir la medida diluyendo la muestra.

Figura 2.10. *Fotómetro medidor de peróxidos HI 83730*

Los reactivos necesarios son suministrados por HANNA, como kit de reactivos HI 83730.

3.9. Peso molecular de aceites vegetales y grasas animales

Los pesos moleculares tanto de los aceites de ricino y colza como de las grasas animales se calcularon considerando que se componen fundamentalmente de triglicéridos y ácidos grasos libres. En base a ello, utilizando la ecuación 2.16 se obtiene una estimación de dicho peso molecular [14]:

$$M_{Ac} = \frac{1000}{\frac{IA}{M_{KOH}} + \frac{IS - IA}{3 \cdot M_{KOH}}} \tag{2.16}$$

donde:

M_{Ac} es el peso molecular del aceite o grasas, en $g \cdot mol^{-1}$
IA es el índice de acidez, en $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$
IS es el índice de saponificación, en $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$
M_{KOH} es el peso molecular del KOH, en $g \cdot mol^{-1}$

3.10. Contaminación total

Para la determinación de este parámetro se ha establecido la norma UNE–EN 12662 de determinación de la contaminación en destilados medios. La contaminación total mide la cantidad de material insoluble, en $mg \cdot kg^{-1}$, presente en el biodiésel. Para ello, se determina el residuo que queda al filtrar una determinada cantidad de muestra. El procedimiento a seguir se muestra a continuación:

1. Se toma una cantidad exacta de muestra entre 250 y 500 g; teniendo la precaución de homogeneizar primeramente todo el volumen de biodiésel, mediante agitación. Y se anota su peso.
2. Se coloca un filtro de nitrato de celulosa, de 0.8 μm, sobre un vidrio de reloj y se seca en la estufa durante unos 45 min a una temperatura de 110 °C. Transcurrido dicho tiempo, se coloca el filtro en el desecador otros 45 min.
3. Antes de utilizarlo, se pesa el vidrio de reloj con el filtro, con una aproximación de 0.1 mg.
4. Se coloca el filtro en el equipo de filtrado ayudándose de heptano para que no queden burbujas en la membrana.
5. Mientras tanto se calienta la muestra a 40 °C durante unos 30 min. Y, a continuación, se filtra en el equipo ya preparado a una presión comprendida entre 2–5 kPa. Antes de finalizar se lava el vaso de la muestra con heptano para arrastrar, en la medida de lo posible, todos los contaminantes.
6. Acabado el filtrado se lava con heptano la cara interior del embudo de filtrado y el filtro de membrana. Inicialmente se seca por aspiración, luego se retira del equipo y se coloca sobre el vidrio de reloj utilizado anteriormente y se coloca en la estufa durante 45 min a 110 °C

para su secado total. Después de la estufa se deja enfriar en el desecador otros 45 min y se pesa el vidrio de reloj con el filtro, con aproximación de 0.1 mg.

Para muestras con una viscosidad cinemática superior a 5 $mm^2 \cdot s^{-1}$ a 40 °C, como es el biodiésel de aceite de ricino, se debe diluir la muestra en heptano hasta obtener una viscosidad cinemática inferior al límite marcado y proceder con los pasos 1–6.

El cálculo de la contaminación del biodiésel se lleva a cabo utilizando la expresión 2.17:

$$\text{Contaminación}_{\text{Biodiésel}} = \frac{1000\left(m_2 - m_1\right)}{m} \qquad (2.17)$$

donde:

m_1 es la masa inicial del filtro de membrana y el vidrio de reloj, en mg
m_2 es la masa del filtro de membrana con el residuo y el vidrio de reloj, en mg
m es la masa de la muestra, en g

3.11. Estabilidad a la oxidación

El parámetro de estabilidad a la oxidación del biodiésel se define con el objetivo de determinar la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible durante su almacenamiento. El método a utilizar se describe en la norma UNE–EN 14112 y la norma ISO 6886. El análisis se basa en someter la muestra a un ensayo a 110 °C, haciendo pasar una corriente de aire a su través y midiendo la formación de productos de oxidación mediante conductividad eléctrica, al disolverse en agua destilada. El esquema del equipo utilizado se muestra en la figura 2.11 y el procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se enciende el baño calefactor para que alcance 110 °C.
2. Se agregan 50 mL de agua destilada en el vial de medida y, seguidamente, se pone la tapadera del vial con la entrada y salida de gases, además del electrodo de medida de conductividad.
3. Una vez que el baño se encuentra a 110 °C, se añaden 3.00 ± 0.01 g de muestra en el vial de reacción y se coloca en el baño, a la vez que se activa el flujo de aire a 10 $L \cdot h^{-1}$ para que comience a burbujear.

4. Los vapores liberados durante el proceso de oxidación junto con el aire pasan al vial de medida que contiene el agua destilada y su presencia queda reflejada por el valor de conductividad recogido por el electrodo.
5. Durante el análisis se registran los valores de conductividad cada 20 s, finalizando la medida cuando se alcanzan 200 μS.

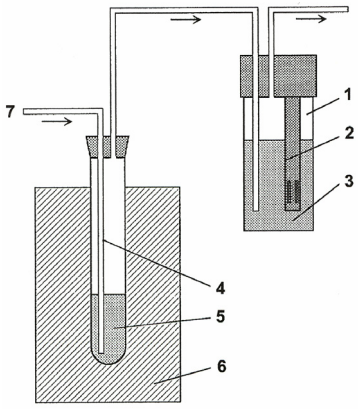


Figura 2.11. *Esquema del sistema de determinación de la estabilidad a la oxidación. 1: vial de medida, 2: electrodo, 3: disolución de medida, 4: vial de reacción, 5: muestra, 6: bloque calefactor, 7: entrada de aire*

Para la determinación de la estabilidad a la oxidación se grafican los valores de conductividad obtenidos que mostrarán dos tramos diferenciados con tendencia lineal. Durante los primeros tiempos se describe una recta de un valor de pendiente bajo y, al final, una línea recta con elevada pendiente. Se traza la tangente a los datos durante ambos periodos y el tiempo al que se cortan ambas tangentes representa la estabilidad a la oxidación, también conocido como tiempo de inducción.

3.12. Puntos de inflamación y combustión

El punto de inflamación es la temperatura a la que una llama provoca la inflamación de los vapores emitidos por encima de la superficie de un combustible. El punto de combustión es la temperatura a la que una llama provoca la inflamación de un combustible, permaneciendo visible la inflamación durante, al menos, cinco segundos. Para la determinación de estas propiedades se emplea el Método Cleveland en vaso abierto, que aparece en la norma UNE-EN ISO 2592 y que consta de los siguientes pasos:

1. Se llevan 74 mL de biodiesel al vaso abierto, hasta cubrir el enrase del vaso.
2. Se enciende el mechero adosado.

3. Se conecta la calefacción. La velocidad de calentamiento varía en función de la cercanía a la temperatura esperada de inflamación (entre 120 y 170 ºC).
   - 15 ºC·min^{-1} hasta temperaturas inferiores en 30 ºC al punto de inflamación esperado.
   - 5 ºC·min^{-1} hasta el final.
4. A intervalos de temperaturas de 2 ºC se realiza un barrido con la llama del mechero por la superficie del combustible. Es muy importante la ausencia de corrientes de aire.
5. El punto de inflamación se corresponde con la temperatura a la cual, al pasar la llama del mechero sobre la muestra, arde la superficie de la misma de forma instantánea. Se anota esta temperatura como el punto de inflamación y se continúan los barridos con la llama a intervalos crecientes de temperatura de 2 ºC.
6. El punto de combustión se corresponde con la temperatura a la cual, al pasar la llama del mechero sobre la muestra, la superficie de esta arde de forma permanente. Se anota esta temperatura como el punto de combustión y se corta la combustión por asfixia.

3.13. Punto de obstrucción de filtro en frío

El punto de obstrucción de filtro en frío (POFF) se define como la temperatura más baja a la cual un volumen determinado de combustible deja de superar (obtura), en un tiempo definido, un filtro normalizado. La instalación experimental a emplear es la que se describe en la norma EN 116 y se esquematiza en la Figura 2.12. Cabe señalar que para llevar a cabo el ensayo, el equipo detallado está inmerso en un baño de refrigeración con capacidad de mantener una temperatura de –34 ± 0.5 ºC.

El procedimiento experimental seguido consta de las siguientes etapas:

1. Se ajusta la temperatura del baño termostático a unos 5 ºC por encima del punto de turbidez de la muestra. Si se desconoce este dato, se comenzará a temperatura ambiente.
2. Se coloca el anillo aislante en el fondo de la camisa situada en el interior de un baño refrigerado.
3. Se enrasa el tubo de ensayo con la muestra de biodiesel (45 mL).
4. Se tapa el tubo con el tapón, el cual lleva pipeta, unidad de filtrado y termómetro de baja escala incorporados. El termómetro debe quedar en el seno de la muestra sin contactar con las paredes.
5. Se introduce el conjunto en la camisa sobre el anillo aislante.
6. Se conecta la pipeta a un sistema de vacío definido por la norma EN 116.

7. En el momento en el que la muestra alcanza la temperatura del baño, se conectan al mismo tiempo el cronómetro y la bomba del sistema de vacío, la cual ejerce una caída de presión de 200 mm de agua y provoca la aspiración de la muestra a través del filtro. Cuando el líquido llega al enrase superior de la pipeta (figura 2.12), se detienen el cronómetro y el vacío (desconexión de la bomba del sistema de vacío).

   Si el tiempo necesario para alcanzar el enrase excede 60 segundos, se debe volver a comenzar el ensayo sobre una nueva muestra del mismo biodiésel, seleccionando en el paso 1 una temperatura más elevada (al menos 5 ºC por encima de la ensayada inicialmente).
8. Si el tiempo requerido por la muestra para llegar al enrase es menor de 60 segundos, se ajusta la temperatura del baño de refrigeración a un valor de –34±0.5 ºC, con la misma muestra. Cuando la temperatura de la muestra haya descendido 1 ºC se repite el paso 7.
9. Se repiten los pasos 7–8 cada vez que la temperatura de la muestra de ensayo descienda 1 ºC hasta que la pipeta no se llene hasta la marca de aforo al cabo de 60 segundos y se anota dicha temperatura como el POFF.

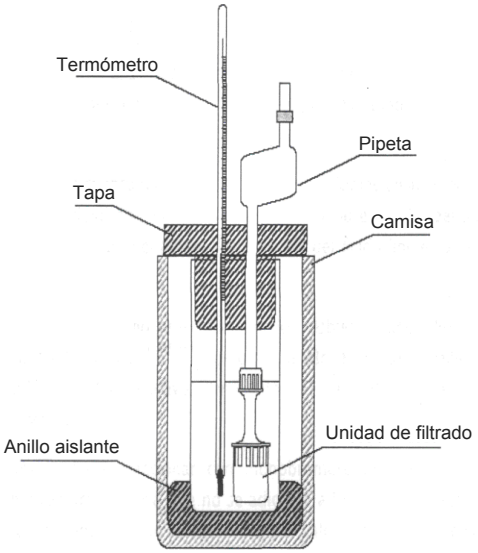


Figura 2.12. *Instalación experimental obstrucción de filtro en frío*

4. INSTRUMENTACIÓN Y CONDICIONES ANALÍTICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS GASEOSOS DEL REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA

La fase gas recogida en cada experimento según el procedimiento descrito, se analizó mediante cromatografía de gases. El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases VARIAN

3900 provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y una válvula de muestreo con un *loop* de 500 μL de capacidad para la inyección de las muestras. Se empleó una columna Carboxen 1000 (tamiz 60–80) de acero inoxidable, de 1/8" de diámetro interno y 4.5 m de longitud, con 225 °C de temperatura máxima de análisis. Las condiciones del método cromatográfico empleado se detallan en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. *Condiciones del análisis cromatográfico de los gases generados en el reformado de la glicerina*

Condiciones cromatográficas			
Presión en cabeza de columna		**Horno de columna**	
Tiempo	Presión	Tiempo	Temperatura
7.5 min	20	7.5 min	100 °C
1 min	25 psi·min^{-1}	1 min	35 °C·min^{-1}
2.5 min	42 psi	2.8 min	118 °C
0.5 min	25 psi·min^{-1}	0.5 min	35 °C·min^{-1}
20 min	50 psi	3.0 min	130 °C
		2.5 min	35 °C·min^{-1}
		9.5 min	200 °C
Temperatura Inyector:	200 °C	Gas impulsión válvula:	Aire sintético
Temperatura Detector:	220 °C	Gas portador:	Argón
Temperatura Filamento:	350 °C	Make up: 1 mL·min^{-1}	Ref/Make up: 30 mL·min^{-1}

Los gases analizados fueron hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4) y etano (C_2H_6), en el anexo B se muestra un cromatograma genérico obtenido. Previamente al análisis, se procede al calibrado cromatográfico de cada gas, mediante la inyección de mezclas de diferentes concentraciones de gases. Se dispone de dos mezclas comerciales de gases con diferente composición y el calibrado de H_2 se completó con el análisis del gas puro. Por otro lado, el N_2 se calibra mediante mezclas con H_2, una vez que se conoce la recta de calibrado de este segundo. En el anexo B también se recoge uno de los últimos calibrados realizados.

La composición del gas analizado se calcula mediante las ecuaciones 2.18 y 2.19.

$$n_i = g_i \cdot A_i \tag{2.18}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} \tag{2.19}$$

siendo:

n_i el número de moles, en condiciones normales, del gas *i* en una inyección del cromatógrafo

g_i la pendiente de la recta de calibración para el gas *i*

A_i la señal del gas *i*, en forma de área

x_i la fracción molar del gas *i*

n_t el número de moles totales, en condiciones normales de presión y temperatura, en cada inyección del cromatógrafo (500 μL, 298 K, 1 atm).

4.1. Determinación de parámetros

El análisis de los resultados del reformado de glicerina, en sus diferentes procedimientos, se ha facilitado mediante la definición de una serie de parámetros que se muestran a continuación:

- Relación vapor/carbono (S/C) de la disolución glicerina/agua: esta relación se expresa como moles de agua del caudal alimento por mol de carbono del caudal de alimento:

$$S/C = \frac{\text{moles } H_2O \text{ alimentada}}{\text{moles C de glicerina alimentada}} = \frac{\dfrac{100 - x_{C_3H_8O_3}}{18}}{\dfrac{x_{C_3H_8O_3} \cdot 3}{92}} \qquad (2.20)$$

  donde:

  x_{C3H8O3} representa el porcentaje en peso de glicerina en el caudal alimentado glicerina/agua

- Relación N_2/glic.: se trata de la relación molar entre los moles de N_2 alimentado como gas de arrastre, expresado en condiciones normales de presión y temperatura, por mol de glicerina alimentada:

$$N_2/\text{glic.} = \frac{\text{moles } N_2 \text{ alimentado}}{\text{moles de glicerina alimentada}} = \frac{\dfrac{Q_{N2} \cdot 1}{0.082 \cdot 298}}{\dfrac{x_{C_3H_8O_3}}{92}} \qquad (2.21)$$

  donde:

  Q_{N2} representa el caudal volumétrico de N_2 que se alimenta al sistema

  x_{C3H8O3} representa el porcentaje en peso de glicerina en el caudal alimentado glicerina/agua

- Porcentaje de átomos de carbono convertidos a fase gaseosa (% C): se expresa como el número de átomos de carbono que salen del sistema en forma de gas por átomo de carbono que entra al sistema:

$$\%C = \frac{C_{\text{salida gases}}}{C_{\text{entrada}}} \cdot 100 = \frac{F_{CO} + F_{CH_4} + F_{CO_2} + 2 \cdot F_{C_2H_4} + 2 \cdot F_{C_2H_6}}{\dfrac{\overline{M}_{\text{alimento}} \cdot x_{C_3H_8O_3} \cdot 3}{92}} \cdot 100 \qquad (2.22)$$

donde:

F_i es el caudal molar de cada una de las especies en la corriente gaseosa de salida

$\overline{M}_{\text{alimento}}$ es el caudal másico de la mezcla glicerina/agua alimentada al reactor

- Relación molar H_2/glic.: se trata de la relación molar entre el hidrógeno producido durante el experimento y la glicerina alimentada:

$$H_2/\text{glic.} = \frac{F_{H_2}}{\dfrac{\overline{M}_{\text{alimento}} \cdot x_{C_3H_8O_3}}{92}} \qquad (2.23)$$

Además de los parámetros anteriores, para cada mezcla de gases obtenida se calcula su poder calorífico, sabiendo que el poder calorífico de un combustible es la cantidad de calor desprendida en la combustión completa de una unidad de combustible. El poder calorífico superior (PCS) se puede calcular de forma analítica a partir de la composición del mismo. En el caso de los gases, su poder calorífico se deduce con suficiente precisión y exactitud a partir de su composición porcentual en volumen debido a que suelen ser mezclas de componentes sencillos.

Los componentes combustibles del gas obtenido en esta experimentación son H_2, CO, CH_4, C_2H_4 y C_2H_6. Las reacciones que tienen lugar al quemar dichos componentes vienen dadas por las ecuaciones 2.24 a 2.28, en las que también se especifican los correspondientes calores de combustión [15].

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(l)} + 0{,}28584\ \text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (2.24)$$

$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 0{,}28299\ \text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (2.25)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(l)} + 0{,}89035\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (2.26)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O_{(l)} + 1{,}4110\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (2.27)$$

$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2} O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(l)} + 1{,}5599\ \text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (2.28)$$

De acuerdo con el anterior conjunto de ecuaciones, el PCS del combustible vendrá dado por la ecuación 2.29:

$$PCS = 0{,}28584 \cdot n_{H_2} + 0{,}28299 \cdot n_{CO} + 0{,}89035 \cdot n_{CH_4} + 1{,}4110 \cdot n_{C_2H_4} + 1{,}5599 \cdot n_{C_2H_6} \quad (2.29)$$

donde n_{H2}, n_{CO}, n_{CH4}, n_{C2H4} y n_{C2H6} representan, respectivamente, los moles de H_2, CO, CH_4, C_2H_4 y C_2H_6 que han sido generados por minuto o que han sido generados en el reformado de un kilogramo de glicerina, diferenciándose así entre el PCS expresado como $MJ \cdot min^{-1}$ y el expresado como $MJ \cdot kg_{glic.}^{-1}$

5. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PARA EL REFORMADO DE GLICERINA

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores que se han usado en el reformado de glicerina con vapor de agua. Estos análisis fueron realizados por el Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies perteneciente a los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx), quienes además apoyaron con asesoramiento para la interpretación de los resultados obtenidos.

5.1. Superficie específica BET

La superficie específica del soporte y los catalizadores sintetizados se determinó utilizando el método desarrollado por S. Brunauer, C. Emmet y E. Teller (método BET) [16], para cuya aplicación se empleó la técnica de adsorción de gases, concretamente, de adsorción de N_2.

Esta técnica se basa en la adsorción–desorción física de gases (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes). Cuando una cierta cantidad de adsorbente se pone en contacto con un volumen dado de gas, se produce la retención de dicho gas en la superficie del sólido, acompañada de un aumento de peso del sólidos y una disminución de la presión; hasta alcanzarse el equilibrio de adsorción. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente, y utilizando la ley del gas ideal, se determina la cantidad de gas adsorbido. Cuando el ensayo se hace a una temperatura constante, se define la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión. Siempre que la temperatura se mantenga por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, la presión se suele expresar como presión relativa P/P_0, donde P_0 es la presión de saturación del vapor del gas.

La utilización de N_2 como adsorbato a 77 K para describir la isoterma de adsorción y desorción de un sólido permite, tras la aplicación de tratamientos matemáticos adecuados, la estimación de parámetros texturales como la superficie específica, el volumen de poros o el diámetro medio de poro.

El método empleado para la determinación de la superficie específica (S_{BET}) se basa en la capacidad de la monocapa de adsorbato (V_m) y el área cubierta por una película de adsorbato (A_m), según la expresión 2.30, donde N_A representa el número de Avogadro y A_m viene establecida en bibliografía para el ensayo con N_2 a 77 K [17]. Siempre que V_m se exprese en $cm^3(CNPT)\cdot g^{-1}$ y A_m en nm^2, S_{BET} se obtendrá en $m^2\cdot g^{-1}$.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} \cdot A_m \cdot N_A \cdot 10^{-18} \tag{2.30}$$

Para la determinación de V_m se utiliza la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET):

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \tag{2.31}$$

donde:

V es el volumen de gas adsorbido a la presión P
C es una constante estadística relacionada con el calor de adsorción del sistema.

Con los datos del análisis, siempre que se cumpla la ecuación 2.31, la representación de $P/(V(P_0-P))$ frente a P/P_0 conduce a una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden calcular V_m y C. Esta ecuación suele ser aplicable en el intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.35.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, para el análisis de las muestras se empleó un equipo volumétrico de adsorción de N_2 Quantachrome Instruments AS–1 Series, con un rango de presiones de 0 a 1000 torr, una presión relativa (P/P_0) mínima de $3\cdot10^{-7}$ y una exactitud de ± 0.11 %. Previamente, las muestras (0.3–0.5 g) se desgasificaron a 230 °C durante 24 h, utilizándose mantas calefactoras que permiten alcanzar una temperatura máxima de 400 °C con paso manual de 1 °C.

La isoterma de adsorción de N_2 se obtuvo a 77 K, habiéndose fijado un tiempo para la consecución del equilibrio entre 90 y 150 minutos en función de la muestra. El valor de superficie específica se obtuvo de la aplicación de la ecuación 2.30 y la ecuación BET (ecuación 2.31) para 19 puntos en un intervalo de presiones relativas de entre 0.05 y 0.35.

5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) fue la técnica utilizada para el estudio de la composición mineralógica y estructural del soporte y los catalizadores. Esta técnica se basa en la dispersión de rayos X que se produce por parte de átomos de la materia que se encuentran en posiciones ordenadas, al incidir dichos rayos sobre la materia. La interacción de los rayos X con los cristales se explica mediante la ley de Bragg; de forma que cuando un haz de rayos X choca sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ, una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la restante pasa a la tercera capa (figura 2.13) [18].

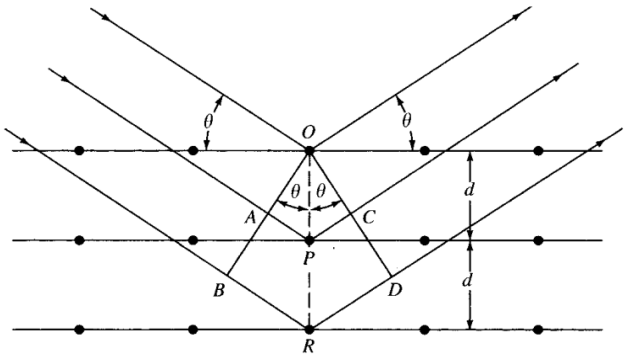


Figura 2.13. *Difracción de rayos X producida por un cristal [18]*

Se observa, por tanto, la aparición de haces de rayos X difractados por el cristal, según direcciones discretas y características de dicho cristal, de acuerdo con la siguiente ecuación 2.32:

$$n\lambda = 2\ d\ \text{sen}\theta \qquad (2.32)$$

donde:

n es un número entero denominado orden de reflexión

λ es la longitud de onda incidente, en Å

d es la distancia interplanar, en Å

θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra

Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. Además, existe una relación entre las intensidades de las líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo.

Para al análisis mediante DRX en la presente tesis doctoral se utilizó el método del polvo, en el cual se analizan muestras policristalinas en forma de polvo, registrando la intensidad de los rayos X difractados por la muestra en función del doble del ángulo de Bragg (2θ). La aparición de un pico (o "reflexión") en el difractograma, indicará que los cristales de la muestra tienen una familia de planos con una distancia interplanar tal que se cumple la ley de Bragg para la longitud de onda utilizada en el ángulo medido. Como en un cristal están definidos numerosos planos cristalográficos, en los difractogramas de una fase cristalina se observarán diferentes picos para diferentes ángulos. Además, los picos tienen una intensidad variable, dependiendo de los átomos que compongan el cristal y de su posición [18].

El ensanchamiento de los picos en el difractograma DRX está directamente relacionado con el tamaño del cristal, por tanto, a partir del difractograma se puede estimar el tamaño medio de cristal de una especie. Para ello se utiliza la ecuación de Scherrer representada en la expresión 2.33 [7]:

$$\tau = \frac{0.90\ \lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2.33)$$

donde:

τ es el tamaño medio de cristal, en Å
λ es la longitud de onda incidente, en Å
β es el ancho medio del pico considerado para el cálculo
θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra

El equipo utilizado para el análisis DRX fue un difractómetro Bruker D8 ADVANCE, de geometría Bragg–Brentano, dotado de monocromador de Ge 111. Se empleó un detector lineal Vantec con apertura de 12º, apto para barridos de 10 a 100º (2θ), y se aplicó una radiación $K\alpha_1$ de Cu, con una longitud de onda λ = 1.5406 Å. La constante de tiempo (RTC) se fijó en 0.1 segundos, con incrementos de 2θ de 0.02º en el intervalo de medida de 20 a 80º (2θ).

5.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La utilización de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X Ray Photoelectron Spectroscopy) permite obtener información acerca de la composición atómica de la muestra; así como del entorno químico y grado de oxidación de los elementos analizados; aunque se trata de una técnica meramente superficial [18].

En el análisis XPS, se utiliza un haz monocromático de rayos X que al incidir sobre la superficie de la muestra desplaza a electrones de determinadas capas superficiales del átomo. La energía cinética de los electrones depende de la energía del rayo incidente, del átomo y del orbital al cual corresponde el electrón, y se registra en un espectrómetro de electrones [18].

Mediante esta técnica se obtiene información de las 5–10 primeras capas atómicas del sólido, porque solo los electrones generados a unos pocos nanómetros de la superficie pueden salir del sólido, debido a que los fotoelectrones producidos en las capas más internas sufren colisiones inelásticas que provocan una pérdida de energía tal que no pueden abandonar la superficie del material [19].

Se pueden obtener espectros XPS de amplio barrido y baja resolución (espectros generales) que consisten en la representación de la velocidad de recuento de electrones en función de la energía de enlace, dando como resultado picos superpuestos sobre un fondo continuo, que sirven como base para la determinación cuantitativa de la composición elemental de las muestras. O bien, espectros de elevada resolución de energía (espectros por zona) en los que se observa la posición de un máximo que depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. La posición del máximo puede variar en función del número de electrones de valencia y los tipos de enlace [20].

Además, los espectros de XPS proporcionan información cuantitativa sobre los tipos de átomos presentes y el número relativo de cada átomo, aplicándose para la obtención de información sobre las superficies de los materiales y la elucidación de estructuras químicas. Se trata de una técnica muy poderosa para conocer los cambios químicos que tienen lugar en las capas superficiales de un catalizador sólido: identificación de fases o estados químicos relacionables con la actividad y selectividad, motivos de desactivación y/o envenenamiento, etc.

Para el estudio de los catalizadores utilizados en el presente trabajo, los espectros de fotoelectrones fueron registrados con un espectrómetro de fotoelectrones K–Alpha–Thermo Scientific, con fuente de rayos X monocromática Kα de Al a 1486.68 eV e irradiación

perpendicular a las muestras (90º) a un voltaje de 12 kV e intensidad de 6 mA. El equipo cuenta con un dispositivo de compensación de carga mediante "Flood Gun" que se mantuvo activado para los análisis.

Se realizaron análisis de pellets por punto (tamaño por punto de 400 μm), siendo las condiciones para espectros completos y para espectros por zonas las mostradas en la tabla 2.7. Según la muestra, se realizaron los espectros por zona de mayor interés, que serán detallados cuando se discutan los resultados obtenidos en cada caso.

Tabla 2.7. *Condiciones específicas de los análisis XPS*

	Energía, eV	Tiempo de espera, ms	Paso de energía, eV
Espectros completos	200	50	1
Espectros por zona	50	50	0.1

Las relaciones atómicas de los elementos en superficie se obtuvieron a partir de la siguiente ecuación [21]:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i/S_i}{I_j/S_j} \tag{2.34}$$

donde:

n_i es el número de átomos por cm^3 del elemento i
I_i es la intensidad del pico del elemento i
S_i es el factor de sensibilidad del elemento i, recogidos en la tabla 2.8 [22]

Tabla 2.8. *Factores de sensibilidad de cada una de las especies*

	Factor de sensibilidad
C 1s	1.00
O 1s	2.46
Al 2s	0.832
Ni 2p	13.5
La $3d^{5/2}$	17.8

Para el análisis de los espectros, se consideró el pico C 1s a 284.6 eV. Las áreas de los picos se estimaron por cálculo de la integral de cada pico después de sustraer la línea base de Shirley y ajustando los picos experimentales a una combinación de líneas Lorentziana/Gaussianas de las proporciones de la variable. En las muestra con óxido de lantano, se produjo un solapamiento parcial de La $3d^{3/2}$ con Ni $2p^{3/2}$, por lo que la cuantificación del Ni 2p se llevó a cabo después de sustraer el área correspondiente a La $3d^{3/2}$, del pico de Ni 2p. Siguiendo en todos los puntos el

procedimiento utilizado previamente por otros autores para determinación de los resultados del análisis XPS de catalizadores similares [8].

5.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) fue la técnica utilizada para el análisis morfológico de los sólidos. En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir sobre una muestra gruesa opaca a los electrones, un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV). Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción entre el haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Los segundos, sin embargo, son electrones de haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra [18].

La señal emitida por los electrones y la radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la onda. De esta forma, existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra, que permite la caracterización micro–estructural de los materiales.

Para los análisis de la presente tesis doctoral, se utilizó un microscopio Quanta 3D FEG con un detector de electrones secundarios para alto vacío (ETD) y un voltaje de aceleración de 20 kV.

5.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) de los catalizadores usados con el objetivo de determinar la cantidad de coque depositada sobre el sólido e intentar identificar el tipo de coque depositado.

Esta técnica consiste en someter una muestra, de peso conocido, a un calentamiento en atmósfera controlada y con una rampa de calefacción controlada. Pueden realizarse ensayos a temperatura constante, de forma que se registraría la evolución del peso con el tiempo, o con una variación controlada de la temperatura, registrándose las variaciones del peso con el cambio de temperatura. Es habitual utilizar la derivada de la curva de pérdida de peso para establecer las fronteras entre estados de la muestra. Las pérdidas o ganancias de peso obtenidas y las temperaturas correspondientes a los diferentes máximos o mínimos presentes en la curva diferencial permiten conocer las distintas etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica. Además, de dichos resultados se obtiene la cantidad de materia eliminada o adquirida a lo largo del ensayo [18].

El TGA para el análisis de los catalizadores estudiados se llevó a cabo en una termobalanza (SETSYS Evolution – 16 SETARAM – Scientific & Industrial) acoplada a un espectrómetro de masas (Quadrupolar Prisma™ QMS200). La termobalanza permitía un rango de medidas de ±20 mg a ±200 mg y una resolución de 0.04 μg para las masas de menor magnitud y 0.4 μg para las de mayor. La atmósfera utilizada fue aire puro y se aplicó una rampa de temperatura de 10 $^{o}C \cdot min^{-1}$ hasta alcanzar 900 ^{o}C. Se utilizaron periodos isotérmicos de 30 ^{o}C y 30 min y el flujo total de gas fue de 50 $mL \cdot min^{-1}$. La utilización del aire durante en análisis no permitió la cuantificación del CO debido al solapamiento de la masa 28 de las señales de CO y N_2 en el espectrómetro de masas; aunque sí se cuantificaron otros gases principales como el agua o el dióxido de carbono.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Kuehl, R.O. 2001 "Diseño de experimentos. Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones" Ed. Thomson Learning. México D.F.

[2] Arstad, B., Blom, R., Bakken, E., Dahl, I., Jakobsen, J.P., Røkke, P. 2009 "Sorption-enhanced methane steam reforming in a circulating fluidized bed reactor system" *Energy Procedia*, 1, 715-720.

[3] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez-Sanchez, M.C., Fierro, J.L.G. 2009 "Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen" *Catalysis Communications*, 10, 1275-1278.

[4] Fidalgo, B. 2010 "Reformado de metano con CO_2 asistido con microondas" Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.

[5] Vizcaíno, A.J. 2007 "Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados" Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos.

[6] Cheng, C.K., Foo, S.Y., Adesina, A.A. 2011 "Steam reforming of glycerol over Ni/Al_2O_3 catalyst" *Catalysis Today*, 178, 25-33.

[7] Siew, K.W., Lee, H.C., Gimbun, J., Chin, S.Y., Khan, M.R., Taufiq-Yap, Y.H., Cheng, C.K. 2015 "Syngas production from glycerol-dry(CO_2) reforming over La-promoted Ni/Al_2O_3 catalyst" *Renewable Energy*, 74, 441-447.

[8] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sánchez-Sánchez, M.C., Fierro, J.L.G. 2008 "Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al_2O_3 modified by Mg, Zr, Ce or La" *Topics in Catalysis*, 49, 46-58.

[9] Flórez, T.Y., Ramírez, R.E. 2009 "Síntesis y caracterización de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su evaluación en la producción de ésteres etílicos" Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander.

[10] Bobadilla, L.F., Álvarez, A., Domínguez, M.I., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Montes, M., Odriozola, J.A. 2012 "Influence of the shape of Ni catalysts in the glycerol steam reforming" *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 379-390.

[11] Manfro, R., Souza, M.V.M. 2014 "Production of renewable hydrogen by glycerol steam reforming using Ni–Cu–Mg–Al mixed oxides obtained from hydrotalcite-like compounds" *Catalysis Letters*, 144, 867-877.

[12] Morlanés, N. 2007 "Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua" Tesis doctoral. Instituto de Tecnología Química. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

[13] Martínez, G. 2012 "Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. Nuevos métodos de síntesis. Catálisis heterogénea. Radiación microondas" Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

[14] Xiao, Y., Gao, L., Xiao, G., Lv, J. 2010 "Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor" *Energy & Fuels*, 24, 5829-5833.

[15] Perry, R.H., Green, D.W. 1984 "Perry's Chemical Engineers Handbook. Sixth Edition" Ed. McGraw Hill Book Company, New York.

[16] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938 "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.

[17] Robens, E. 1970 "Surface area determination" Ed. D.H. Everett y R.H. Otterwill, Butterworths, London.

[18] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 2001 "Principios de análisis intrumental" 5th ed. McGraw-Hill, Madrid.

[19] Campos, J.M. 2003 "Técnicas de análisis y caracterización de materiales" Ed. Marisol Faraldos, Consuelo Goberna, C.S.I.C., Madrid.

[20] González-Elipe, A.R., Munuera, G. 1986 "Fundamentos y aplicaciones de espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA)" Ed. Servicio de publicaciones de la Universidad de Sevilla, Sevilla.

[21] Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylor, J.A., Raymond, R.H., Gale, L.H. 1981 "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis" *Surface and Interface Analysis*, 3, 211-225.

[22] http://www.npl.co.uk National Physical Laboratory. Fecha de consulta: septiembre 2014.

Capítulo 3

Obtención de biodiésel a partir de grasas animales

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Grasas animales como materia prima para la obtención de biodiésel

Como se ha indicado en el capítulo 1, el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, que se emplea como sustituto del diésel mineral en motores de ignición–compresión o calderas de calefacción. Actualmente, más del 95 % de la producción global de biodiésel proviene de aceites vegetales convencionales. La utilización de estos aceites comestibles provoca desequilibrios en el mercado alimentario, pueden dejar importante huella de carbono en función del efecto que tenga el cambio directo del uso de tierras y presentan precios bastante elevados que representan un 60–80 % del coste total de la producción de biodiésel [1, 2].

Existen materias primas alternativas consideradas residuos como los aceites de fritura [3, 4] y las grasas animales [5-8] que, en general, dan buenos resultados en la obtención de biodiésel. Estos productos, además, como residuos que son, deben tratarse y eliminarse, por lo que su utilización presenta las siguientes ventajas: son materias primas que no se encuentran dentro del mercado alimentario ni compiten con este en aspectos como la superficie cultivada, su uso ayuda al reciclado de los residuos y el coste de producción del biodiésel se ve reducido por su bajo coste. Estos aspectos aumentarían la competitividad económica del biocombustible, mejorando la viabilidad del proceso. Los aceites de fritura son materias primas más escasas y dispersas; sin embargo, las grasas animales, residuos del sacrificio de animales, son muy abundantes y su producción se concentra en los mataderos [9, 10].

Desde el Parlamento Europeo se han establecido métodos de eliminación y utilización de los residuos y subproductos animales (Reglamento 2005/92/CE). Debido a la gran propagación que han tenido determinadas enfermedades en la industria ganadera, se ha restringido en gran medida el uso de grasas animales para la producción de piensos. Para el tratamiento de gran parte de las grasas producidas se propone su incineración en lugares habilitados para ello o su transformación mediante procesos de hidrólisis alcalina, hidrólisis a alta presión o transformación a biodiésel.

Las grasas animales se caracterizan, normalmente, por presentar un elevado porcentaje de ácidos grasos saturados en comparación con los aceites vegetales. Las grasas recogidas como residuos después del aprovechamiento de las demás partes del animal, normalmente, han

sufrido procesos de hidrólisis, debido a la presencia de agua, y degradación. Estos procesos elevan su acidez libre en gran medida, de modo que esta propiedad será una de las principales a tener en cuenta para cualquier tratamiento que se desee dar a esta materia prima [8].

Además de ello, esta materia prima no dispone de antioxidantes naturales en comparación con los aceites vegetales; lo que afecta directamente a la estabilidad del biodiésel [10]. En la tabla 3.1 se muestra el perfil de ácidos grasos de diferentes grasas animales caracterizadas en bibliografía, comparado con aceites vegetales convencionales.

Tabla 3.1. *Perfil de ácidos grasos de materias primas para la producción de biodiésel*

Origen	Grasa de vaca [10]	Grasa de pollo [10]	Mezcla grasas animales [6]	Colza [11]	Soja [11]
Ác. Mirístico C14:0	4	1	1.66	0.07	0.09
Ác. Palmítico C16:0	26	25	22.83	4.92	11.60
Ác. Palmitoleico C16:1	4	8	3.13	0.24	0.11
Ác. Esteárico C18:0	20	6	12.54	1.63	3.25
Ác. Oleico C18:1	28	41	42.36	66.59	25.09
Ác. Linoleico C18:2	3	18	12.09	17.08	52.93
Ác. Linolénico C18:3	0	1	0.82	7.75	5.95
Otros	14	0	4.57	1.71	0.99

Los aceites convencionales como el aceite de colza y de soja están compuestos principalmente por ácido oleico y linoleico, dos ácidos grasos insaturados. En conjunto el aceite de colza presenta un 93 % de ácidos grasos insaturados y el de soja un 85 %; mientras que las grasas animales presentan entre un 30 y un 50 % de ácidos grasos saturados.

La composición del alimento afecta a las propiedades del biodiésel obtenido. El biodiésel procedente de grasas animales, por su perfil de ácidos grasos suele presentar elevado poder calorífico, número de cetano, estabilidad a la oxidación y punto de obstrucción de filtro en frío. Las tres primeras propiedades son muy deseables en combustibles destinados a la sustitución del diésel de origen mineral; en cambio, el elevado punto de obstrucción de filtro en frío, limita el uso de este combustible a climas cálidos y calderas para generar calor [6, 8, 12]. Este comportamiento podría mejorarse mezclando las grasas con otras materias primas, mezclando el biodiésel con diésel mineral, o añadiendo aditivos [7, 13].

1.2. Materia prima con alto contenido en ácidos grasos libres

Para la producción de biodiésel, el primer paso es el análisis de la materia prima que se va a utilizar. En función de las características de esta se debe establecer el protocolo de trabajo. Las

propiedades de la materia prima que más afectan al proceso son el contenido de ácidos grasos libres (AGL), o grado de acidez, y la humedad [10].

El contenido en AGL se suele expresar como índice de acidez o como número de acidez. El primero se corresponde con el número de grupos funcionales ácidos en una muestra y se mide en términos de cantidad de hidróxido potásico necesario para neutralizar la muestra. El número de acidez se define como el tanto por ciento en masa de ácidos libres expresados como ácido oleico y se determina a partir del índice de acidez (apartado 3.5, capítulo 2). Cuando no se necesita del valor preciso, el número de acidez se puede estimar como la mitad del índice de acidez.

Habitualmente, en la obtención de biodiésel, se utiliza un catalizador homogéneo básico. Cuando este tipo de catalizadores se emplea con alimentos de alto contenido en AGL, se produce la neutralización de parte del catalizador dando lugar a la formación de jabón por la reacción de saponificación, como se muestra en la figura 3.1 para el caso concreto del hidróxido de sodio.

$$\underset{\text{Ácido graso libre}}{R_1COOH} + \underset{\text{Base fuerte}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{Jabón}}{R_1COONa} + \underset{\text{Agua}}{H_2O}$$

Figura 3.1. *Reacción de saponificación del catalizador básico y los ácidos grasos libres*

La formación de jabón es un hecho no deseado ya que, por un lado consume parte del catalizador añadido, y, por otro, dificulta la separación biodiésel–glicerina, disminuyendo el rendimiento global del proceso [1, 14].

Si el alimento tiene un porcentaje de AGL (número de acidez) mayor de 3 %, la catálisis homogénea básica no es efectiva por la gran cantidad de catalizador consumido y los jabones producidos [15]. La catálisis homogénea ácida es menos sensible a la acidez de la materia prima [16]. Con un catalizador ácido se evita la formación de jabones y la reacción progresa tanto en la transesterificación de los triglicéridos como en la esterificación de los ácidos grasos libres. Los AGL, en presencia de un catalizador ácido, reaccionan con un alcohol de cadena corta, como es el metanol para formar el éster correspondiente al ácido y agua, esta reacción se conoce como esterificación (figura 3.2).

$$\underset{\text{Ácido graso libre}}{R_1COOH} + \underset{\text{Alcohol}}{CH_3OH} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Ésteres metílicos (Biodiésel)}}{R_1COOCH_3} + \underset{\text{Agua}}{H_2O}$$

Figura 3.2. *Reacción de esterificación de ácidos grasos libres bajo catálisis ácida*

Con catalizador ácido, la reacción de esterificación se produce simultáneamente con la reacción de transesterificación, el inconveniente que se presenta en este caso es que al desarrollarse la esterificación de los ácidos grasos se genera agua, que se mantendrá en el medio de reacción y afectará negativamente tanto a la esterificación como a la transesterificación [16]. La reacción de transesterificación, por tanto, estará muy limitada para llegar al 100 % de conversión; además, requiere de elevadas cantidades de catalizador y metanol, junto con los largos tiempos de reacción. Por estas razones, este procedimiento no es recomendable para todos los casos [17].

Un procedimiento alternativo es la utilización de dos etapas, un pretratamiento de la materia prima con un catalizador ácido y una segunda etapa de transesterificación con un catalizador básico. La reacción de esterificación requiere de menores cantidades de catalizador y alcohol y transcurre en menor tiempo que la transesterificación con catalizador ácido [18], por lo que podría ser un buen tratamiento previo con el objetivo de reducir la acidez de la materia prima.

Existen otras alternativas al pretratamiento con ácido, como son la destilación o la extracción mediante alcohol. La destilación requiere temperaturas elevadas y presenta baja eficiencia; por otro lado la extracción necesita una gran cantidad de disolvente y el proceso es complicado por la baja solubilidad de los AGL en el alcohol. Por estas razones, el tratamiento más utilizado es la esterificación con catálisis ácida [1].

El pretratamiento con ácido se ha utilizado con éxito para diferentes materias primas como grasas animales [8, 13], aceite de *Jatropha curcas* [19] o aceites de fritura usados [20]. Se consiguieron reducciones del número de acidez desde un 14 % a menos de un 1 % para el aceite de *Jatropha curcas*. Para los aceites de fritura usados, después de la esterificación se procedió a la transesterificación con hidróxido potásico, alcanzándose un porcentaje de ésteres en el biodiésel de más de 90 %. En el caso de las grasas animales, utilizando ácido sulfúrico en porcentajes de 0.5 y 2.0 % peso, 6:1 de relación MeOH:grasas, temperaturas próximas a la de ebullición del metanol a presión atmosférica y tiempos de reacción de 4 y 5 h, Canoira y col. [13] y Dias y col. [8] disminuyeron la acidez de 3.6 % a menos de 0.30 % y partiendo de grasas de 7.3 % se logró un biodiésel de una pureza de 99.6 %, respectivamente.

2. CARACTERIZACIÓN DE LAS GRASAS ANIMALES

Las grasas animales utilizadas en el desarrollo del presente capítulo se han caracterizado midiendo su perfil de ácidos grasos y sus principales propiedades físico–químicas. En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos para dos tipos de grasas, que se han denominado A y B y que se emplearán en estudios diferentes.

Tabla 3.2. *Perfil de ácidos grasos y propiedades de las grasas animales*

	A	B
Perfil de ácidos grasos, %		
Ác. Mirístico C14:0	1.38	1.30
Ác. Palmítico C16:0	27.3	22.9
Ác. Palmitoleico C16:1	4.01	4.12
Ác. Esteárico C18:0	11.7	9.37
Ác. Oleico C18:1	44.4	48.9
Ác. Linoleico C18:2	10.4	11.7
Ác. Linolénico C18:3	0.62	1.04
Otros	0.19	0.67
Densidad a 15 ºC, $kg \cdot m^{-3}$	908	942
Viscosidad cinemática a 40 ºC, cSt	48.8	41.4
Humedad, %	0.08	0.16
Índice de acidez, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	21.2	9.82
Número de acidez, %	10.7	4.94
Índice de yodo, $g_{I2} \cdot (100g)^{-1}$	66.8	69.8
Índice de saponificación, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	189	195
Peso molecular estimado, $g \cdot mol^{-1}$ *	727	787

* Peso molecular calculado mediante la expresión (2.16)

Los motores diésel fueron diseñados por Rudolph Diesel para funcionar directamente con aceites vegetales [21]; sin embargo, la elevada viscosidad cinemática de los aceites (38–40 cSt [11]), da lugar a una atomización pobre, combustión incompleta y deposición de carbón en los inyectores y válvulas. Las grasas animales presentan valores similares de viscosidad, añadiendo peor comportamiento en frío debido a su alto porcentaje de ácidos grasos saturados (alrededor de 40 %, ver tabla 3.2). Por estas razones, ni aceites vegetales ni grasas animales son adecuados para su uso directo en motores diésel. El tratamiento más adecuado es la conversión de dichas materias primas a biodiésel, mediante transesterificación [22].

La reacción de transesterificación se puede llevar a cabo bajo diferentes condiciones y estas condiciones vienen marcadas por la naturaleza de la materia prima. Los dos parámetros claves de la materia prima son la humedad y el índice de acidez [16].

La mayoría de los procesos de producción de biodiésel toleran la presencia de agua si está en menos de un 1 % [23]. La humedad de las grasas utilizadas es de 0.08 y 0.16 para A y B, respectivamente, por lo que la cantidad de agua presente en la materia prima será tolerable por cualquiera de los procedimientos que se elijan. En cuanto al contenido en AGL, materias primas con un número de acidez mayor del 1 % no deben someterse directamente a transesterificación con catalizador homogéneo básico debido al elevado consumo de catalizador y a la formación de jabones. Conviene un tratamiento con ácido, pudiéndose pensar en una etapa previa de esterificación o un proceso en una etapa de esterificación y transesterificación simultáneas con catalizador ácido [17, 24].

Las grasas utilizadas en el presente trabajo, tienen un valor elevado de número de acidez. Por lo que se estudiarán dos procesos, la transesterificación y esterificación simultáneas con catalizador ácido (ácido sulfúrico) y un proceso en dos etapas constituido por una esterificación ácida, seguida de transesterificación básica. Además, se llevará a cabo un estudio cinético de la etapa de esterificación y para finalizar se llevará a cabo transesterificación ácida a presiones mayores a la atmosférica en condiciones subcríticas de metanol. Exceptuando el estudio en condiciones subcríticas, para el que se han utilizado las grasas denominadas con la letra B, el resto del trabajo se ha llevado a cabo con las grasas denominadas como A.

3. TRANSESTERIFICACIÓN ÁCIDA

En las reacciones de transesterificación ácida se utiliza H_2SO_4 para lograr la metanolisis de las grasas animales. En este apartado se estudia la influencia de la cantidad de catalizador y de la relación molar metanol:grasas en el transcurso de la reacción y en la calidad del producto final obtenido. En la tabla 3.3 se muestran los experimentos llevados a cabo para el estudio y las condiciones experimentales empleadas en cada caso.

3.1. Influencia de la concentración de catalizador

En estudios previos [16], se ha demostrado que el desarrollo de la reacción de transesterificación ácida se ve influenciado por el contenido de AGL del alimento. Cuando el alimento presentaba un número de acidez de 10 %, similar al de las grasas utilizadas en este estudio (grasas A, tabla 3.2), se alcanzó un porcentaje de ésteres metílicos de 70 % con un 3 % en peso de H_2SO_4 respecto a la masa de alimento utilizado. Con el objetivo de mejorar dichos

resultados, la concentración más baja de catalizador que se probó fue 5 % en peso, como se observa en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. *Condiciones experimentales utilizadas en el estudio de obtención de biodiésel mediante transesterificación ácida y contenido en ésteres del biodiésel obtenido*

Exp.	Conc. Catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{gras}^{-1}$, $(mol\cdot L^{-1})$	Relación molar MeOH:grasas	T, ºC	Cont. ésteres, %
1	5 (0.35)	6:1	60	80.3
2	7 (0.50)	6:1	60	84.6
3	9 (0.64)	6:1	60	89.0
4	9 (0.52)	12:1	60	88.1
5	9 (0.44)	18:1	60	87.2
6	11 (0.64)	12:1	60	90.2
7	13 (0.64)	18:1	60	90.9

En la figura 3.3, se muestra la evolución del porcentaje de ésteres metílicos en los experimentos con diferente concentración de catalizador. Esta figura pone de manifiesto la importancia de la cantidad de catalizador a la hora de obtener biodiésel. El aumento de la velocidad de reacción y la conversión, a medida que se incrementa la concentración de catalizador, es un comportamiento generalizado de las reacciones de transesterificación, tanto con catalizador básico como ácido. Aunque hay que tener precaución pues cantidades excesivas de catalizador ácido pueden promover la deshidratación del alcohol, además de aumentar el carácter corrosivo de la mezcla que provoca la necesidad de utilizar materiales más resistentes y, en general, de mayor coste [15]. Así, en el trabajo experimental llevado a cabo no se aumentó en mayor medida la concentración de catalizador, porque concentraciones mayores provocaron la oxidación del termopar utilizado en el experimento.

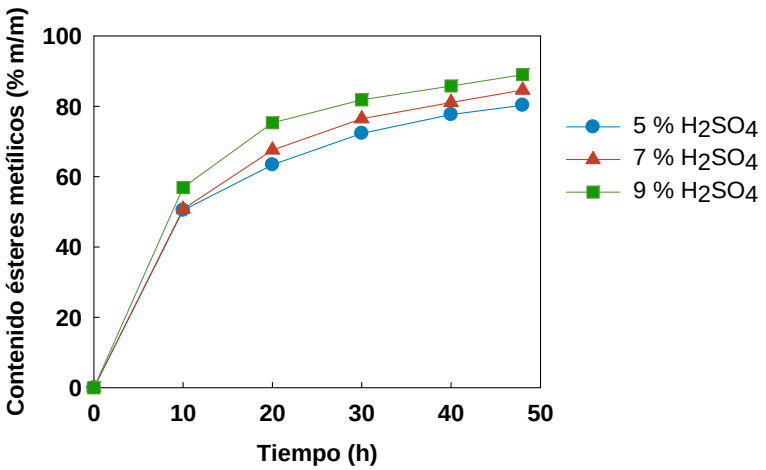


Figura3.3. *Evolución de los ésteres metílicos en función de la concentración de catalizador (Condiciones de reacción: relación molar MeOH:grasas: 6:1; temperatura: 60 ºC)*

Las curvas de contenido en ésteres presentan una tendencia asintótica, propia de una reacción de equilibrio como es la transesterificación, en la cual, en las primeras horas de reacción la velocidad de formación de ésteres es mayor. Conforme transcurre el tiempo la velocidad de la reacción disminuye acercándose al valor correspondiente al equilibrio en las condiciones elegidas. En este caso, puede apreciarse en las curvas que aún no se ha alcanzado el valor correspondiente a la asíntota, lo que lleva a pensar que aumentando el tiempo de reacción se podrían conseguir porcentajes de ésteres metílicos más elevados.

El contenido en ésteres metílicos final alcanzado para cada reacción se muestra en la tabla 3.3, para los experimentos 1, 2 y 3. El porcentaje final va de 80.3 % para 5 % de catalizador a 89.0 % para 9% de catalizador. Estos valores son bajos si se comparan con el valor mínimo establecido en la norma europea UNE EN 14214:2013 V2. De acuerdo con esta, el biodiésel debe tener un contenido mínimo de 96.5 % de ésteres metílicos, lo que dista 7.5 % del máximo valor alcanzado en este proceso. Un factor que limitará el contenido final en ésteres y que disminuirá la velocidad de formación de estos, es la acidez de la materia prima; puesto en la esterificación de las grasas se genera agua que afecta al desarrollo de la reacción de transesterificación de la misma manera que el agua que contiene el alimento, lo que limita el contenido máximo de ésteres [17].

3.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas

En la reacción de transesterificación, la relación estequiométrica alcohol:triglicéridos es de 3:1 (figura 1.5). Sin embargo, se suele utilizar exceso de alcohol con el objetivo de desplazar el equilibrio hacia la formación de biodiésel. Por otro lado, el metanol es muy insoluble en aceite y en relaciones mayores de 3:1 no se solubiliza, provocando la existencia de dos fases al principio de la reacción, que dificultan el contacto entre los reactivos y el catalizador. Además, grandes cantidades de alcohol dificultan la separación de los productos y aumentan el coste de esta y de la recuperación del alcohol [15].

Teniendo en cuenta todo ello, la concentración de alcohol debe fijarse manteniéndose una situación de compromiso entre la velocidad de difusión por la formación de dos fases de fluido y el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiésel, siendo necesaria una optimización empírica para cada sistema.

Para estudiar la influencia de la relación molar MeOH:grasas se llevaron a cabo cinco experimentos (exp. 3–7, tabla 3.3). En los experimentos 3, 4 y 5 se mantuvo constante la

concentración de catalizador en 9 % respecto a la masa inicial de grasas (figura 3.4a). En bibliografía, en la obtención de biodiésel, lo más habitual es que la concentración de catalizador se exprese como un porcentaje del peso inicial de aceite o grasas [10, 25-29]. Por esta razón, el primer estudio se llevó a cabo con esta base de cálculo. Así en la figura 3.4a se observa como el aumento de la relación molar MeOH:grasas no aumenta la velocidad de reacción. La reacción más rápida fue la llevada a cabo con 6:1 de MeOH, aunque transcurridas las 48 h se llega a resultados similares con las tres cargas de metanol. Este efecto se cree debido a la diferencia en la concentración molar del catalizador, que va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de MeOH.

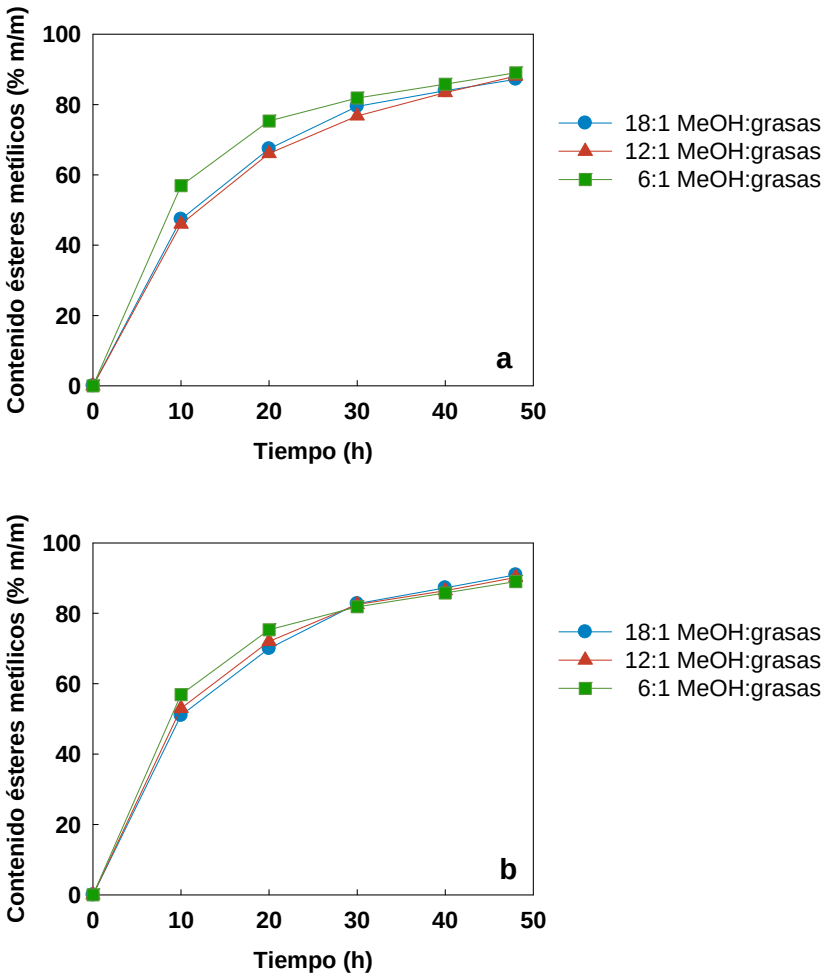


Figura 3.4. *Evolución de los ésteres metílicos en función de la relación molar MeOH:grasas (Condiciones de reacción: concentración de H_2SO_4, 9 $\%m_{cat}\cdot m_{grasas}^{-1}$(A), 0.64 $mol\cdot L^{-1}$ (B); temperatura, 60 ºC)*

En la figura 3.4b, se muestran los resultados obtenidos cuando se mantuvo constante la concentración molar de catalizador, considerando todo el volumen de reacción. En este caso se observa menor velocidad inicial para las reacciones con mayor cantidad de metanol, que podría deberse a un empeoramiento en la difusión entre las fases al utilizar una proporción elevada de MeOH (fase rica en triglicéridos y fase rica en metanol) [30-32]. Y un valor final del contenido

en ésteres muy similar, por haber transcurrido el tiempo suficiente para alcanzarse un valor cercano al del equilibrio.

Respecto a la temperatura, esta favorece el desarrollo de la reacción de transesterificación ácida, por lo que se utilizó una temperatura de 60 ºC, cercana a la máxima que se podía utilizar, la de ebullición del MeOH [15]. Analizando los datos de los apartados anteriores, los mejores resultados se obtuvieron con una concentración de catalizador de 0.64 $mol \cdot L^{-1}$ y 18:1 de relación molar MeOH:grasas. Sin embargo, la diferencia con los resultados obtenidos para una relación 6:1 es mínima, por lo que se puede considerar como condiciones más adecuadas 0.64 $mol \cdot L^{-1}$ (9 %) de catalizador y 6:1 de relación molar MeOH:grasas.

4. PROCESO EN DOS ETAPAS

Este proceso consiste en dos etapas en serie, la primera de ellas es un pretratamiento del alimento mediante esterificación con catalizador ácido y la segunda consiste en una transesterificación básica.

En la primera etapa se pretende la reducción del contenido de AGL del alimento mediante la reacción de estos con metanol, en presencia de un ácido fuerte, para producir ésteres y agua (figura 3.2). A continuación sería necesaria la neutralización del catalizador ácido y eliminar el agua producida, para que la transesterificación básica se desarrollase adecuadamente. El procedimiento seguido consistió en dejar decantar la mezcla de reacción de forma que se separaran dos fases; la inferior compuesta principalmente por grasas y ésteres y la superior que recoge prácticamente todo el exceso de metanol, ácido, agua e impurezas [8, 13]. Una vez separadas las fases, se desecha la superior y la inferior queda lista para someterse a transesterificación básica, volviendo a cargar metanol fresco e hidróxido potásico como catalizador. En el apartado 1.2 del capítulo 2, se describe en detalle el procedimiento seguido.

4.1. Reacción de esterificación

Primeramente se estudiaron las condiciones de la reacción de esterificación, comprobándose el efecto de diferentes catalizadores ácidos, con diferente concentración de catalizador, el efecto de la relación molar MeOH:grasas y de la temperatura de reacción. Para ello se fueron modificando las condiciones de la reacción de esterificación manteniendo constantes las

condiciones de la transesterificación básica de las grasas esterificadas. Estas últimas eran: 1.5 % de KOH respecto de las grasas iniciales, 6:1 de relación molar MeOH:grasas, 65 °C como temperatura de reacción y 2h de tiempo de reacción. Bajo estas condiciones se garantiza que los triglicéridos presentes en la materia prima se conviertan totalmente a ésteres [10, 33]. En la tabla 3.4 se recogen las condiciones experimentales para cada reacción de esterificación, el índice de acidez y humedad de las grasas una vez que había transcurrido la reacción y se había separado la fase compuesta por metanol, catalizador, agua e impurezas y el contenido en ésteres final alcanzado después de la transesterificación básica de la grasas.

Tabla 3.4. *Condiciones experimentales de la reacción de esterificación, índice de acidez de las grasas esterificadas y contenido en ésteres del biodiésel obtenido*

Exp.	Catalizador	Conc. Catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{gras}^{-1}$ ($mol\cdot L^{-1}$)	Relación molar MeOH:grasas	T, °C	Índ. Acidez, $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$	Humedad, %	Cont. ésteres, %
1	H_2SO_4	0.1 (0.007)	6:1	65	18.84	0.32	–
2	H_2SO_4	0.5 (0.035)	6:1	65	0.92	0.26	98.6
3	H_2SO_4	1.0 (0.071)	6:1	65	2.03	0.26	97.1
4	H_2SO_4	2.0 (0.142)	6:1	65	1.93	0.25	96.8
5	H_3PO_4	0.5 (0.035)	6:1	65	21.11	0.31	–
6	H_3PO_4	1.5 (0.107)	6:1	65	21.95	0.28	–
7	H_3PO_4	5.0 (0.355)	6:1	65	23.05	0.29	–
8	*p*–TsOH	0.5 (0.020)	6:1	65	5.47	0.29	94.4
9	*p*–TsOH	1.0 (0.040)	6:1	65	2.04	0.24	96.0
10	*p*–TsOH	1.5 (0.061)	6:1	65	1.91	0.25	94.6
11	*p*–TsOH	2.0 (0.081)	6:1	65	2.97	0.28	98.9
12	H_2SO_4	0.4 (0.035)	3:1	65	5.01	0.29	93.2
13	H_2SO_4	0.6 (0.035)	12:1	65	0.69	0.25	98.6
14	H_2SO_4	0.7 (0.035)	18:1	65	0.48	0.26	98.8
15	H_2SO_4	0.5 (0.035)	6:1	55	1.61	0.29	99.9
16	H_2SO_4	0.5 (0.035)	6:1	45	3.58	0.30	99.8
17	H_2SO_4	0.5 (0.035)	6:1	35	5.86	0.81	93.7

El progreso de las reacciones de esterificación se siguió tomando muestras del medio de reacción a lo largo del tiempo y midiendo su acidez. Esta medida se corresponde con la cantidad de KOH necesaria para neutralizar un gramo de muestra. La muestra se compone de grasas, metanol, catalizador y los productos de reacción de la esterificación; por lo tanto, la acidez medida se deberá a los AGL de las grasas y al catalizador.

4.1.1. Influencia del catalizador y su concentración

A la hora de decidir el catalizador a usar en una reacción de esterificación se puede pensar en ácidos minerales o ácidos orgánicos. Dentro de los ácidos minerales, los más utilizados son el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico suele presentar una pureza del 35 %, lo que provocaría la introducción de gran cantidad de agua en el medio de reacción. El agua podría provocar reacciones de hidrólisis de los triglicéridos de la materia prima, produciéndose ácidos grasos libres y, por otro lado, el agua es producto de la reacción de esterificación y al tratarse de un equilibrio, la presencia de productos dificulta el desplazamiento del equilibrio hacia la esterificación de los AGL [23]. El ácido sulfúrico y fosfórico se suelen encontrar en concentraciones mayores y, por tanto, con menor cantidad de impurezas. Por otro lado, un ácido orgánico fuerte, como el ácido *p*–toluensulfónico (*p*–TsOH), también debería ser un buen catalizador para la reacción de esterificación [13].

En las figuras 3.5a, 3.5b y 3.5c, se representa el progreso del índice de acidez del medio de reacción en la esterificación de las grasas con los catalizadores H_2SO_4, H_3PO_4 y *p*–TsOH, respectivamente. Este parámetro se ve influenciado por la cantidad de ácido añadida a la reacción, por esta razón es necesario el análisis simultáneo de dichas figuras y del índice de acidez recogido en la tabla 3.4 para los experimentos 1–11, con el fin de determinar qué catalizador y en qué concentración favorece más a la reacción.

Para el caso del H_2SO_4 (figura 3.5a), se observa que 0.1 % peso, respecto de las grasas añadidas, no es suficiente para que se produzca la reacción de esterificación, el índice de acidez se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción; de hecho, las grasas después de la reacción de esterificación mantuvieron un índice de acidez de 18.84 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$. Cuando se añadieron 0.5, 1.0 o 2.0 % de H_2SO_4, la reacción progresó con gran velocidad, logrando una disminución de la acidez casi total durante los primeros minutos. Transcurrido este tiempo, los puntos experimentales mostraron una tendencia asintótica, habiéndose alcanzado el valor mínimo de acidez en torno a las dos horas. Las grasas quedaban listas para someterse a la reacción de transesterificación básica pues su índice de acidez era de 0.92, 2.03 y 1.93 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ (tabla 3.4) para 0.5, 1.0 y 2.0 % de catalizador, respectivamente. De acuerdo con la información bibliográfica, estos valores son adecuados para llevar a cabo dicha transesterificación, ya que se establece como límite superior 2 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ para que la reacción transcurra adecuadamente [6, 24]. El valor del índice de acidez ligeramente superior para las concentraciones mayores de catalizador puede deberse a una peor separación de este al aumentar la concentración del mismo.

Por otro lado, del análisis de la figura 3.5b se deduce que el ácido orto–fosfórico no cataliza la esterificación de los AGL presentes en la materia prima. El índice de acidez varió en función de la concentración de ácido añadido pero se mantuvo prácticamente constante en el tiempo, en un valor que representa la mezcla grasas, metanol y ácido. Al final de la reacción una vez separados el metanol y el catalizador, el índice de acidez de las grasas, prácticamente no sufrió modificaciones respecto del índice de acidez inicial (exp. 4–6, tabla 3.4).

El ácido *p*–toluensulfónico (figura 3.5c), como ocurría con el sulfúrico, tuvo capacidad catalítica en la esterificación de las grasas, logrando la disminución del índice de acidez con solo un 0.5 % de catalizador. Sin embargo, con esta concentración la velocidad de reacción fue baja. Concentraciones superiores, 1.0 y 1.5 % de *p*–TsOH, mejoraron sustancialmente la velocidad. En estas condiciones, el valor final del índice de acidez fue prácticamente el mismo 2.04 y 1.91 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ (tabla 3.4). Sin embargo, las grasas tratadas con 2.0 % de *p*–TsOH tuvieron un índice de acidez ligeramente mayor que podría deberse a una peor separación del catalizador como en los casos anteriores. Una de las razones para que se necesitara mayor cantidad de *p*–TsOH para alcanzar los mismos resultados es que su molécula es de mayores dimensiones y tiene mayor peso molecular por lo que su concentración molar es menor, afectando al número de moléculas disponibles para actuar como catalizador.

Las curvas que describen el progreso de la reacción (figura 3.5a y 3.5c) son similares a las descritas por otros autores en trabajos previos [34-36]. Estas curvas muestran una disminución progresiva de la velocidad de reacción debido a que se trata de una reacción de equilibrio y a que la acumulación de agua en el medio puede frenar la reacción por presentar gran afinidad el catalizador por esta. La mayor afinidad provocaría la migración del ácido, que dificultaría su disponibilidad [37].

A la vista de las figuras 3.5a, b y c, las condiciones más favorables para la esterificación de las grasas fueron aquellas en las que se utilizaron 0.5 % de H_2SO_4 o 1.0 % de ácido *p*–TsOH, ya que fueron las cantidades mínimas de catalizador con las que se alcanzó un índice de acidez suficientemente bajo en las grasas para que la transesterificación básica transcurriese adecuadamente. Tanto H_2SO_4 como *p*–TsOH son ácidos fuertes, como se puede comprobar por sus valores negativos del pKa de la primera constante de disociación: $pKa_{H_2SO_4}$ = –3.00 [38], $pKa_{p\text{-}TsOH}$ = –2.8 [39]. En cambio, la fuerza ácida del H_3PO_4 es menor ($pKa_{H_3PO_4}$ = 2.16 [38]) y pareció no ser suficiente para el desarrollo de la esterificación bajo las condiciones utilizadas en este trabajo. Debido a la mayor fortaleza del H_2SO_4 así como su menor precio, el resto de estudios se llevaron a cabo con este catalizador.

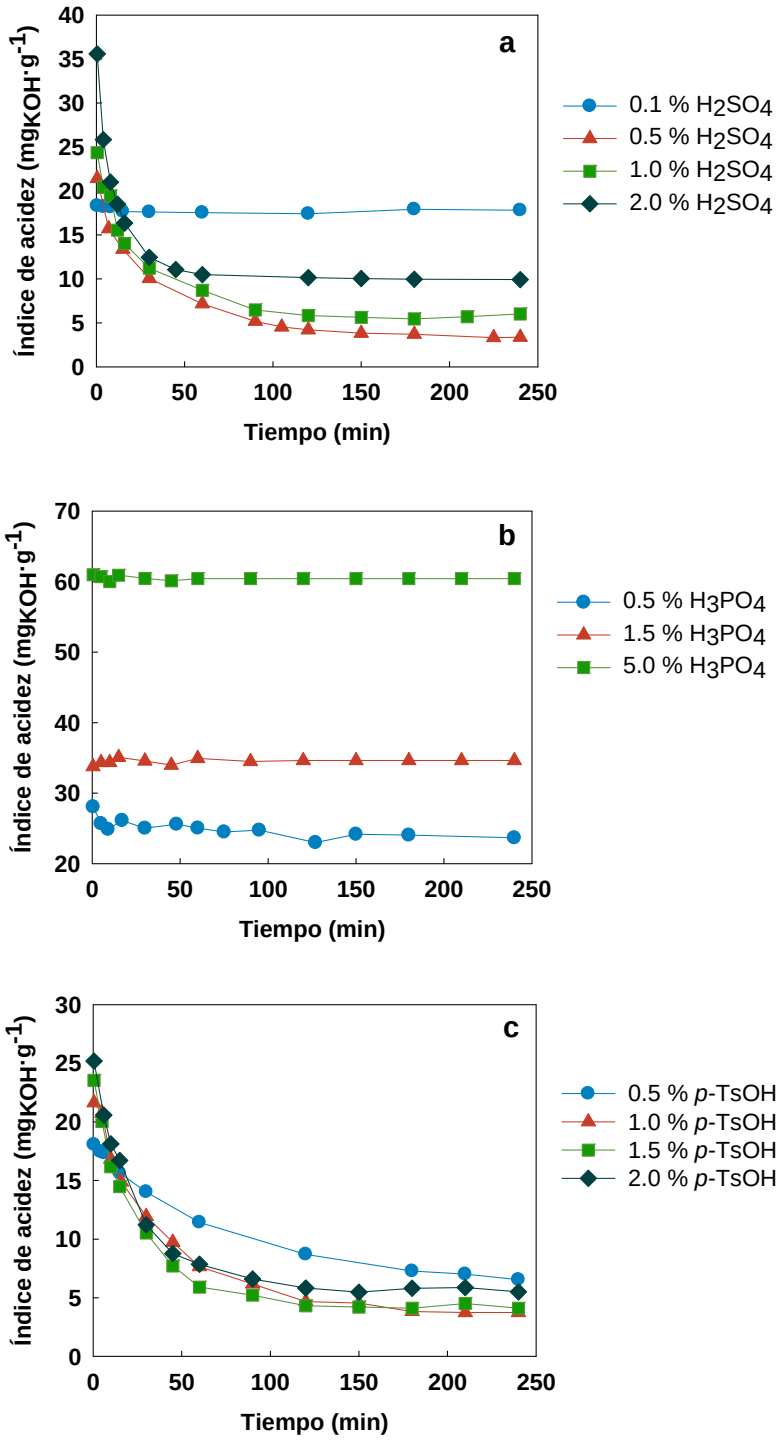


Figura 3.5. *Evolución del índice de acidez en función de la concentración de catalizador (Condiciones de reacción: catalizador, H_2SO_4 (A), H_3PO_4 (B), p–TsOH (C); relación molar MeOH:grasas, 6:1; temperatura, 65ºC)*

4.1.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas

Al igual que ocurre en la transesterificación, la relación molar MeOH:grasas es una de las principales variables de la reacción de esterificación. Como se observa en la figura 3.2, los ácidos grasos reaccionan con el metanol con una estequiometría 1:1; sin embargo, en la mayoría de los

trabajos llevados a cabo con anterioridad se utilizó una cantidad de alcohol mucho mayor a la estequiométrica [8, 18, 20, 35]. Es habitual hablar de relación molar alcohol:aceite o alcohol:grasas, en lugar de relaciones alcohol:AGL; además, por similitud con la reacción de transesterificación las relaciones molares alcohol:grasas más estudiadas fueron 3:1, 6:1... Por ello se decidió estudiar las relaciones molares MeOH:grasas 3:1, 6:1, 12:1 y 18:1 (figura 3.6).

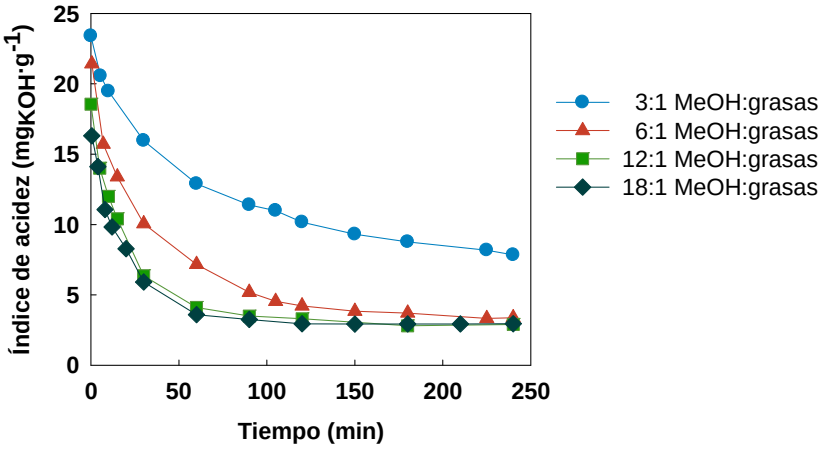


Figura 3.6. *Evolución del índice de acidez en función de la relación molar MeOH:grasas (Condiciones de reacción: catalizador, H_2SO_4; concentración de catalizador, 0.035 mol·L^{-1}; temperatura, 65 °C)*

Como se observa en la figura 3.6, al aumentar la proporción de metanol en el medio aumentó la velocidad de reacción y disminuyó el índice de acidez final. En esta disminución existe una componente de dilución de las grasas, cuanto mayor sea la relación MeOH:grasas, mayor es la proporción de metanol en el medio, que diluye las grasas, con lo que el índice de acidez del medio disminuye. Por esta razón conviene ver el índice de acidez de las grasas una vez separado el ácido y el alcohol, que se recoge en la tabla 3.4 y toma los valores de 5.01, 0.92, 0.69 y 0.48 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ para las relaciones molares 3:1, 6:1, 12:1 y 18:1, respectivamente; lo que indica que al aumentar la proporción de alcohol, se desplaza en mayor medida el equilibrio hacia la producción de ésteres y agua. El desplazamiento del equilibrio se podría deber al aumento en la concentración de uno de los reactivos y que, a mayor cantidad de metanol, el agua formada se diluiría en mayor medida y afectaría en menor grado al desarrollo de la reacción [23, 40].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, las relaciones molares MeOH:grasas que llevaron a mejores resultados fueron 6:1, 12:1 o 18:1. Teniendo en cuenta que cuanto mayor cantidad de metanol más elevados serán los costes de recuperación, así como las dimensiones de los elementos de una planta de producción, se considera como más adecuado la utilización de la relación molar MeOH:grasas de 6:1.

4.1.3. Influencia de la temperatura de reacción

Las principales variables que afectan a la reacción de esterificación son la cantidad de catalizador, la relación molar metanol:aceite, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción [18]. Las dos primeras variables ya han sido estudiadas, el tiempo de reacción se está analizando constantemente, puesto que siempre se representa la evolución del índice de acidez con el tiempo. Falta pues la temperatura de reacción, cuyo estudio se aborda en este apartado.

En la figura 3.7 se representa la evolución del índice de acidez para reacciones a diferentes temperaturas. La temperatura máxima probada fue la de ebullición del metanol a presión atmosférica, ~65ºC. Se observa que la velocidad de reacción aumentó con la temperatura y transcurridas cuatro horas, el valor más bajo de acidez se alcanzó con la temperatura máxima. El comportamiento observado es típico de una reacción endotérmica. Es decir, la temperatura, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, desplaza el equilibrio hacia los productos y, además, por otra parte, aumenta la velocidad de reacción (teoría de Arrhenius). A las temperaturas más bajas, como son 35 y 45 ºC, la forma que describe la curva del índice de acidez lleva a pensar que no se había alcanzado el equilibrio, aunque se puede intuir que la conversión final sería menor cuanto menor fuera la temperatura. Este comportamiento es similar al observado por otros autores en la esterificación de otras materias primas de alta acidez, llegando a que un aumento de temperatura favorecía el desarrollo de la esterificación [18, 41].

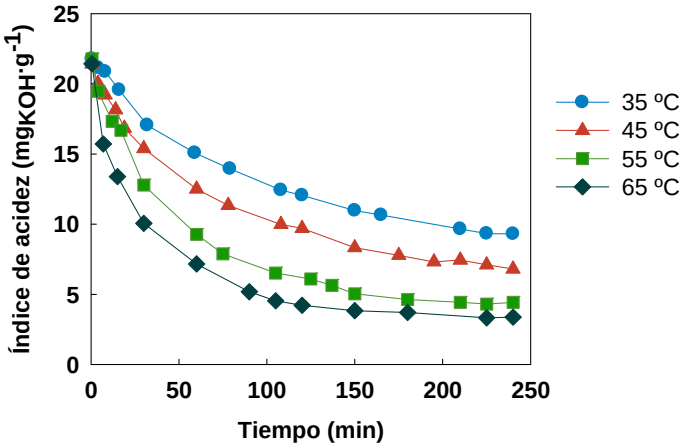


Figura 3.7. *Evolución del índice de acidez en función de la cantidad de catalizador (Condiciones de reacción: catalizador, H_2SO_4; concentración de catalizador, 0.035 mol·L^{-1}; relación molar MeOH:grasas, 6:1)*

Justo antes del tratamiento con KOH, las grasas esterificadas mostraron un índice de acidez de 5.86, 3.58, 1.61 y 0.92 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ para las reacciones a 35, 45, 55 y 65 ºC, respectivamente (tabla 3.4). Tendencia que se corresponde con los datos reflejados en la figura 3.7.

Una vez estudiadas las variables más importantes de la reacción de esterificación, conviene fijarse en los valores obtenidos para el contenido en ésteres después de la transesterificación con 1.5 % peso de KOH, respecto a la carga inicial de grasas, 6:1 de relación molar MeOH:grasas, 65 ºC y 2 h de reacción. Estos valores se recogen en la tabla 3.4, junto con el índice de acidez de la grasa esterificada y su humedad.

De los datos mostrados se deduce que la esterificación es un buen pretratamiento para alimentos con alto contenido en AGL, puesto que se consiguen materias primas con baja acidez y bajo contenido en agua. La humedad no alcanzó en ningún momento el 1 % que toleran los procesos de producción de biodiésel [23], por lo que no afectaría al desarrollo de una reacción posterior. Y, por otro lado, se obtuvo biodiésel de alto contenido en ésteres metílicos hasta con grasas de 5.86 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ que corresponde a un contenido de 2.95 % de AGL. Esto se consiguió por la elevada cantidad de catalizador (1.5 % KOH) utilizada en la transesterificación, que permitió que se desarrollase la reacción, a pesar de un posible consumo de este por parte de los AGL. Lo recomendable sería que el índice de acidez no superase el 1 % y así poder disminuir la cantidad de catalizador básico utilizada [17, 24].

4.2. Reacción de transesterificación básica

En el apartado anterior se analizaron las variables de la reacción de esterificación de las grasas animales. Seguidamente se pretenden estudiar las condiciones más adecuadas para la transesterificación básica. Para ello, se varió la concentración de catalizador añadida y la relación molar MeOH:grasas esterificadas; puesto que en estudios previos quedó demostrado que la temperatura favorece la transesterificación, esta se mantuvo constante en la máxima posible para el sistema, 65 ºC [8, 24, 42].

Las grasas que se utilizaron en este estudio fueron grasas esterificadas con 0.5 % de H_2SO_4, una relación molar MeOH:grasas de 6:1, una temperatura de 65 ºC y un tiempo de reacción de 4 h. En general todas presentaron un índice de acidez igual o próximo a 0.92 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ y una humedad cercana al 0.26 %.

4.2.1. Influencia de la concentración de catalizador

En la figura 3.8 se muestra el porcentaje de ésteres metílicos alcanzado después de someter las grasas esterificadas a transesterificación con KOH como catalizador, en diferentes concentraciones. Una cantidad de catalizador de 0.1 % respecto de la carga inicial de grasas

esterificadas no fue suficiente para que la transesterificación se desarrollase; en cambio, con 0.5 %, correspondiente a 0.062 mol·L^{-1}, se alcanzó un elevado contenido en ésteres muy similar al conseguido con 1.0 y 1.5 %.

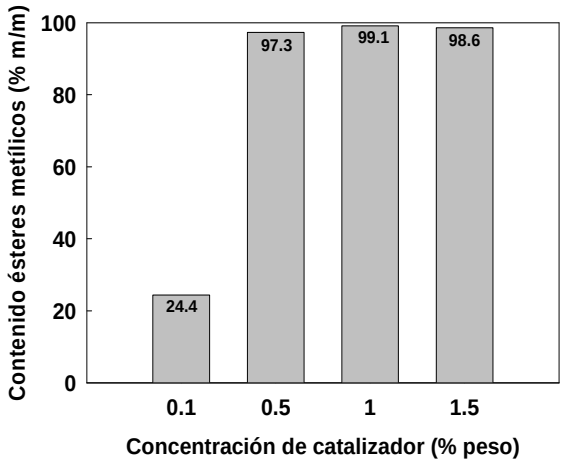


Figura 3.8. *Contenido de ésteres metílicos en función de la concentración de catalizador (Condiciones de reacción: catalizador, KOH; relación molar MeOH:grasas esterificadas, 6:1; temperatura, 65 ºC; tiempo de reacción, 2 h)*

En un rango determinado de concentración de catalizador, un aumento de este conduce a un aumento en el grado de conversión final de los triglicéridos, aunque por lo observado en trabajos previos [32], una conversión incompleta no significa que la reacción sea muy lenta y las dos horas utilizadas en este trabajo sean insuficientes, sino que, pese a que se mantenga más tiempo, la reacción no progresará hacia mayor contenido en ésteres. La reacción de transesterificación con catalizador homogéneo básico presenta desde el inicio velocidades de reacción muy elevadas que hacen que a los pocos minutos se haya alcanzado la conversión máxima [32]. La conversión incompleta puede deberse al consumo del catalizador en otras reacciones secundarias como la saponificación de los AGL que queden en el alimento [43]. Si se transesterifican grasas con un índice de acidez de 0.92 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ con una concentración de catalizador de 0.1 % respecto de las grasas iniciales, se tendrá por cada gramo de grasas, 1 mg de KOH, del cual 0.92 mg se gastarán previsiblemente en la saponificación de los AGL del alimento.

4.2.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas esterificadas

Al igual que para las reacciones de transesterificación ácida; cuando se utiliza un catalizador básico se suelen emplear relaciones molares MeOH:triglicéridos mayores a la estequiométrica para favorecer el desplazamiento del equilibrio químico hacia la producción de ésteres. Para cada sistema es necesario llevar a cabo una optimización de la cantidad de metanol, porque es un

parámetro que afecta a los resultados y, además, afecta de diferente manera según el sistema. Por esta razón, se llevaron a cabo varias reacciones con diferentes relaciones molares MeOH:grasas (3:1, 6:1, 9:1 y 12:1). Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 3.9.

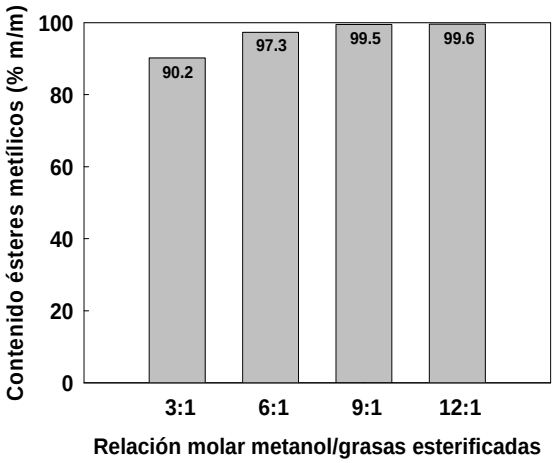


Figura 3.9. *Contenido de ésteres metílicos en función de la relación molar metanol:grasas esterificadas (Condiciones de reacción: catalizador, KOH; concentración de catalizador, 0.062mol·L^{-1}; temperatura, 65 °C; tiempo de reacción, 2 h)*

Como se observa en la figura 3.9, se alcanzaron elevadas conversiones con todos los porcentajes de MeOH usados; aunque el contenido de ésteres para la relación 3:1 fue alrededor de un 7 % menor al del resto de relaciones. Teniendo en cuenta el gasto adicional que supone utilizar elevadas cantidades de alcohol no sería necesario utilizar una relación molar MeOH:grasas esterificadas mayor de 6:1.

4.3. Estudio de los tiempos de reacción para cada etapa

Hasta el momento se han utilizado siempre los mismos tiempos de reacción, 4 h para las esterificaciones y 2 h para las transesterificaciones básicas. Cuando se observa el índice de acidez a lo largo del tiempo para la esterificación con 0.5 % de H_2SO_4, 6:1 de relación molar MeOH:grasas y 65 °C (figura 3.5a, 3.6 y 3.7), se comprueba que a los 120 min el valor alcanzado es prácticamente igual al final. Por lo tanto, es probable que con 120 min de esterificación sea suficiente para las grasas con las que se está trabajando.

Por otro lado, no se estudió el progreso con el tiempo de la transesterificación básica. Sin embargo, se tienen referencias de que esta reacción es muy rápida [3, 32], y durante la experimentación se podía observar como la viscosidad de la mezcla iba disminuyendo, señal de que los triglicéridos, con viscosidades mucho mayores, se estaban convirtiendo en ésteres [44]. Por lo tanto, probablemente esta reacción se complete antes de las dos horas. Por todo ello se

llevaron a cabo cuatro experimentos disminuyendo el tiempo de esterificación y transesterificación. Las condiciones de reacción y sus correspondientes resultados se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. *Condiciones experimentales y resultados del estudio del tiempo de esterificación y transesterificación*

Reacciones Esterificación **Catalizador, 0.5 % H_2SO_4** **Relación molar MeOH:grasas, 6:1** **Temperatura, 65 °C**		**Reacciones Transesterificación** **Catalizador, 0.5 % KOH** **Relación molar MeOH:grasas esterificadas, 6:1** **Temperatura, 65 °C** **Tiempo esterificación, 120 min**
Exp.	**Tiempo esterificación, min**	**Índ. Acidez, $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$**
1	240	1.08
2	120	2.11
Exp.	**Tiempo transesterificación, min**	**Cont. ésteres, %**
3	60	97.2
4	30	95.7

Como se observa en la tabla 3.5, la disminución del tiempo de esterificación de 240 a 120 min provocó una menor caída de la acidez de las grasas, pero esta se mantuvo en un valor cercano a 1 % de AGL, valor suficientemente bajo para que la reacción de transesterificación básica se produjera con normalidad. Por su lado, la utilización de 60 min para la transesterificación básica no repercutió en las propiedades del biodiésel obtenido, puesto que el contenido en ésteres se siguió manteniendo en valores cercanos a 97 %. Sin embargo, con 30 min de transesterificación el contenido en ésteres disminuyó alrededor de un 2 %, que dependiendo de las necesidades de cada caso, podría bastar o no la conversión alcanzada.

5. ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

El estudio cinético de una reacción química se basa en la determinación de la ecuación que represente la velocidad del proceso en función de las concentraciones de las especies reactantes y de la constante cinética. Para ello es muy importante disponer o proponer un modelo cinético o mecanismo de reacción. La comprobación de la validez del modelo pasa por el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones matemáticas deducibles del mismo, lo cual puede hacerse con o sin integración de la ecuación diferencial, es decir, mediante método integral o diferencial, respectivamente. En todo caso hay que tener en cuenta que un mecanismo de reacción es una hipótesis a nivel molecular de cómo transcurre la misma y, por tanto, no sería posible de

ratificar. No obstante, cuando un mecanismo origina ecuaciones verificables experimentalmente, se puede considerar como válido. En este sentido, como es sabido, mecanismos diferentes pueden conducir a las mismas ecuaciones y, en consecuencia, pueden establecerse varios mecanismos válidos.

La cinética de la esterificación se ha estudiado previamente, pero, en la mayoría de los casos, con AGL puros como el ácido oleico [45], ácido palmítico [46], el ácido levulínico [47] o aceites acidificados artificialmente. Sendzikiene y col. [48] estudiaron la reacción de esterificación directa del ácido oleico en presencia de triglicéridos con metanol y ácido sulfúrico como catalizador, obtuvieron una cinética de orden uno respecto al ácido. Berrios y col. [34] estudiaron la esterificación de una mezcla de ácidos grasos (palmítico, esteárico, oleico y linoleico, mayoritariamente) en presencia de triglicéridos, con metanol y ácido sulfúrico; también propusieron una cinética de primer orden para la reacción directa; sin embargo, tuvieron también en cuenta la reacción inversa mediante una cinética de segundo orden. Posteriormente, se probó este mismo modelo cinético para la esterificación de aceites de fritura [49] obteniéndose resultados satisfactorios. Aranda y col. [50] analizaron la esterificación de un residuo de la extracción de aceite de palma, compuesto por ácidos grasos libres, principalmente, palmítico y oleico, obteniéndose buenos ajustes de los datos experimentales sin tener en cuenta el sentido inverso de la reacción de esterificación, llegándose a que la ecuación cinética es de orden ~1.2 para los ácidos grasos y la concentración de metanol no afecta a la velocidad, siendo la relación metanol:AGL de 3:1.

5.1. Reacciones secundarias

Pisarello y col. [51] realizaron un estudio cinético de la esterificación de aceites acidificados en el cual, además de la reacción de esterificación, tuvieron en cuenta otras reacciones secundarias. Normalmente, las materias primas con alta acidez suelen ser mezclas complejas, las cuales típicamente contienen triglicéridos y AGL como principales componentes; además de ellos, suelen presentar otros componentes como fosfolípidos, pigmentos y materia insaponificable como impurezas. Estos autores evaluaron las posibles reacciones secundarias como son la transesterificación de tri–, di– y monoglicéridos, la hidrólisis de glicéridos y la alquilación del ácido sulfúrico con el alcohol. De todas ellas la última resultó ser la reacción con el mayor impacto en la cinética de este sistema.

En el presente trabajo de tesis se ha determinado la variación del índice de acidez del medio de reacción debido a la alquilación del ácido sulfúrico. Para ello se ha simulado una reacción,

utilizando las mismas condiciones que si de la reacción se tratase, pero empleando biodiésel en lugar de grasas. De esta forma no se producirá la esterificación pero sí la alquilación del ácido. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.10, siendo representados por triángulos rojos. El índice de acidez de la mezcla disminuye al producirse la alquilación del ácido, por lo que la disminución tan pronunciada de la acidez durante los primeros momentos de reacción, observada en muchas de las reacciones mostradas en las figuras 3.5–3.7, no solo era debida a la velocidad de la reacción de esterificación, sino a la alquilación del sulfúrico que enmascaraba los datos.

De cara al desarrollo de un modelo cinético, se ha calculado el valor real del índice de acidez que correspondería a las grasas, como la diferencia entre el índice de acidez medido durante la reacción y el de la reacción de alquilación. Estos valores corresponden a los datos representados por círculos blancos y línea negra discontinua mostrados en la figura 3.10. Para comprobar que no existen otras interacciones que afecten al índice de acidez, se llevó a cabo una esterificación durante la cual se tomaron muestras de mayor volumen (3.5 mL) que se lavaron con agua destilada para eliminar completamente posibles restos de catalizador y alcohol y se midió su acidez. Los valores del índice de acidez se representan en la figura 3.10 como cuadrados verdes y coinciden adecuadamente con los calculados por el método anterior. Por lo tanto, sería posible calcular la concentración de AGL durante la reacción utilizando el índice de acidez del medio de reacción y el correspondiente a la alquilación del ácido sulfúrico.

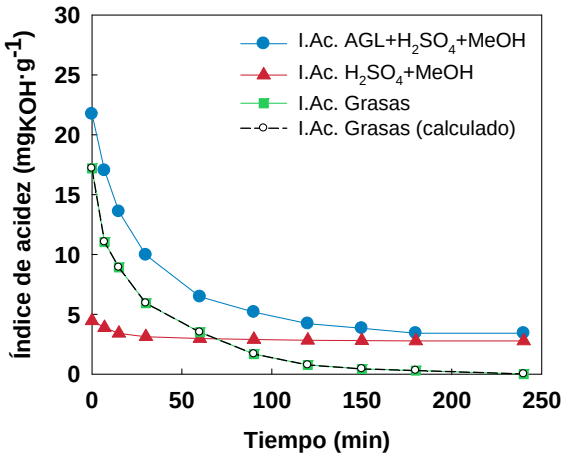


Figura 3.10. *Variación del índice de acidez para diferentes muestras (Condiciones de reacción: concentración de catalizador, 0.5 % H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 6:1; temperatura, 65 ºC)*

5.2. Modelo cinético

Pese a la existencia de reacciones secundarias, varios autores han comprobado que la concentración de AGL a lo largo de la reacción se puede ajustar satisfactoriamente a un modelo cinético simple en el que solamente se tiene en cuenta la reacción de esterificación [34, 50, 51]. La reacción de esterificación (figura 3.2) se puede representar por el siguiente esquema:

$$A + B \rightleftharpoons C + D \tag{3.1}$$

donde A representa los ácidos grasos libres, B el metanol, C los esteres metílicos y D el agua formada. En base a estudios anteriores [34, 49] y teniendo en cuenta las condiciones de trabajo de este bloque experimental, se asume que la reacción de esterificación es un proceso heterogéneo reversible durante el cual la velocidad del proceso está controlada por la reacción química. Además, la velocidad de la reacción no catalizada es insignificante en comparación con la reacción catalizada y la reacción ocurrirá en la fase del aceite, que en este caso es la fase de las grasas. Las relaciones molares metanol:grasas estudiadas van de 3:1 a 18:1 que respecto a los AGL, resultan ser de 10:1 a 65:1. Debido a la concentración tan elevada de metanol, se puede asumir que esta va a permanecer constante durante todo el proceso y se incluirá en la constante cinética de la reacción directa, como se ha hecho en estudios anteriores [34, 49, 52].

En general, los modelos que mejor representaban la reacción de esterificación fueron el orden uno respecto a la concentración de ácidos grasos, ésteres y agua, para la reacción directa y la inversa [34, 49, 51], u orden mayor que uno respecto a los ácidos grasos, considerando solamente la reacción directa [50]. Por lo tanto, en este trabajo se ha comenzado considerando la ecuación cinética como de pseudo–primer orden en la reacción directa y primer orden respecto a C y D en la reacción inversa, de acuerdo a la siguiente ley cinética:

$$-r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[C][D] \tag{3.2}$$

donde –d[A]/dt representa el consumo del reactivo A, en $mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ [A], [C] y [D] corresponden a las concentraciones de AGL, ésteres metílicos y agua, en $mol \cdot L^{-1}$, respectivamente, y las constantes pseudo–cinéticas vienen representadas por k_1 y k_2 para la reacción directa y la inversa, respectivamente, donde se ha englobado la concentración de metanol y la posible contribución del ácido sulfúrico como catalizador.

Considerando la relación existente entre concentración de reactante y su conversión, así como la estequiometría del proceso, puede definirse la ecuación de velocidad en función de la conversión del proceso, del siguiente modo:

$$[A] = [A]_0 (1 - X) \tag{3.3}$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 (1 - X) - k_2 [A]_0 X^2 \tag{3.4}$$

donde $[A]_0$ representa la concentración inicial de A y X es la conversión de los ácidos grasos libres (A).

Se ha tomado como modelo el experimento 2 de la tabla 3.4, en la cual se utilizó 0.5 % peso H_2SO_4, una relación molar MeOH:grasas de 6:1 y 65 ºC. El ajuste de los datos experimentales se ha llevado a cabo mediante método diferencial con el programa MicroMath Scientist, obteniéndose la curva representada en la figura 3.11.

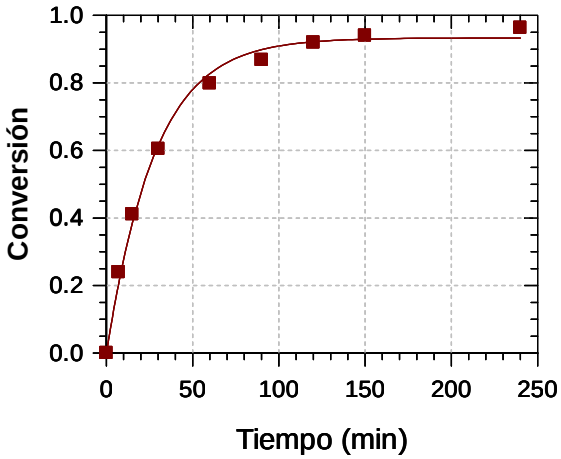


Figura 3.11. *Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético. Ecuación 3.4 (Condiciones de reacción: catalizador, 0.5 % H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 6:1; temperatura, 65 ºC)*

Como se puede observar, la ecuación cinética no representa con exactitud los datos experimentales, ya que en la parte final de la reacción la curva no corresponde exactamente con los datos experimentales mostrando diferente valor para la conversión en el equilibrio. Por esta razón se ha optado por comprobar el orden de reacción para los ácidos grasos libres que mejor se ajuste a los datos experimentales, considerándose la siguiente expresión, donde M representa el orden de reacción respecto a los AGL.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 (1 - X)^M [A]_0^{M-1} - k_2 [A]_0 X^2 \tag{3.5}$$

En la figura 3.12a se representa el ajuste de la ecuación 3.5 a los datos experimentales, donde se puede comprobar la exactitud con la que se ajustan todos los puntos de la curva. Bajo estas condiciones los valores obtenidos de k_1, k_2 y M son de 0.0770, 0.0002 y 1.50, respectivamente. La consideración de un orden de reacción de 1.50 para los AGL mejora el ajuste sustancialmente. Teniendo en cuenta que la constante cinética de la reacción directa es sustancialmente mayor a la de la reacción inversa se puede considerar una ecuación de velocidad que solo dependa de la reacción directa. Este es el caso de la ecuación 3.6, cuyo ajuste se muestra en la figura 3.12b con un coeficiente R^2 de 0.99995 y una constante cinética k_1 de 0.0770. Por lo tanto, se obtienen los mismos valores con uno u otro ajuste, mientras que la consideración de solamente una reacción directa permite trabajar con el método integral utilizando expresiones más sencillas. Por lo que el resto de experimentos se han analizado según la ecuación cinética 3.6, en su forma integral (ecuación 3.7).

$$\frac{dX}{dt} = k_1 (1-X)^{1.5} [A]_0^{0.5} \tag{3.6}$$

$$\frac{1-(1-X)^{0.5}}{(1-X)^{0.5}} = 0.5 \cdot [A]_0^{0.5} \cdot k_1 \cdot t \tag{3.7}$$

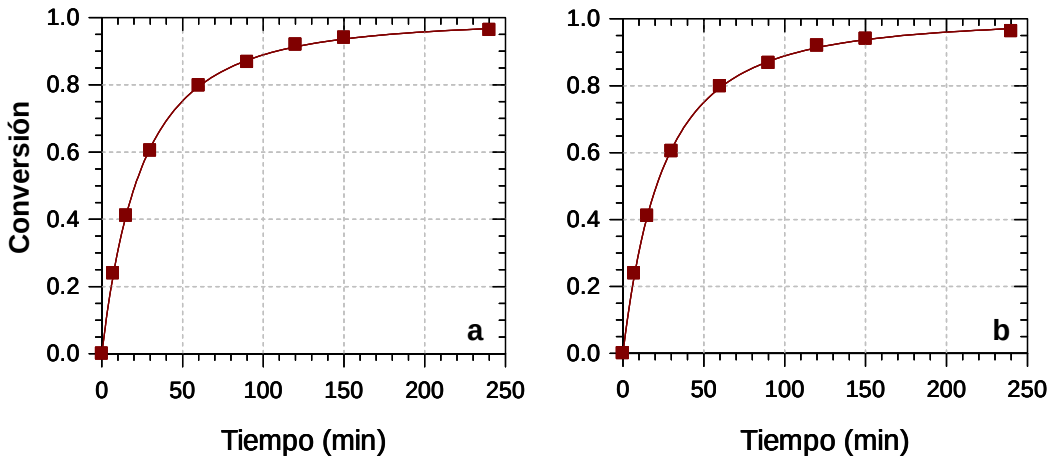


Figura 3.12. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético. A) Ecuación 3.5. B) Ecuación 3.6 (Condiciones de reacción: catalizador, 0.5 % H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 6:1; temperatura, 65 °C)

5.2.1. Influencia de la concentración de catalizador

Mediante la realización de los experimentos 1–4 mostrados en la tabla 3.4 y la figura 3.5a, se ha estudiado la influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la reacción de esterificación. Una vez determinado el índice de acidez que corresponde realmente a los AGL de la mezcla de

reacción, eliminando la acidez correspondiente al catalizador, se han ajustado los resultados obtenidos al modelo cinético propuesto y los resultados se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. *Constante cinética y coeficiente R^2 del ajuste de la ecuación cinética 3.7. Influencia de la concentración de catalizador*

Condiciones de reacción **Catalizador, H_2SO_4** **Relación molar MeOH:grasas, 6:1** **Temperatura, 65 ºC**		
Conc. Catalizador, mol·L^{-1}	**k_1, L$^{0.5}$·min^{-1}·mol$^{0.5}$**	**R^2**
0.035	0.078	0.99
0.071	0.137	0.97
0.142	0.298	0.98

Los valores de la constante cinética muestran que un aumento en la concentración de catalizador, produce un aumento en la constante de la reacción; lo que lleva a pensar en k_1 como una constante cinética aparente que englobaría una contribución catalítica y otra no catalítica de acuerdo a la ecuación 3.8:

$$k_1 = k'[H_2SO_4] + k'' \tag{3.8}$$

siendo $[H_2SO_4]$ la concentración de catalizador, expresada en mol·L^{-1}, k' la constante cinética correspondiente a la contribución catalítica, en L$^{1.5}$·mol$^{-1.5}$·min^{-1}, y k'' la constante cinética de la contribución no catalítica, en L$^{0.5}$·mol$^{-0.5}$·min^{-1}. En tal caso, la representación de los valores de k_1 (tabla 3.6) en función de la concentración de catalizador debería conducir a una línea recta de ordenada en el origen k'' y pendiente k'. Para verificar esta hipótesis se ha realizado dicha representación y los resultados se muestran en la figura 3.13 donde se comprueba que los valores de la constante cinética se ajustan adecuadamente a una línea recta. Por otra parte, el valor de la ordenada en el origen fue muy pequeño, pudiéndose afirmar que el proceso no catalítico contribuye muy poco a la reacción global de esterificación.

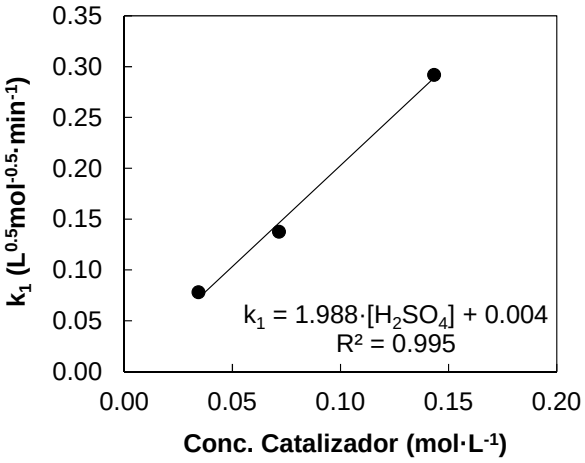


Figura 3.13. *Constante cinética en función de la concentración de catalizador (Condiciones de reacción: catalizador, H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 6:1; temperatura, 65 ºC)*

5.2.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas

Los experimentos 2, 12–14 de la tabla 3.4 y la figura 3.6 se han utilizado para estudiar el efecto de la relación molar MeOH:grasas, se ha procedido de igual manera que en el apartado anterior. Se ha determinado el índice de acidez que corresponde a los AGL, eliminando la acidez correspondiente al catalizador y se ha comprobado el ajuste del modelo cinético propuesto a los datos. El valor de la constante cinética, así como el coeficiente R^2 se recogen en la tabla 3.7 para cada uno de los experimentos.

Tabla 3.7. *Constante cinética y coeficiente R^2 del ajuste de la ecuación cinética 3.7. Influencia de la relación molar metanol:grasas*

Condiciones de reacción
Catalizador, H_2SO_4
Concentración Catalizador, 0.035 mol·L^{-1}
Temperatura, 65 ºC

Relación molar MeOH:grasas	k_1, $L^{0.5}\cdot mol^{-0.5}\cdot min^{-1}$	R^2	$k_1/[MeOH]_0$, $L^{1.5}\cdot mol^{-1.5}\cdot min^{-1}$
3:1	0.021	0.97	0.008
6:1	0.078	0.99	0.016
12:1	0.120	0.99	0.015
18:1	0.165	0.99	0.016

Debido a la elevada concentración de metanol utilizada para cada una de las reacciones, se ha considerado constante a lo largo del tiempo, quedando englobada dentro de la constante k_1 en la ecuación cinética 3.6. Como se observa en la tabla 3.7, la constante k_1 aumenta a medida que lo hace la concentración de metanol; sin embargo, si se extrajera la concentración de alcohol, se obtendría una constante cinética con valor de 0.015–0.016 $L^{1.5}\cdot mol^{-1.5}\cdot min^{-1}$ para relaciones molares MeOH:grasas de 6 a 18:1. De estos resultados se deduce que el modelo simplificado adoptado para el análisis de la reacción no representa satisfactoriamente las condiciones de reacción correspondientes a una relación molar MeOH:grasas de 3:1, bien por el efecto que pueda presentar la variación de la concentración de alcohol a lo largo de la reacción, o bien porque en las citadas condiciones la reacción inversa pueda tener mayor importancia.

Teniendo en cuenta los resultados del estudio de influencia de la concentración de catalizador y la relación molar metanol:grasas, en las condiciones estudiadas se podría asumir la siguiente expresión cinética:

$$-r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^{1.5} = \left(k\,[H_2SO_4]\right)[B][A]^{1.5} \qquad (3.9)$$

5.2.3. Influencia de la temperatura de reacción

Una vez determinada la expresión cinética se ha analizado la influencia de la temperatura en la reacción de esterificación. Llevando a cabo los mismos pasos que se han desarrollado con anterioridad, esta vez para las reacciones 2, 15–17 de la tabla 3.4 y figura 3.7. Mediante la aplicación de la ecuación 3.9 se ha obtenido la constante k que correspondería con la constante cinética real del proceso y se han recogido los datos en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. *Constantes cinéticas y coeficiente R^2 del ajuste de la ecuación cinética 3.7 y 3.9. Influencia de la temperatura de reacción*

Condiciones de reacción
Catalizador, H_2SO_4
Concentración Catalizador, 0.035 mol·L^{-1}
Relación molar MeOH:grasas, 6:1

Temperatura, ºC	k_1, $L^{0.5}\cdot mol^{-0.5}\cdot min^{-1}$	k, $L^{2.5}\cdot mol^{-2.5}\cdot min^{-1}$	R^2
35	0.016	0.093	0.98
45	0.028	0.160	0.98
55	0.052	0.296	0.99
65	0.078	0.447	0.99

En la tabla 3.8 se observa la variación de la constante cinética con la temperatura, esta variación suele estar regida por la ecuación de Arrhenius que en forma logarítmica presenta la siguiente expresión:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} + \ln A_0 \qquad (3.10)$$

donde E_a es la energía de activación, en kJ·mol^{-1}, R es la constante universal de los gases, en kJ·mol^{-1}·K^{-1}, T es la temperatura de reacción, en K, y A_0 es una constante denominada factor pre–exponencial o factor de frecuencia. De la representación del logaritmo neperiano de la constante cinética frente a la inversa de la temperatura se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinan la energía de activación y el factor pre–exponencial, respectivamente. En la figura 3.14 se ha llevado a cabo dicha representación para los datos experimentales, obteniéndose una línea recta de cuyo ajuste se desprenden los datos recogidos en la tabla 3.9.

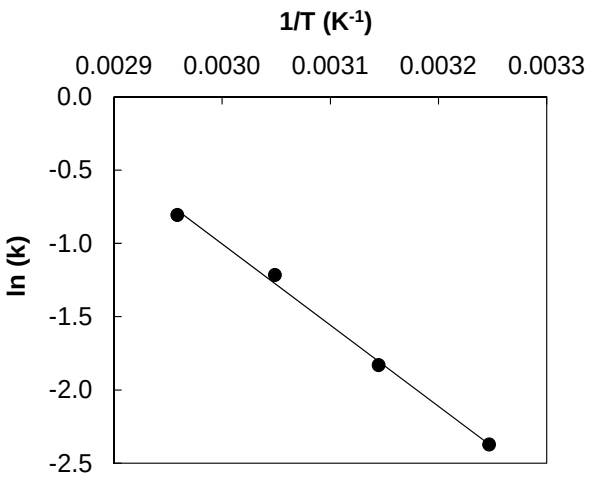


Figura 3.14. *Representación de la ecuación de Arrhenius en su forma normalizada (Condiciones de reacción: catalizador, 0.5 % H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 6:1)*

Tabla 3.9. *Determinación de la energía de activación y el factor pre–exponencial mediante el ajuste de la ecuación de Arrhenius*

A_0, $L^{2.5}\cdot mol^{-2.5}\cdot min^{-1}$	E_a, $kJ\cdot mol^{-1}$	R^2
$6\cdot10^6$	46.04	0.996

El valor obtenido de la energía de activación se encuentra dentro del rango de los determinados por otros autores, para la reacción directa. Como se puede observar en la tabla 3.10, solo en el primero de los casos el rango de temperaturas de reacción es similar al utilizado en el presente trabajo, mostrando valores de energía de activación muy similares al valor obtenido. La diferencia entre las energías de activación para los dos últimos casos tampoco es excesivamente significativa, se está dentro del mismo orden de magnitud. En estos casos se utilizaron 130–160 °C y 60–100 °C, respectivamente; además, para el residuo de aceite de palma, las concentraciones de catalizador fueron de 0.01 a 0.05 % mientras que para el aceite de fritura fue el doble (0.10 % H_2SO_4). Estos cambios en las determinaciones experimentales pueden explicar las diferencias en las energías de activación, si bien, como se ha indicado, el orden de magnitud de unas y otras es el mismo.

Tabla 3.10. *Valores bibliográficos de energía de activación para la reacción de esterificación*

Alimento	E_a, $kJ\cdot mol^{-1}$	Referencias
Mézcla ácidos grasos libres en aceite de girasol (2.5–3.5 % AGL), 30–60 °C	50.75, 44.56	[34]
Residuo de aceite de palma (100 % AGL), 130–160 °C	63.00, 42.10, 27.33	[50]
Aceite de fritura usado (2.14 % AGL), 60–100 °C	28.69	[49]

6. TRANSESTERIFICACIÓN ÁCIDA EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS DE METANOL

Como se ha podido observar en el apartado 3 del presente capítulo, la transesterificación con catalizador ácido es una reacción que transcurre de forma lenta, llegándose a un contenido en ésteres de 90.9 % en 48 h. En bibliografía se ha constatado que esta reacción mejora con el aumento de la temperatura de reacción [15]. A presión atmosférica la máxima temperatura que se puede alcanzar es la de ebullición del metanol, ~65 ºC. Por este motivo se decidió trabajar a presiones superiores a la atmosférica, que permitía elevar la temperatura de reacción, originando una mayor velocidad de reacción.

Es frecuente encontrar en bibliografía trabajos en los que se ha llevado a cabo la producción de biodiésel en condiciones supercríticas. Se trata de procesos en los que se logran altas conversiones en cortos tiempos de reacción, incluso no siendo necesaria la presencia de catalizador [53-58]. Las temperaturas habitualmente empleadas se encuentran entre 280 y 400 ºC, bajo presiones de 20 a 45 MPa. Estas condiciones sobrepasan la temperatura y presión críticas del metanol, 240 ºC y 8.09 MPa [59]. Bajo estas condiciones las relaciones molares MeOH:aceite más usadas fueron cercanas a 42:1 con tiempos de reacción de alrededor de 30 min.

La principal ventaja de este tipo de procesos es que no necesitan la presencia de un catalizador, siendo, además, menos susceptibles al tipo de aceite usado. Sin embargo, presentan importantes inconvenientes como es el trabajar a altas temperaturas y presiones, que conlleva elevados costes de los materiales, alto gasto energético y gran peligrosidad [60].

Para evitar la utilización de condiciones tan severas, es posible trabajar bajo condiciones subcríticas del metanol, es decir por debajo de su punto crítico. En el proceso en condiciones subcríticas se acoplan entre sí el efecto del aumento de temperatura y presión con la catálisis, pues en este caso es necesario utilizar catalizador. La cantidad de catalizador se suele ver muy reducida respecto al proceso a presión atmosférica y el coste al trabajar en condiciones más suaves que las condiciones supercríticas, también es bastante menor. Se reducen riesgos al no trabajar a presión tan elevada y se reduce coste energético debido a la menor temperatura [61-64].

En este bloque de experimentos se llevó a cabo la producción de biodiésel a partir de grasas animales mediante transesterificación con H_2SO_4, utilizando presiones mayores a la atmosférica

pero menores a la crítica del metanol. La mezcla de reactivos se coloca en un reactor cerrado herméticamente y diseñado para soportar altas presiones y con una camisa calefactora se aumenta la temperatura del medio por encima del punto de ebullición de metanol a presión atmosférica, 64.7 ºC. De este modo se trabaja a presiones cercanas a la presión de vapor del metanol para cada temperatura establecida y, en algunos casos, mediante la adición de nitrógeno, se consiguen presiones algo mayores para evitar que parte del metanol añadido pase a fase vapor.

Por motivos de disponibilidad, las grasas que se usaron son las grasas denominadas con la letra B y cuyas propiedades se muestran en la tabla 3.2. Su contenido en AGL ascendía a 4.94 % y su humedad a 0.16 %, por lo que el método de transesterificación con catalizador ácido puede ser adecuado para su conversión a biodiésel.

Las principales variables del proceso son la temperatura de reacción, la relación molar metanol:grasas, la concentración de catalizador, el tiempo de reacción y la presión. Para su estudio se llevaron a cabo las reacciones cuyas condiciones experimentales se muestran en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. *Condiciones experimentales y resultados de las reacciones de transesterificación ácida con ácido sulfúrico, en condiciones subcríticas*

Exp.	Conc. Catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{gras}^{-1}$ ($mol\cdot L^{-1}$)	Relación molar MeOH:grasas	T, ºC	Tiempo, h	Presión, bar *	Cont. ésteres, %
1	1.9 (0.10)	18:1	75	2	S/F	53.7
2	1.9 (0.10)	18:1	90	2	S/F	66.4
3	1.9 (0.10)	18:1	105	2	S/F	91.0
4	1.9 (0.10)	18:1	130	2	S/F	89.8
5	1.9 (0.10)	18:1	145	2	S/F	85.5
6	1.9 (0.10)	18:1	180	2	S/F	73.5
7	1.9 (0.10)	18:1	205	2	S/F	64.3
8	1.8 (0.10)	15:1	105	2	S/F	83.2
9	2.1 (0.10)	21:1	105	2	S/F	90.3
10	2.2 (0.10)	24:1	105	2	S/F	90.8
11	1.0 (0.05)	18:1	105	2	S/F	86.3
12	2.9(0.15)	18:1	105	2	S/F	91.8
13	3.9(0.20)	18:1	105	2	S/F	92.0
14	4.9(0.25)	18:1	105	2	S/F	91.0
15	1.9 (0. 10)	18:1	105	1	S/F	75.6
16	1.9 (0. 10)	18:1	105	3	S/F	91.9
17	1.9 (0. 10)	18:1	105	6	S/F	93.2

* *S/F: Presión no fijada, varía según la temperatura del medio*

6.1. Influencia de la temperatura de reacción

Las reacciones especificadas en la tabla 3.11, se llevaron a cabo en un autoclave cerrado herméticamente que fue calentado progresivamente hasta alcanzar la temperatura de reacción. Dadas las características del reactor, la temperatura de reacción no se mantuvo durante las dos horas de reacción, sino que los reactivos se introducían a temperatura ambiente en el reactor y, una vez cerrado herméticamente, se procedía a su calentamiento. Por este motivo, durante los primeros minutos, se producía un gradiente térmico que duraba más o menos tiempo en función de la temperatura final a alcanzar. Por otro lado, la temperatura programada distó en cierta medida de la temperatura real alcanzada en cada experimento. Los perfiles térmicos en función del tiempo se muestran en la figura 3.19.

En la figura 3.15 se representa el contenido en ésteres metílicos del biodiésel obtenido a diferentes temperaturas de reacción.

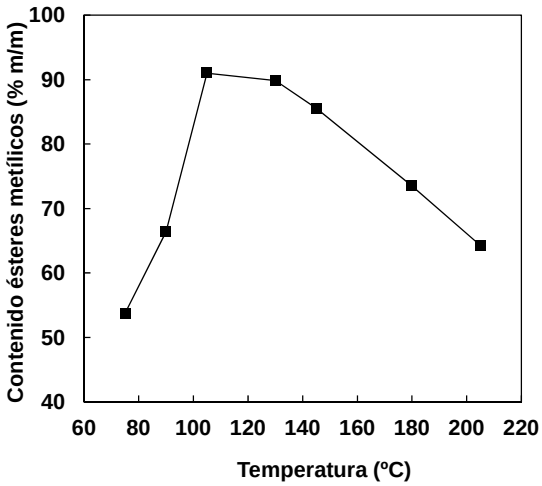


Figura 3.15. *Contenido de ésteres metílicos en función de la temperatura de reacción (Condiciones de reacción: concentración de catalizador, 0.10 mol·L^{-1} H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 18:1; tiempo de reacción, 2 h)*

Como se observa en la figura anterior, la temperatura ejerció un efecto positivo sobre la conversión hasta alcanzarse 105 ºC. A dicha temperatura se produjo el máximo contenido de ésteres metílicos (92 %). Cabría pensar que el porcentaje de ésteres debía seguir aumentado con la temperatura, ya que esta favorece la esterificación de los AGL y la transesterificación de los triglicéridos [15, 49]. Sin embargo, cuando se superaron 105 ºC, el contenido de ésteres disminuyó hasta alcanzarse 64.3 % a 205 ºC. Este comportamiento podría deberse al aumento de la velocidad de alguna reacción secundaria. En las reacciones llevadas a cabo a 180 y 205 ºC se encontró junto al producto de reacción un sólido negro de aspecto gelatinoso, por lo que se pensó que el aumento de temperatura en un medio tan altamente ácido podría promover la deshidratación de la glicerina, dando lugar al sólido encontrado en las citadas reacciones [65,

66]. Dicha deshidratación conllevaría el consumo de catalizador, imposibilitando la transesterificación completa.

6.2. Influencia de la relación molar metanol:grasas

Al igual que para los estudios a presión atmosférica, cuando se trabaja a mayor presión, en condiciones subcríticas o supercríticas, el aumento de la relación molar metanol:aceite mejora el proceso [61-64, 67]. Así, en trabajos previos, se obtuvieron buenos resultados con grasas de hasta 1.62 % de AGL, utilizándose 335 ºC, 20 MPa, una relación molar MeOH:grasas de 45:1 y 15 min de tiempo de reacción [68]. Además de existir numerosos trabajos con aceites vegetales convencionales y alternativos [69], también se ha trabajado con aceites usados obteniéndose altos contenidos de ésteres a temperaturas cercanas a los 250 ºC y relación molar MeOH:aceite de 41:1 [70], o a temperaturas algo mayores, 271 ºC, 23 MPa, 20 min de reacción y 34:1 de relación molar MeOH:aceite [58]. En un proceso continuo con grasa de pollo, de 12 % de AGL, se redujo en gran medida la cantidad de metanol necesaria para la transesterificación, necesitándose una relación de 9:1. La presión de trabajo estuvo entre 10 y 30 MPa y los tiempos de residencia de 6 a 10 min, sin embargo, se necesitaron temperaturas de 400 ºC, produciéndose la descomposición térmica de algunos de los principales ésteres [71].

En general, en la transesterificación bajo condiciones de metanol supercrítico, las relaciones molares MeOH:aceite que se suelen emplear rondan la relación 40:1 [58, 68-70]. En cambio, en los procesos en condiciones subcríticas en los que se cuenta con una pequeña concentración de catalizador, la proporción óptima de metanol se suele ver significativamente reducida [62-64, 72]. Por esta razón, en la presente serie experimental, se estudiaron las relaciones 15:1, 18:1, 21:1 y 24:1, mostrándose el contenido de ésteres alcanzado en la figura 3.16.

El aumento de la proporción de metanol produjo un aumento del contenido de ésteres cuando se pasaba de 15:1 a 18:1. A partir de esta proporción, la concentración de ésteres se mantuvo prácticamente constante, no reportando beneficios el aumento de dicho reactivo. Por lo tanto, en el caso estudiado, no conviene utilizar una relación molar MeOH:grasas mayor de 18:1.

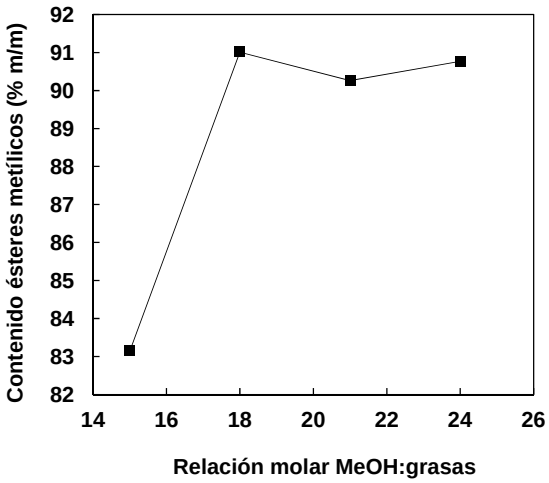


Figura 3.16. *Contenido de ésteres metílicos en función de la relación molar MeOH:grasas (Condiciones de reacción: concentración de catalizador, 0.10 mol·L^{-1} H_2SO_4; temperatura, 105 ºC; tiempo de reacción, 2 h)*

6.3. Influencia de la concentración de catalizador

Como ha quedado reflejado en el apartado 3.1 del presente capítulo, la concentración de catalizador influye fuertemente en la transesterificación con catalizador ácido. Las grasas utilizadas en dicho apartado son grasas con prácticamente el doble de AGL (10.7 % de las grasas A, frente a 4.94 % de las grasas B) y la concentración de catalizador necesaria para alcanzar altos contenidos de ésteres metílicos fue de 1.12 mol·L^{-1}. Al aumentarse la temperatura, la reacción progresará más rápidamente, por lo que se puede pensar en una disminución de la concentración de catalizador, estudiándose en este caso concentraciones de H_2SO_4 de 0.05, 0.10, 0.20 y 0.25 mol·L^{-1} (figura 3.17).

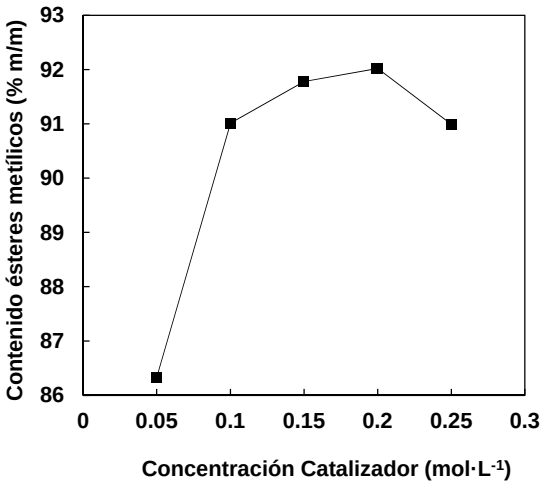


Figura 3.17. *Contenido de ésteres metílicos en función de la concentración de catalizador (Condiciones de reacción: catalizador, H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 18:1; temperatura, 105 ºC; tiempo de reacción, 2 h)*

En la figura 3.17 se muestra el contenido de ésteres metílicos en función de la concentración de catalizador. Un aumento de 0.05 a 0.10 mol·L^{-1} dio lugar a un aumento de prácticamente un 5 % de ésteres metílicos alcanzándose un 91.0 %; en cambio, el aumento de concentración de catalizador hasta 0.25 mol·L^{-1} no reportó mejoras significativas, por lo que lo más adecuado sería trabajar con concentraciones de 0.10 a 0.20 mol·L^{-1}de H_2SO_4.

6.4. Influencia del tiempo de reacción

En general, como se puede observar en la tabla 3.11, el resto de experimentos tuvieron un tiempo de reacción de 2 h. En esta serie experimental (exp. 3, 15–17, tabla 3.11), se varió el tiempo de reacción utilizándose 1, 2, 3 y 6 horas, mientras que el resto de variables se mantuvieron constantes. Como se observa en la figura 3.18, con dos horas de reacción ya se había alcanzado una conversión elevada, aumentando solo un 2 % al cabo de cuatro horas más. No se alcanzó un contenido en ésteres mayor de 93.2 %, a pesar de las 6 h de reacción; este hecho podría explicarse porque se están desarrollando simultáneamente reacciones de esterificación de AGL y transesterificación de triglicéridos. En la primera de ellas, además de los ésteres se produce agua que afecta a ambas reacciones por la afinidad del catalizador (H_2SO_4) hacia el agua. El ácido tenderá a migrar desde el medio orgánico al agua formada quedando inservible para su actuación como catalizador [17, 23].

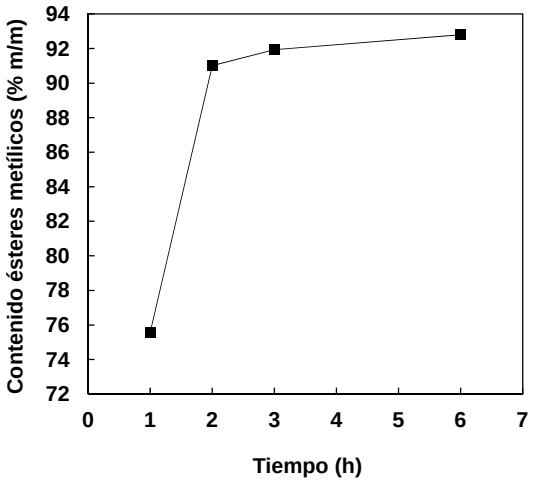


Figura 3.18. *Contenido de ésteres metílicos en función del tiempo de reacción (Condiciones de reacción: concentración de catalizador, 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 18:1; temperatura, 105 °C)*

6.5. Perfiles de temperatura y presión

Como se ha indicado, los reactivos se introducían en el reactor a temperatura ambiente y durante el considerado como tiempo de reacción se producía su calentamiento hasta la

temperatura deseada. La presión del medio venía dada por la presión de vapor de la mezcla reaccionante en los experimentos de la tabla 3.11; puesto que el reactor se cerraba herméticamente sin introducir ningún gas auxiliar que aumentara la presión del medio.

En la figura 3.19 se muestran los perfiles de temperatura a lo largo del tiempo de las reacciones con las que se estudió la influencia de la temperatura. Como se puede observar, la temperatura inicial para todos los experimentos fue cercana a 20 ºC y el perfil de calentamiento mostró la misma tendencia para todos los casos, indistintamente de la temperatura a alcanzar. Este fue un parámetro establecido por el equipo, que no pudo controlarse. Llegando a que a mayor temperatura se requirió más tiempo hasta alcanzar la temperatura programada, de forma que el experimento llevado a cabo a 205 ºC se mantuvo 2 h en el interior del reactor pero solo durante 40 min estuvo a 205 ºC.

Cabe pensar que en un proceso a mayor escala este fenómeno sería controlable y el tiempo de reacción, podría, posiblemente, reducirse gracias a un calentamiento más rápido.

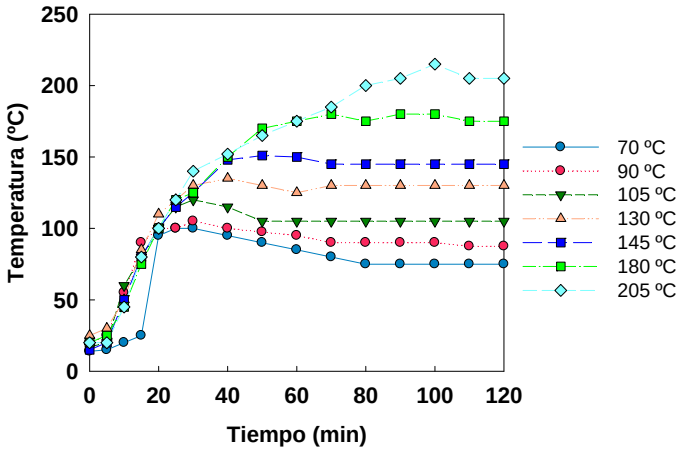


Figura 3.19. *Perfil de temperatura en función de la temperatura de reacción (Condiciones de reacción: concentración de catalizador, 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 18:1, tiempo de reacción, 2 h)*

Al igual que la temperatura fue variando a lo largo del tiempo, la presión del medio también lo hizo, aumentando conforme lo hacía la primera variable. En la figura 3.20 se representa la presión del medio frente a la temperatura de reacción en cada caso. Se ha creído oportuno representar, además, la presión de vapor del metanol puro en función de la temperatura para compararlos con los resultados experimentales [73]. La relación presión–temperatura de la mezcla, prácticamente, se corresponde con la presión de vapor del metanol, por lo tanto es este el principal responsable del aumento de presión en el interior del reactor.

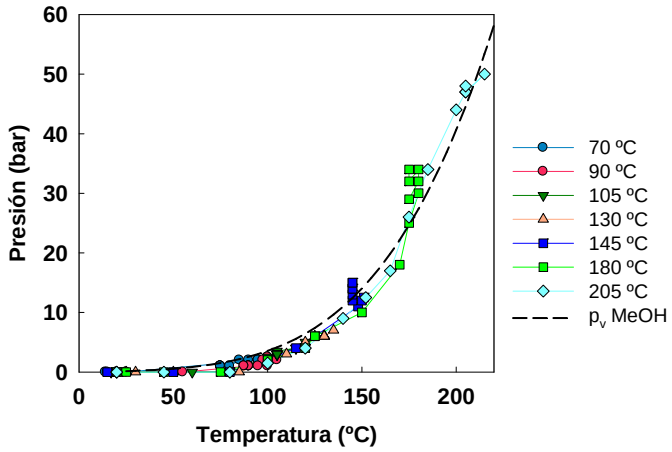


Figura 3.20. *Presión frente a temperatura del medio y presión de vapor del metanol puro en función de la temperatura (Condiciones de reacción: concentración de catalizador, 0.1 mol·L^{-1} H_2SO_4; relación molar MeOH:grasas, 18:1, tiempo de reacción, 2 h)*

6.6. Efecto del aumento de presión

Como se puede observar en la figura 3.20, a 105 ºC la presión de vapor del metanol es próxima a 4 bar. En los experimentos 18, 19, 20 y 21 (tabla 3.12) se aumentó la presión del sistema mediante la introducción de un gas inerte (N_2) con el objetivo de rebasar la presión de vapor del metanol y así lograr que este se mantuviera en estado líquido en lugar de pasar a estado gaseoso.

Tabla 3.12. *Condiciones experimentales y resultados de las reacciones de transesterificación ácida, con ácido sulfúrico, en condiciones subcríticas, aplicando presión*

Exp	Conc. Catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{gras}^{-1}$ (mol·L^{-1})	Relación molar MeOH:grasas	T, ºC	Tiempo, h	Presión, bar *	Cont. ésteres, %
3	1.9 (0.10)	18:1	105	2	S/F	91.0
18					7	93.4
8	1.8 (0.10)	15:1	105	2	S/F	83.2
19					7	92.1
11	1.0 (0.05)	18:1	105	2	S/F	86.3
20					7	88.6
16	1.9 (0.10)	18:1	105	3	S/F	91.9
21					7	95.7
17	1.9 (0.10)	18:1	105	6	S/F	93.2
22					7	95.1

** S/F: Presión no fijada, varía según la temperatura del medio*

Como se comprueba en la tabla 3.12, con el aumento de presión en el sistema se obtiene una ligera mejora respecto a los resultados anteriores; que es especialmente significativa para el experimento 19, que es el experimento en el que se empleó una menor concentración de

metanol. Esto podría deberse al aumento de la disponibilidad de dicho reactivo, que en el caso de encontrarse en fase gaseosa (en ausencia de nitrógeno) presenta más dificultades para su reacción. También es importante el incremento de concentración observado en los experimentos 21 y 22 que ratifican la mejora de la conversión utilizando el gas inerte. Sin embargo, pese a la mejora de la conversión, se sigue sin alcanzar un contenido en ésteres mayor al de la norma UNE específica para biodiésel, 96.5 %.

6.7. Comparación con presión atmosférica

Este trabajo se podría comparar con los resultados obtenidos en el apartado 3 del presente capítulo; sin embargo, por razones de disponibilidad, este bloque experimental no se pudo llevar a cabo con las grasas denominadas con la letra A (tabla 3.2). Por ello, se llevó a cabo una reacción a presión atmosférica utilizando grasas de tipo B (tabla 3.2), con el fin de comparar los resultados con los obtenidos bajo condiciones subcríticas. En la tabla 3.13 se muestran las condiciones de la reacción a comparar.

Tabla 3.13. *Condiciones experimentales y resultados de la reacción de transesterificación ácida, comparación con presión atmosférica*

Condiciones Experimentales					
Catalizador, H_2SO_4					
Conc. Catalizador, 0.64 mol·L^{-1}			**Temperatura, 60 ºC**		
Relación molar MeOH:grasas, 18:1			**Presión, atmosférica**		
Tiempo, h	10	20	30	40	48
Cont. ésteres, %	30.0	63.8	79.3	86.1	89.9

Cuando se trabaja con 18:1 en condiciones subcríticas, a 105 ºC, solamente con 0.10 mol·L^{-1} de H_2SO_4, es decir, una concentración 6.4 veces menor a la utilizada a presión atmosférica, se obtiene un contenido de ésteres metílicos de 75.6 y 91.0 % en 1 y 2 h (exp. 15 y 3, tabla 3.11), respectivamente. Estos resultados se pueden comparar con los mostrados en la tabla 3.13, donde son necesarias 30 h para alcanzar un 79 % de ésteres y 48 h para alcanzar el 89.9 %. Además, con un gas inerte que aumente la presión del sistema, se puede lograr un contenido de ésteres de 95.7 % en 3 h de reacción (exp. 21, tabla 3.12).

De los resultados anteriores queda reflejada la sustancial mejora que sufre el contenido en ésteres al aumenta la temperatura del medio de reacción en el caso de la reacción simultánea de esterificación y transesterificación con catalizador ácido.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. 2010 "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification" *Applied Energy*, 87, 1083-1095.

[2] Vander, P., Alvarez, A., Mizulin, N., 2012 "Tiempos Difíciles para la Industria de Biocombustibles de Europa" Clean Energy, Octubre/Noviembre 2012.

[3] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. 2005 "Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5491-5499.

[4] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. 2007 "Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization" *Fuel Processing Technology*, 88, 513-522.

[5] Berrios, M., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Martín, A. 2009 "Application of the factorial design of experiments to biodiesel production from lard" *Fuel Processing Technology*, 90, 1447-1451.

[6] Canakci, M. 2007 "The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks" *Bioresource Technology*, 98, 183-190.

[7] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. 2008 "Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: Influence on product composition and quality" *Energy & Fuels*, 22, 3889-3893.

[8] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. 2009 "Production of biodiesel from acid waste lard" *Bioresource Technology*, 100, 6355-6361.

[9] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. 2008 "Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality" *Fuel*, 87, 3572-3578.

[10] Moser, B.R. 2009 "Biodiesel production, properties, and feedstocks" *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, 45, 229-266.

[11] Martínez, G., Sánchez, N., Encinar, J.M., González, J.F. 2014 "Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution" *Biomass and Bioenergy*, 63, 22-32.

[12] Lebedevas, S., Vaicekauskas, A., Lebedeva, G., Makareviciene, V., Janulis, P., Kazancev, K. 2006 "Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components" *Energy & Fuels*, 20, 2274-2280.

[13] Canoira, L., Rodríguez-Gamero, M., Querol, E., Alcántara, R., Lapuerta, M., Oliva, F. 2008 "Biodiesel from low-grade animal fat: production process assessment and biodiesel properties characterization" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7997-8004.

[14] Ngo, H.L., Zafiropoulos, N.A., Foglia, T.A., Samulski, E.T., Lin, W. 2007 "Efficient two-step synthesis of biodiesel from greases" *Energy & Fuels*, 22, 626-634.

[15] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, J.G. 2005 "Synthesis of biodiesel via acid catalysis" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5353-5363.

[16] Kusdiana, D., Saka, S. 2004 "Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment" *Bioresource Technology*, 91, 289-295.

[17] Canakci, M., Van Gerpen, J. 1999 "Biodiesel production via acid catalysis" *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 42, 1203-1210.

[18] Marchetti, J.M., Errazu, A.F. 2008 "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides" *Biomass and Bioenergy*, 32, 892-895.

[19] Kumar Tiwari, A., Kumar, A., Raheman, H. 2007 "Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: An optimized process" *Biomass and Bioenergy*, 31, 569-575.

[20] Issariyakul, T., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N. 2007 "Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system" *Fuel Processing Technology*, 88, 429-436.

[21] Nitschke, W.R., Wilson, C.M. 1965 "Rudolph Diesel, Pionier of the Age of Power" *The University of Oklahoma Press, Norman, OK*,

[22] Demirbas, A. 2009 "Progress and recent trends in biodiesel fuels" *Energy Conversion and Management*, 50, 14-34.

[23] Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. 2004 "Biodiesel production technology" *Subcontractor Report. National Renewable Energy Laboratory NREL/SR-510-36244*,

[24] Karmakar, A., Karmakar, S., Mukherjee, S. 2010 "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production" *Bioresource Technology*, 101, 7201-7210.

[25] Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., Ishizaki, A. 2001 "Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties" *Process Biochemistry*, 37, 65-71.

[26] Haas, M., Michalski, P., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K. 2003 "Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 97-102.

[27] Kumar, R., Ravi Kumar, G., Chandrashekar, N. 2011 "Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata seed oil for biodiesel production" *Bioresource Technology*, 102, 6617-6620.

[28] Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A. 1998 "The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow" *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 41, 1261-1264.

[29] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. 2007 "Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield" *Bioresource Technology*, 98, 1724-1733.

[30] Ataya, F., Dubé, M.A., Ternan, M. 2007 "Variables affecting the induction period during acid-catalyzed transesterification of canola oil to FAME" *Energy & Fuels*, 22, 679-685.

[31] Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K. 2009 "Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether" *Fuel*, 88, 81-86.

[32] Martínez, G. 2012 "Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. Nuevos métodos de síntesis. Catálisis heterogénea. Radiación microondas" Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

[33] Ma, F., Hanna, M.A. 1999 "Biodiesel production: a review" *Bioresource Technology*, 70, 1-15.

[34] Berrios, M., Siles, J., Martín, M.A., Martín, A. 2007 "A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil" *Fuel*, 86, 2383-2388.

[35] Diaz-Felix, W., Riley, M.R., Zimmt, W., Kazz, M. 2009 "Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters" *Biomass and Bioenergy*, 33, 558-563.

[36] Minami, E., Saka, S. 2006 "Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process" *Fuel*, 85, 2479-2483.

[37] Sridharan, R., Mathai, I.M. 1974 "Transesterification reactions" *Journal of Scientific and Industrial Research*, 33, 178-187.

[38] Díaz, A.C. 2002 "Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico" Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

[39] Guthrie, J.P. 1978 "Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids" *Canadian Journal of Chemistry*, 56, 2342-2354.

[40] Ghadge, S.V., Raheman, H. 2005 "Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids" *Biomass and Bioenergy*, 28, 601-605.

[41] Trubiano, G., Borio, D., Errazu, A. 2007 "Influence of the operating conditions and the external mass transfer limitations on the synthesis of fatty acid esters using a Candida antarctica lipase" *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 716-722.

[42] Jeong, G.-T., Yang, H.-S., Park, D.-H. 2009 "Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology" *Bioresource Technology*, 100, 25-30.

[43] Bambase, M.E., Nakamura, N., Tanaka, J., Matsumura, M. 2007 "Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters" *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82, 273-280.

[44] Felizardo, P., Neiva Correia, M.J., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., Bordado, J.M. 2006 "Production of biodiesel from waste frying oils" *Waste Management*, 26, 487-494.

[45] Zhou, M., Gilot, B., Domenech, S. 1984 "Modélisation de réacteurs d'estérification: Partie I estérification de l'acide oléique par le méthanol. Détermination des données thermodynamiques et cinétique" *Entropie*, 120,

[46] Goto, S., Tagawa, T., Yusoff, A. 1991 "Kinetics of esterification of palmitic acid with isobutyl alcohol" *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, 17-26.

[47] Bart, H.J., Reidetschlager, J., Schatka, K., Lehmann, A. 1994 "Kinetics of esterification of levulinic acid with n-butanol by homogeneous catalysis" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 21-25.

[48] Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P., Kitrys, S. 2004 "Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 831-836.

[49] Berrios, M., Martín, M.A., A.F.Chica, Martín, A. 2010 "Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system" *Chemical Engineering Journal*, 160, 473-479.

[50] Aranda, D.A.G., Santos, R.T.P., Tapanes, N.C.O., Ramos, A.L.D., Antunes, O.A.C. 2008 "Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids" *Catalysis Letters*, 122, 20-25.

[51] Pisarello, M.L., Dalla Costa, B., Mendow, G., Querini, C.A. 2010 "Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials: Kinetic studies and analysis of secondary reactions" *Fuel Processing Technology*, 91, 1005-1014.

[52] Kocsisová, T., Cvengros, J., Lutisan, J. 2005 "High-temperature esterification of fatty acids with methanol at ambient pressure" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107, 87-92.

[53] He, H., Sun, S., Wang, T., Zhu, S. 2007 "Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 399-404.

[54] He, H., Wang, T., Zhu, S. 2007 "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process" *Fuel*, 86, 442-447.

[55] Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R. 2004 "Synthesis of biodiesel in supercritical fluids" *Fuel*, 83, 2029-2033.

[56] Saka, S., Kusdiana, D. 2001 "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol" *Fuel*, 80, 225-231.

[57] Anikeev, V.I., Yakovleva, E.Y. 2013 "Biodiesel synthesis from vegetable oils with supercritical methanol" *The Journal of Supercritical Fluids*, 77, 100-102.

[58] Ghoreishi, S.M., Moein, P. 2013 "Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol" *The Journal of Supercritical Fluids*, 76, 24-31.

[59] Lide, D.R. 2007 "Handbook of Chemistry and Physics" 88th edition. CRC Press.

[60] Tan, K.T., Lee, K.T. 2011 "A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2452-2456.

[61] Varma, M.N., Madras, G. 2006 "Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 1-6.

[62] Yin, J.-Z., Xiao, M., Wang, A.-Q., Xiu, Z.-L. 2008 "Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol" *Energy Conversion and Management*, 49, 3512-3516.

[63] Yin, J.-Z., Ma, Z., Hu, D.-P., Xiu, Z.-L., Wang, T.-H. 2010 "Biodiesel Production from Subcritical Methanol Transesterification of Soybean Oil with Sodium Silicate" *Energy & Fuels*, 24, 3179-3182.

[64] Encinar, J.M., Pardal, A., Martínez, G. 2012 "Transesterification of rapeseed oil in subcritical methanol conditions" *Fuel Processing Technology*, 94, 40-46.

[65] Ramayya, S., Brittain, A., DeAlmeida, C., Mok, W., Antal Jr, M.J. 1987 "Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water" *Fuel*, 66, 1364-1371.

[66] Carrazo, P.M., González, V., Picchio, M.L. 2010 "Evaluación de procesos de transformación de glicerina" IV Jornada de Ciencias y Tecnología para Alumnos, Villa María, Córdoba, Argentina.

[67] Balat, M., Balat, H. 2010 "Progress in biodiesel processing" *Applied Energy*, 87, 1815-1835.

[68] Shin, H.-Y., Lee, S.-H., Ryu, J.-H., Bae, S.-Y. 2012 "Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol" *The Journal of Supercritical Fluids*, 61, 134-138.

[69] Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S. 2010 "A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009)" *The Journal of Supercritical Fluids*, 55, 1-13.

[70] Demirbas, A. 2009 "Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification" *Energy Conversion and Management*, 50, 923-927.

[71] Marulanda, V.F., Anitescu, G., Tavlarides, L.L. 2009 "Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification" *Energy & Fuels*, 24, 253-260.

[72] Wang, Y., Pengzhan Liu, S.O., Zhang, Z. 2007 "Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process" *Energy Conversion and Management*, 48, 184-188.

[73] Poling, B., Prausnitz, J., O'Connell, J. 2001 "The properties of gases and liquids" 5th edition. McGraw Hill. New York.

Capítulo 4

Obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino

1. INTRODUCCIÓN

El aceite de ricino, también llamado aceite de higuerilla, se extrae de las semillas de la planta *Ricinus communis*, también conocida como ricino o higuerilla, que es una planta arbustiva de la familia *Euphorbiaceae*. Esta planta crece principalmente en zonas tropicales y subtropicales, pero debido a su buena adaptación se podría encontrar de forma silvestre o cultivada en países de clima templado, no requiriendo de condiciones especiales para su cultivo. El ricino es un arbusto de tallo leñoso que puede llegar a crecer por encima de 10 m de altura al llegar a una edad de 4 años. Las variedades cultivadas suelen crecer de 60 a 120 cm por año. Los frutos se encuentran cubiertos de abundantes púas, en cuyo interior se encuentran las semillas (figura 4.1). Son muy resistentes a la sequía, aunque la producción de aceite se ve afectada si transcurren largos periodos sin precipitaciones. El régimen pluviométrico y temperaturas óptimas a las que se desarrolla la planta son de 750 a 1000 mm y de 15 a 38 ºC, respectivamente, presentando baja resistencia a las heladas [1]. Las condiciones semiáridas de determinadas zonas de la cuenca del Mediterráneo permiten el cultivo del ricino [2], habiéndose obtenido elevados rendimientos en plantaciones llevadas a cabo en Grecia, Portugal y el sur de España [3-5]. En Extremadura se han hecho estudios del cultivo de ricino en el Instituto de Investigaciones Agrarias Finca La Orden–Valdesequera. Se ha comprobado que la planta presenta buena adaptabilidad al terreno y la climatología. En los dos primeros años de estudio se consiguieron producciones en torno a 1000–1200 $kg \cdot ha^{-1}$ con rendimientos de extracción próximos al 50 %.

Figura 4.1. *Planta de ricino con frutos*

Las semillas de ricino tienen una forma ovalada y un tamaño de aproximadamente 1 cm (figura 4.2). Estas semillas son tóxicas para los seres humanos y animales, ya que contienen ricina, ricinina y algunos alérgenos también tóxicos. Este aspecto favorece su uso como materia prima para biocombustibles ya que no competirá con el mercado alimentario, aspecto negativo

que presentan los aceites convencionales habitualmente usados en la producción de biodiésel [6]. El principal producto de la semilla de ricino es el aceite, pero como subproducto se obtiene una torta rica en proteínas, que puede utilizarse para restaurar suelos degradados y para el control de nematodos del suelo, gracias a su carácter tóxico [4].

Figura 4.2. *Semillas de ricino*

La producción de semillas de ricino, así como su porcentaje en aceite depende de las condiciones edafoclimáticas bajo las que se haya cultivado la planta [2]. Actualmente, el rendimiento medio de semillas ronda los 1100 kg·ha^{-1}, siendo India el principal productor de semillas de ricino con casi un 65 % de la producción mundial [7]. Este rendimiento podría mejorarse en gran medida, hasta alcanzar los 4000–5000 kg·ha^{-1}, si el cultivo se desarrolla bajo condiciones favorables [1]. En la tabla 4.1 se recogen rendimientos medios de aceite por hectárea y contenidos de este en las semillas de las principales plantas oleaginosas que se han utilizado para producir biodiésel. El ricino presenta un alto contenido de aceite en las semillas, comparado con aceites convencionales como los aceites de soja, girasol o colza. También los rendimientos son mayores a los obtenidos con plantas como palma, karanja o jatropha.

Tabla 4.1. *Rendimiento y contenido en aceite de las principales plantas oleaginosas usadas para producir biodiésel [8-10]*

Planta	Rendimiento medio de aceite, kg·ha^{-1}	Contenido en aceite de la semilla, %peso
Soja	400	15–20
Girasol	880	25–35
Colza	1100	38–46
Palma	5500	30–60
Jatropha	1900–2500	20–60
Karanja	225–2250	27–39
Jojoba	1800	45–55
Mahua indica	–	34–50
Camelina	800–1200	–
Ricino	450–2300	45–50

La singularidad del aceite de ricino es su composición química; puesto que de los ácidos grasos que conforman dicho aceite, el 80–90 % es ácido ricinoleico (ácido 12–hidroxi–9–cis–octadecenoico). Suele presentar de un 3 a un 6 % de ácido linoleico, un 2–4% de ácido oleico y un 1–5 % de ácidos grasos saturados [1]. El ácido ricinoleico se caracteriza por poseer 18 átomos de carbono y ser uno de los pocos ácidos grasos naturales en cuya estructura química se encuentran tres grupos funcionales altamente reactivos: el grupo carboxilo en el carbono 1, el doble enlace o insaturación en el carbono 9 y el grupo hidroxilo en el carbono 12 (figura 4.3). Gracias a lo cual es ampliamente usado en la industria química como materia prima para múltiples productos, como pinturas, recubrimientos, tintes o lubricantes [6, 11].

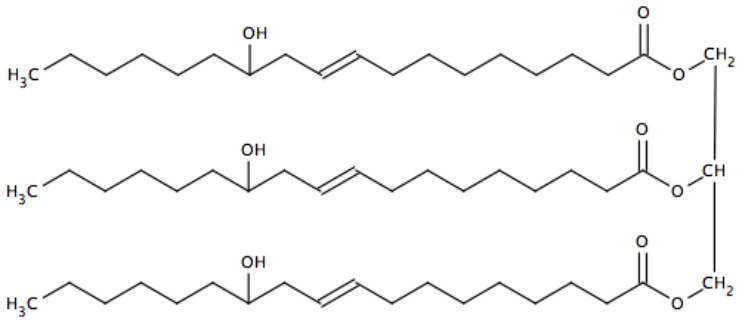


Figura 4.3. *Molécula del triglicérido del ácido ricinoleico*

El aceite de ricino se considera un aceite con alto grado de insaturación, por tener una elevada proporción de ácido ricinoleico, con un doble enlace en su estructura. Además, este aceite presenta características peculiares como son su elevada viscosidad y densidad, por la presencia del grupo hidroxilo que permite la formación de puentes de hidrógeno entre sus moléculas [12]. Otras características conferidas, principalmente por la presencia del grupo hidroxilo, es una alta polaridad, alta higroscopicidad y elevada solubilidad en alcoholes [1]. Esta última será la propiedad más destacable en el proceso de obtención de biodiésel; ya que contribuye a la formación de un medio de reacción más homogéneo y soslaya los problemas de transferencia de materia inherentes al periodo inicial de la reacción de transesterificación, permitiendo suavizar las condiciones de reacción [11].

En conclusión, el aceite de ricino presenta importantes características para ser considerado una significativa materia prima para la producción de biodiésel. En este sentido, su carácter no comestible y la adaptabilidad de la planta, que permite su cultivo en tierras marginales, han acarreado un aumento de la producción y el desarrollo de zonas rurales. Desde el año 2001 y hasta el 2013 se ha aumentado la producción de semillas de ricino en un 55 % [7]. Por último, sus propiedades químicas, como es su elevada solubilidad en alcoholes, favorecen la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel.

2. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE RICINO

El aceite de ricino utilizado como materia prima para el desarrollo del presente trabajo fue suministrado por la empresa Interfat S.A. (Barcelona), empresa especializada en aceites vegetales y derivados. Dicho aceite se ha caracterizado mediante la medición de su perfil de ácidos grasos y de sus principales propiedades físico–químicas. En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.2. *Perfil de ácidos grasos y propiedades del aceite de ricino*

Perfil de ácidos grasos, %	
Ác. Palmítico C16:0	1.30
Ác. Esteárico C18:0	1.22
Ác. Oleico C18:1	3.61
Ác. Linoleico C18:2	4.58
Ác. Linolénico C18:3	0.39
Ác. Ricinoleico C18:1–OH	88.9
Propiedades físico–químicas	
Densidad a 15 ºC, $kg \cdot m^{-3}$	961
Viscosidad cinemática a 40 ºC, cSt	262
Humedad, %	0.31
Índice de acidez, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	1.19
Número de acidez, %	0.55
Índice de yodo, $g_{I2} \cdot (100g)^{-1}$	80.5
Índice de saponificación, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	179
Peso molecular estimado, $g \cdot mol^{-1}$ *	928

* Peso molecular calculado mediante la expresión (2.16)

La composición del aceite de ricino utilizado en la presente tesis doctoral es muy similar a la del aceite de ricino utilizado por otros investigadores [11], donde el porcentaje del ácido ricinoleico ronda el 90 %. Como ya se ha comentado, este ácido graso confiere al aceite propiedades físico–químicas especiales como son su elevada densidad y viscosidad, alta higroscopicidad y bajo índice de yodo [1]. Las propiedades de la materia prima determinan las propiedades del biodiésel producido, por lo que este presentará, también, valores altos de densidad y viscosidad [12]. Por otro lado, el índice de acidez y la humedad de la materia prima son dos factores claves a la hora de determinar el método más adecuado para la transesterificación del aceite. En este caso el índice de acidez del aceite con el que se ha trabajado es lo suficientemente bajo como para permitir el uso de catálisis básica en la reacción de transesterificación [13] y la humedad aunque mayor que para otros aceites, es tolerable para la mayoría de los procesos de producción de biodiésel, por ser menor del 1 % [14].

3. OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL MEDIANTE CALENTAMIENTO CONVENCIONAL

En primer lugar se llevó a cabo el estudio de la reacción de transesterificación utilizando el método convencional de calentamiento, que para los estudios de laboratorio consiste en una placa calefactora con control de temperatura y agitación. Se estudió la reacción bajo condiciones de catálisis básica y catálisis ácida, y se determinó la influencia de la concentración de catalizador, la relación molar metanol:aceite, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción.

En la tabla 4.3 se recogen las condiciones experimentales de cada uno de los experimentos llevados a cabo y el contenido final en ésteres que se obtuvo en cada caso.

Tabla 4.3. *Condiciones experimentales del estudio de obtención de biodiésel mediante calentamiento convencional*

Exp.	Tipo de catalizador	Conc. catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{ac}^{-1}$, $(mol\cdot L^{-1})$	Relación molar MeOH:aceite	T, ºC	Cont. ésteres, %
1	H_2SO_4	2.0 (0.142)	9:1	65	74.9
2	H_2SO_4	3.0 (0.214)	9:1	65	86.2
3	H_2SO_4	4.0 (0.285)	9:1	65	85.6
4	*p*-TsOH	2.0 (0.081)	9:1	65	72.7
5	*p*-TsOH	3.0 (0.121)	9:1	65	84.4
6	*p*-TsOH	4.0 (0.162)	9:1	65	83.8
7	H_3PO_4	2.0 (0.142)	9:1	65	1.5
8	H_3PO_4	3.0 (0.214)	9:1	65	2.6
9	H_3PO_4	4.0 (0.285)	9:1	65	3.7
10	KOH	0.5 (0.062)	9:1	65	92.2
11	KOH	1.0 (0.124)	9:1	65	93.6
12	KOH	1.5 (0.187)	9:1	65	89.8
13	CH_3OK	0.5 (0.050)	9:1	65	94.4
14	CH_3OK	1.0 (0.100)	9:1	65	94.7
15	CH_3OK	1.5 (0.150)	9:1	65	90.3
16	H_2SO_4	3.0 (0.214)	3:1	65	57.3
17	H_2SO_4	2.7 (0.214)	6:1	65	68.9
18	H_2SO_4	3.2 (0.214)	12:1	65	85.5
19	CH_3OK	0.8 (0.100)	3:1	65	71.3
20	CH_3OK	0.9 (0.100)	6:1	65	91.2
21	CH_3OK	1.1 (0.100)	12:1	65	94.8
22	H_2SO_4	3.0 (0.214)	9:1	55	77.9
23	H_2SO_4	3.0 (0.214)	9:1	45	63.6
24	H_2SO_4	3.0 (0.214)	9:1	35	43.3
25	CH_3OK	1.0 (0.100)	9:1	55	93.4
26	CH_3OK	1.0 (0.100)	9:1	45	93.4
27	CH_3OK	1.0 (0.100)	9:1	35	94.7
28	CH_3OK	1.0 (0.100)	9:1	25	93.2

3.1. Influencia del tipo y la concentración de catalizador

Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos y, a su vez, ácidos o básicos. Al igual que en el caso de las grasas animales, para el trabajo con aceite de ricino se utilizaron catalizadores homogéneos. Estos catalizadores, de forma general, presentan menor precio y son más activos que los heterogéneos [15]. En la figura 4.4 se muestran los porcentajes alcanzados de ésteres metílicos para diferentes catalizadores.

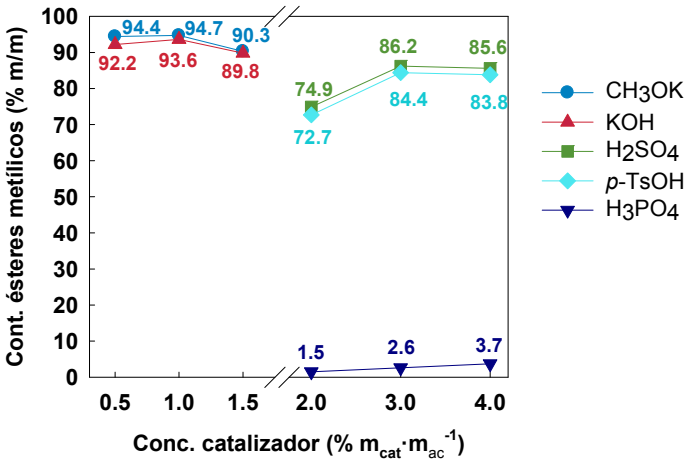


Figura 4.4. *Contenido de ésteres metílicos en función del tipo de catalizador (relación molar MeOH:aceite, 9:1, 65 ºC, 3h)*

En general los catalizadores homogéneos básicos conducen a elevadas conversiones sin necesidad de elevadas concentraciones, altas temperaturas o largos tiempos de reacción [16]. Los catalizadores básicos estudiados fueron CH_3OK y KOH en concentraciones de 0.5 a 1.5 % en peso respecto al aceite cargado inicialmente. Los catalizadores ácidos, suelen presentar menor actividad, por lo que se utilizaron ácidos fuertes como H_2SO_4, *p*–TsOH y H_3PO_4, en concentraciones más elevadas (2–4 % en peso).

Entre los catalizadores ácidos, H_2SO_4 y *p*–TsOH presentaron mayor efectividad que H_3PO_4 (figura 4.4). Esta misma tendencia se observó al utilizarse estos catalizadores en la esterificación de grasas animales (apartado 4.1.1, capítulo 3). La fortaleza ácida disminuye en el mismo sentido que lo hace la actividad H_2SO_4 > *p*–TsOH > H_3PO_4 [17, 18]. La diferencia entre los resultados obtenidos para H_2SO_4 y *p*–TsOH puede verse afectada por la pequeña diferencia entre sus valores de pKa (–3.0 para el primero y –2.8 para el segundo), pero también puede deberse a la mayor masa molecular del ácido *p*–toluensulfónico que provoca que una misma cantidad de ambos ácidos represente menor concentración molar de *p*–TsOH que de H_2SO_4, como se observa en la tabla 4.3 (exp. 1–6).

Respecto a los catalizadores básicos, ambos originaron elevados contenidos en ésteres para todas las concentraciones probadas; sin embargo los resultados obtenidos con CH_3OK fueron más favorables; aun cuando la concentración molar de CH_3OK era menor a la de KOH para un mismo porcentaje de catalizador (tabla 4.3, exp. 10–15). Esto es debido a que al mezclar hidróxido potásico o sódico con metanol se forma una pequeña cantidad de agua que dificulta la reacción de transesterificación [15, 19].

Para un análisis adecuado del efecto de cada catalizador fue necesario un seguimiento de la conversión a lo largo del tiempo. La evolución del contenido de ésteres metílicos se muestra en las figuras 4.5a, b y c para los catalizadores ácidos y en las figuras 4.6a y b para los básicos.

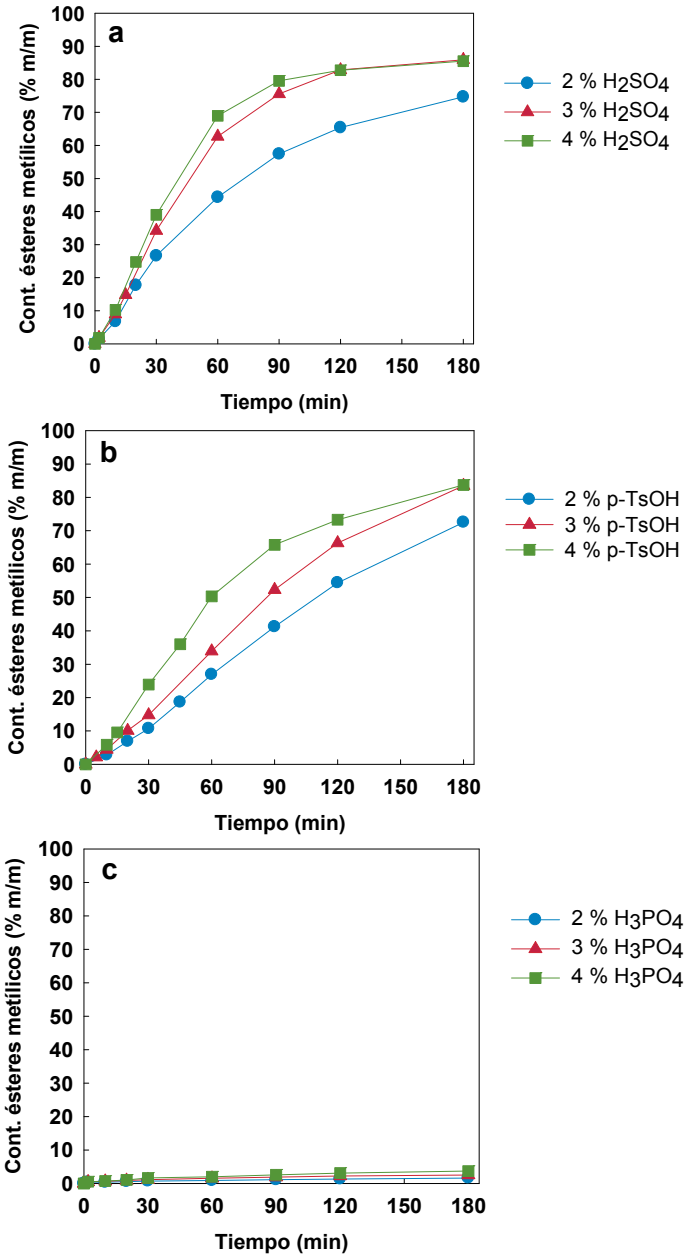


Figura 4.5. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la concentración de H_2SO_4 (a), p–TsOH (b) y H_3PO_4 (c) (relación molar MeOH:aceite, 9:1, 65 °C)*

Utilizando H_2SO_4 (figura 4.5a), la conversión a ésteres metílicos aumentó con la concentración de catalizador, siendo el mayor aumento al pasar de 2 a 3 %; en cambio, la utilización de un 4% de H_2SO_4 no reportó mejoras sustanciales. La evolución del contenido en ésteres muestra una tendencia asintótica, aunque no parece haberse alcanzado el valor de la asíntota para ninguna de las reacciones. Cuando el catalizador utilizado fue ácido *p*–toluensulfónico (figura 4.5b), el contenido de ésteres final fue parecido a los resultados obtenidos con ácido sulfúrico; sin embargo, la velocidad de las reacciones fue menor. Con 4 % de H_2SO_4, el contenido en ésteres alcanzado a los 90 min difería un 6 % del contenido en ésteres final, en cambio con 4 % de *p*–TsOH, la diferencia fue de 18 %. Por último, en la figura 4.5c se observa como el contenido en ésteres metílicos se mantuvo en valores cercanos al cero para las reacciones con H_3PO_4.

Mediante catálisis básica se obtuvieron elevadas conversiones, con contenidos en ésteres mayores de 90 % en los primeros minutos de reacción (figura 4.6). En estas gráficas se observa como la velocidad de la reacción fue máxima en los momentos iniciales y el contenido en ésteres tendió a un valor asintótico conforme progresaba la reacción. En ambos casos, cuando se utilizaron 1.0 y 1.5 % de catalizador, en el minuto 5 se había alcanzado un contenido en ésteres muy cercano al final, poniéndose de manifiesto la elevada velocidad de estas reacciones.

Con hidróxido potásico (figura 4.6a), el mayor contenido en ésteres se alcanzó con 1.0 % de catalizador, mientras que con metóxido (figura 4.6b), los resultados fueron similares con 0.5 y 1.0 % a partir del minuto 30. Así pues, la menor concentración de catalizador se reflejó en la menor velocidad de reacción durante los minutos iniciales. En los experimentos realizados con 1.5 % de catalizador se observó un descenso en el contenido de ésteres respecto al 1.0 %; hecho advertido previamente para otras materias primas, como aceite de girasol [20], aceite de colza [21], *Brassica carinata* [22], *Cynara cardunculus L.* [23], *Pongamia pinnata* [24] y aceites usados [25]. La posible explicación sería que la adición de un exceso de catalizador alcalino podría provocar una mayor participación de los triglicéridos y ésteres en la reacción de saponificación generando jabones que repercutirían negativamente en la transesterificación, por el aumento de la viscosidad de la mezcla, la mayor dificultad para separar el biodiésel obtenido y el consumo de triglicéridos y ésteres.

Por lo tanto, se podría concluir que para el aceite de ricino, la reacción de transesterificación es más favorable con catalizadores básicos. Se trata de un aceite con bajo contenido en ácidos grasos libres por lo que la catálisis básica no presenta inconveniente y actúa con mayor velocidad

y actividad; como ocurre de forma general en la obtención de biodiésel a partir de otras materias primas [15, 26].

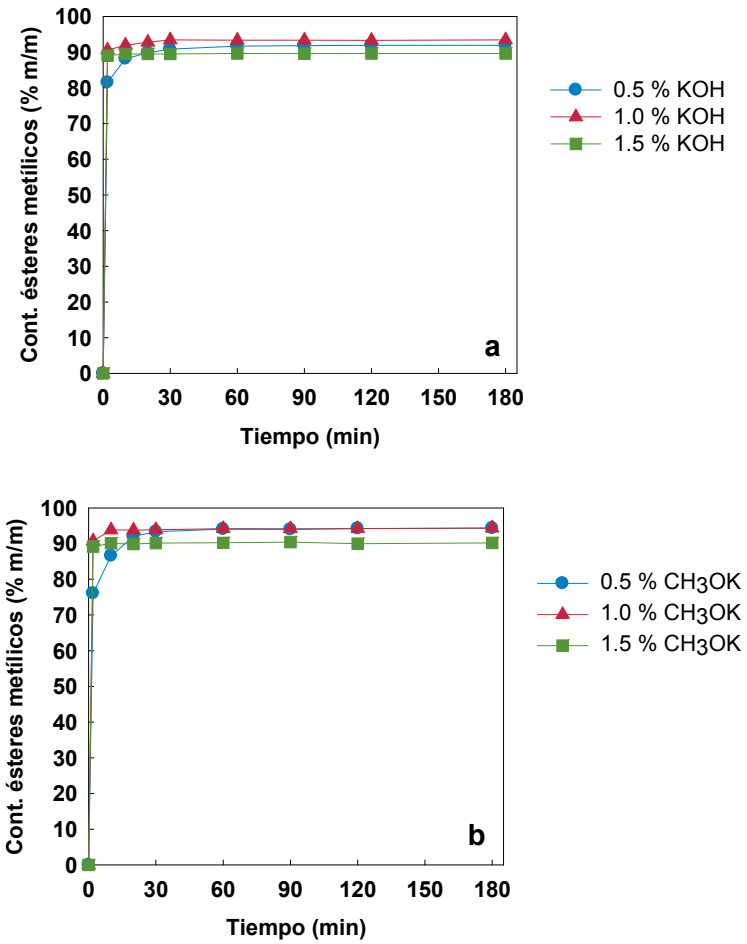


Figura 4.6. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la concentración de KOH (a) y CH_3OK (b) (relación molar MeOH:aceite, 9:1, 65 °C)*

3.2. Influencia de la relación molar metanol:aceite

Como ya se ha puesto de manifiesto tanto en el capítulo 1 como en el capítulo 3, la reacción de transesterificación (figura 1.5) tiene una estequiometría alcohol:aceite de 3:1 y el metanol es el alcohol más utilizado por su menor coste, su menor longitud de cadena y su mayor polaridad, que favorecen la reacción [27]. Una manera habitual de impulsar la producción de biodiésel es la utilización de relaciones molares alcohol:aceite mayores a la estequiométrica [28]. En la figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos 2, 14, 16–21, de la tabla 4.3, para el estudio de influencia de la relación molar MeOH:aceite con H_2SO_4 y CH_3OK.

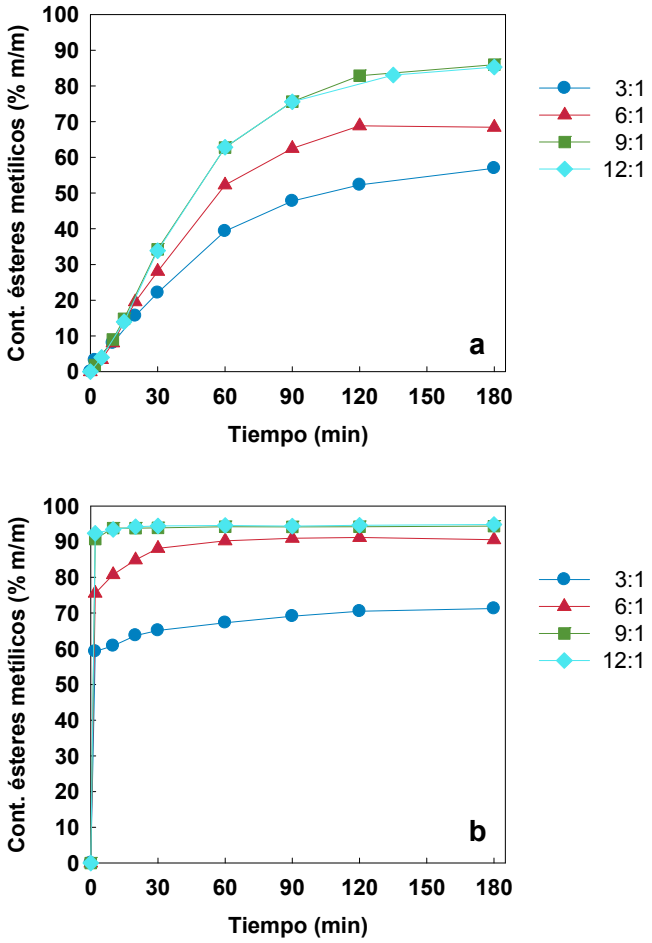


Figura 4.7. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la relación molar metanol:aceite (0.214 mol·L^{-1} H_2SO_4 (a) y 0.100 mol·L^{-1} CH_3OK (b), 65 °C)*

Como se observa en las figuras 4.7a y b, tanto para el catalizador ácido como básico, a medida que aumenta la relación molar MeOH:aceite de 3:1 a 9:1, también aumenta el contenido en ésteres alcanzado, no observándose cambios entre las relaciones 9:1 y 12:1. La utilización de pequeñas relaciones MeOH:aceite dio lugar a un menor contenido en ésteres en el equilibrio. Este hecho está en consonancia con la influencia que los reactivos ejercen sobre la concentración de productos en el equilibrio de cualquier reacción química y son explicables de acuerdo al principio de Le Châtelier. La no variabilidad observada para las relaciones 9:1 y 12:1 fue debida, probablemente, a que se había llegado a una concentración de ésteres muy próxima al máximo valor teórico final, es decir, la reacción ya no es más "desplazable" a la derecha.

3.3. Influencia de la temperatura de reacción

En la figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos 2, 14, 22–28, en los cuales se varió la temperatura de reacción de 35 a 65 °C para H_2SO_4 y de 25 a 65 °C para CH_3OK.

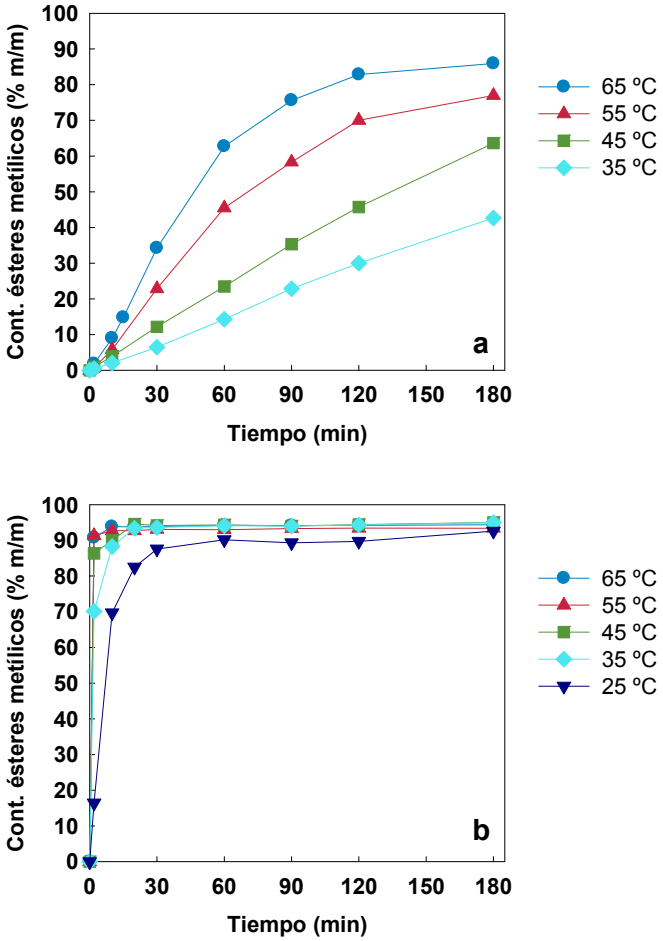


Figura 4.8. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la temperatura de reacción (0.214 mol·L^{-1} H_2SO_4 (a) y 0.100 mol·L^{-1} CH_3OK (b), relación molar MeOH:aceite, 9:1)*

Al igual que ocurría en los apartados anteriores, la catálisis ácida condujo a una menor velocidad de reacción en todos los casos. Como se observa en la figura 4.8a, a medida que aumenta la temperatura aumenta la velocidad de reacción. Este aumento es consecuencia de la ley de Arrhenius, pero también es debido a que la temperatura disminuye la viscosidad de la mezcla, favoreciendo la interacción de los reactivos [27]. Además, el equilibrio de la transesterificación de aceite de ricino es ligeramente endotérmico, por lo que se desplazará a la derecha con el aumento de la temperatura [29]. En todo caso, se intuye que no se ha llegado a las condiciones de equilibrio, especialmente en los experimentos llevados a cabo a las menores

temperaturas. Los mejores resultados se obtuvieron a 65 ºC, la temperatura más alta a la que se experimentó a presión atmosférica, por estar muy próxima al punto de ebullición del metanol.

Por otro lado, cuando se utilizó catalizador básico, la temperatura no influyó en gran medida, incluso la temperatura óptima de reacción se podría localizar en torno a 40–45ºC, similarmente a estudios anteriores [30-33]. A 25 ºC, el contenido en ésteres obtenido se encontró durante todo el tiempo de reacción algo por debajo del resto de experimentos; sin embargo, a 35 ºC, en 30 min se había alcanzado el mismo contenido en ésteres que se alcanzó a 65 ºC. Por lo tanto, bajo estas condiciones no sería necesario alcanzar los 65 ºC para obtener buenos resultados en la transesterificación de aceite de ricino, comprobándose una influencia poco significativa de la temperatura.

4. TRANSESTERIFICACIÓN BÁSICA EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS DE METANOL

En el capítulo anterior se consideró el trabajar en condiciones subcríticas de metanol como una opción adecuada para obtener elevados rendimientos en corto espacio de tiempo con un alimento rico en ácidos grasos libres utilizando un catalizador ácido y evitando, así, un proceso de dos etapas (apartado 6, capítulo 3). En el caso de la transesterificación de aceite de ricino, tanto el proceso en condiciones subcríticas de metanol como supercríticas, previsiblemente, repercutiría en una disminución de la cantidad de catalizador necesaria para el desarrollo de la reacción y como consecuencia, en ahorro de catalizador y de agua de lavado [34-36].

En trabajos previos se estudió la transesterificación de aceite de ricino en condiciones sub y supercríticas tanto con metanol como con etanol. Las condiciones subcríticas con un pequeño porcentaje de catalizador dieron lugar a los mejores resultados, pero fueron necesarios 250–300 ºC y relaciones molares alcohol:aceite mayores de 40:1 para alcanzar altas conversiones [36-38].

En la presente tesis doctoral se pretende llevar a cabo un estudio en condiciones subcríticas utilizando condiciones menos severas a las utilizadas en el estudio previo [37]. Las condiciones subcríticas se presentan como una alternativa a la utilización de altas temperaturas y presiones (condiciones supercríticas) que implican elevados gastos en energía y equipamiento [35, 39]. En la tabla 4.4 se recogen las condiciones de los experimentos llevados a cabo en este bloque y el contenido de ésteres final que se alcanzó en cada caso. Las variables de operación que se

estudiaron para este proceso fueron la relación molar MeOH:aceite, la concentración de catalizador, siendo CH_3OK el catalizador utilizado, la temperatura y el tiempo de reacción.

Tabla 4.4. *Condiciones experimentales del estudio de obtención de biodiésel en condiciones subcríticas*

Exp.	Conc. catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{ac}^{-1}$, ($mmol\cdot L^{-1}$)	Relación molar MeOH:aceite	T, ºC	Tiempo, h	Cont. ésteres, %
1	0.18 (8.7)	42:1	220	4	90.5
2	0.16 (8.7)	36:1	220	4	90.9
3	0.13 (8.7)	24:1	220	4	94.7
4	0.10 (8.7)	12:1	220	4	81.8
5	0.08 (8.7)	6:1	220	4	60.3
6	0.15 (10.0)	24:1	220	4	91.2
7	0.07 (5.0)	24:1	220	4	90.0
8	0.01 (1.0)	24:1	220	4	72.6
9	0.13 (8.7)	24:1	190	4	93.8
10	0.13 (8.7)	24:1	150	4	92.9
11	0.13 (8.7)	24:1	170	1	92.7
12	0.13 (8.7)	24:1	150	1	91.9
13	0.13 (8.7)	24:1	100	1	63.6

4.1. Influencia de la relación molar metanol:aceite

Como en la transesterificación bajo presión atmosférica, la relación molar MeOH:aceite es un parámetro clave cuando se trabaja en un sistema presurizado. Para este tipo de procesos suele ser necesario un elevado porcentaje de alcohol [36-38]. Aun utilizando un 0.1 % de NaOH, Rodríguez–Guerrero y col. [37] necesitaron una relación etanol:aceite de 40:1. En nuestro caso se varió la relación molar MeOH:aceite entre 6:1 y 42:1 y los resultados se muestran en la figura 4.9.

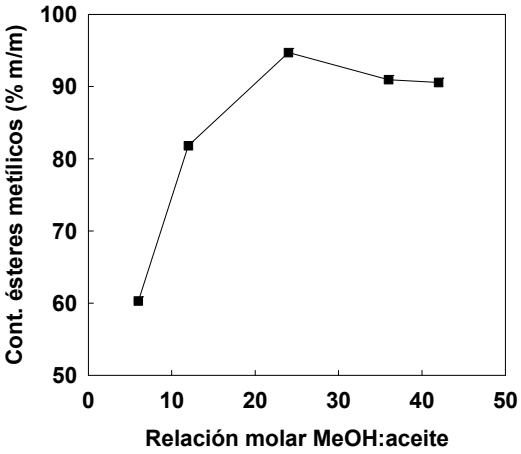


Figura 4.9. *Contenido de ésteres metílicos en función de la relación molar MeOH:aceite (8.7 $mmol\cdot L^{-1}$ CH_3OK, 220 ºC, 4 h)*

El aumento de la relación molar MeOH:aceite de 6:1 a 24:1 condujo a un aumento del contenido en ésteres de 60.3 a 94.7 %. Sin embargo, los porcentajes mayores de metanol dieron lugar a un biodiésel menos puro, con menor contenido en ésteres. Este mismo efecto, pero de forma menos marcada se observó en el trabajo de Varma y Madras [36] cuando utilizaron metanol y etanol a alta temperatura en la transesterificación de aceite de ricino. Así como otros autores utilizando diferentes aceites vegetales [40, 41].

Una de la características que provoca que elevadas relaciones molares MeOH:aceite favorezcan la reacción cuando se utilizan aceites vegetales convencionales es su inmiscibilidad. Las proporciones elevadas de alcohol aumentan el área de contacto entre triglicéridos y alcohol [42, 43], pero a la vez pueden repercutir negativamente por el mantenimiento en disolución de la glicerina formada [40, 41]. El aceite de ricino se caracteriza por ser soluble en metanol, por lo que no será necesario un porcentaje muy elevado de este para que se favorezca la reacción, aunque la glicerina se mantendrá en disolución, lo que podría afectar negativamente al desarrollo de la reacción [44]. Sin embargo, estos resultados podrían estar relacionados con la concentración de catalizador, como se expone en el siguiente apartado.

4.2. Influencia de la concentración de catalizador

La utilización de temperaturas de reacción mayores a 65 °C permitirá el uso de menores concentraciones de catalizador. En el método por calefacción convencional, para obtener buenos resultados fueron necesarios de 50 a 100 mmol·L^{-1} de CH_3OK; en cambio, en este bloque experimental, la concentración de CH_3OK se estudió en el rango de 1 a 10 mmol·L^{-1} (figura 4.10).

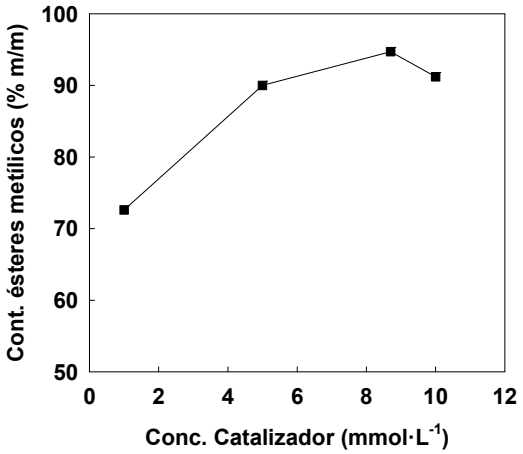


Figura 4.10. *Contenido de ésteres metílicos en función de la concentración de catalizador (relación molar MeOH:aceite, 24:1, 220 °C, 4 h)*

De las concentraciones de catalizador utilizadas, 8.7 mmol·L^{-1} fue con la que se alcanzaron los mejores resultados; esta concentración sería de 5 a 10 veces más pequeña que las utilizadas con calefacción convencional. Menores concentraciones como 1 y 5 mmol·L^{-1} no fueron suficientes para alcanzar un contenido en ésteres tan elevado y, por el lado contrario, cuando se aumentó la concentración a 10 mmol·L^{-1}, también disminuyó el contenido en ésteres a 91.2 %.

La disminución del contenido en ésteres con 10 mmol·L^{-1} de CH_3OK, podría estar relacionado con la disminución observada cuando se usaron las relaciones molares metanol:aceite de 36:1 y 42:1. Cuando se aumentó la proporción de metanol se mantuvo el volumen de reacción y por lo tanto, aumentó el porcentaje en peso de catalizador añadido respecto a la masa inicial de aceite (tabla 4.4). Por lo tanto, habría más moles de CH_3OK en el medio por mol de triglicérido, al igual que sucede cuando se aumenta la variable concentración de catalizador. Este hecho junto a las elevadas temperaturas, podrían favorecer la reacción de saponificación de los triglicéridos y ésteres provocando una menor conversión final [45]. De forma adicional se llevó a cabo una reacción con 36:1 de relación molar MeOH:aceite y 0.13 % de CH_3OK respecto a la cantidad inicial de aceite, el resto de condiciones fueron similares a las utilizadas en el experimento 3 (tabla 4.4). El resultado fue un contenido de ésteres de 94.5 %, análogo al obtenido en el exp. 3. Por lo tanto, en dichas condiciones la concentración de catalizador parece no ejercer efecto negativo y se obtendría el mismo resultado que en el experimento con menos metanol.

Por lo tanto, con estos estudios se llegó a que de las relaciones MeOH:aceite y de las concentraciones de catalizador ensayadas, las que condujeron a los mejores resultados fueron 24:1 y 8.7 mmol·L^{-1}, respectivamente.

4.3. Influencia de la temperatura y tiempo de reacción

Mediante los experimentos 3, 9 y 10 de la tabla 4.4 se estudió la influencia de la temperatura de reacción en la transesterificación de aceite de ricino en condiciones subcríticas de metanol (figura 4.11).

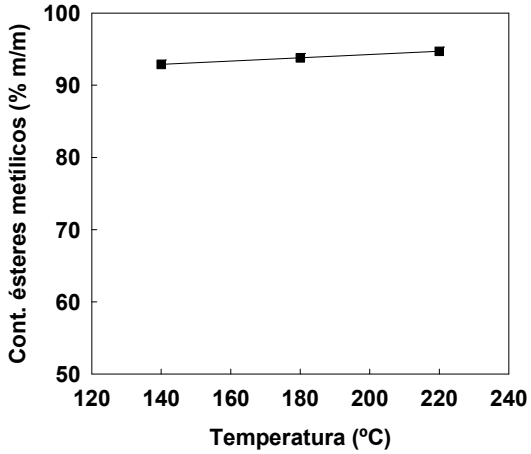


Figura 4.11. *Contenido de ésteres metílicos en función de la temperatura de reacción (relación molar MeOH:aceite, 24:1, 8.7 mmol·L^{-1} CH_3OK, 4 h)*

Cuanto mayor fue la temperatura de reacción en el rango estudiado, de 140 a 220 ºC, mayor fue el contenido en ésteres final, aunque las diferencias entre unas y otras temperaturas no fueron importantes. El aumento de 40 ºC, tanto de 140 a 180 como de 180 a 220 ºC, condujo a un aumento del contenido en ésteres de un 1 %, prácticamente no significativo. Estas tres reacciones analizadas se mantuvieron durante 4 h, pero durante los primeros minutos se produjo un gradiente térmico desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción, ya que el tiempo de reacción se consideró desde el momento en el que se encendió el sistema calefactor. Todas las reacciones siguieron un perfil de temperaturas muy similar, representados en la figura 4.12a, y la presión del sistema estuvo directamente relacionada con dicho perfil térmico como se muestra en la figura 4.12b.

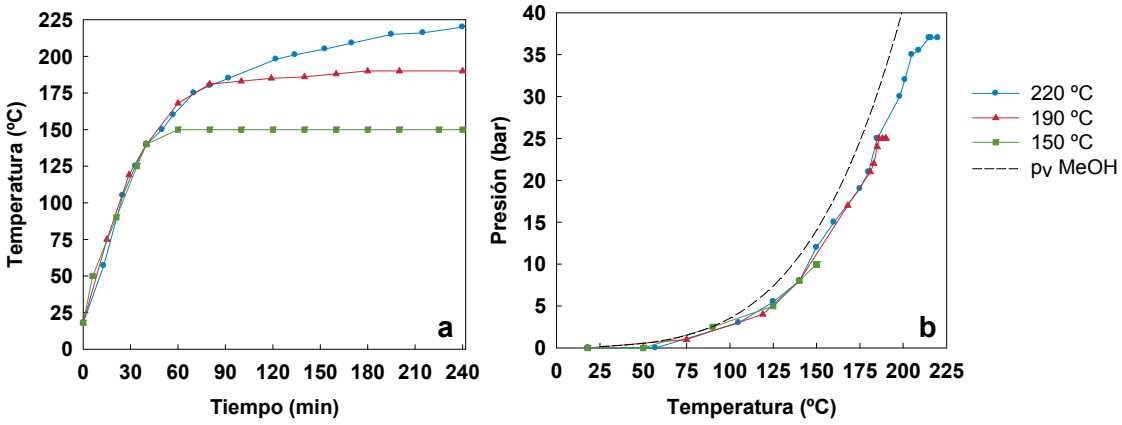


Figura 4.12. *Perfil de temperatura (a) y presión frente a temperatura del medio y presión de vapor del metanol puro (b) en función de la temperatura de reacción (relación molar MeOH:aceite, 24:1, 8.7 mmol·L^{-1} CH_3OK, 4 h)*

Como se puede observar en la figura 4.12a, en el experimento 3 (tabla 4.4) se consideran 220 ºC como temperatura de reacción, sin embargo el experimento se llevó a cabo en continuo

gradiente térmico. A su vez, el aumento de temperatura repercutió en el aumento de presión en el medio (figura 4.12b), que dependía de la presión de vapor de la mezcla, que conforme se desarrollaba la reacción se alejaba más de la $p_{v\ MeOH}$. El aceite de ricino, el metanol y el catalizador conformaban una única fase, que como establece la ley de Raoult para mezclas ideales, presentaría una presión de vapor menor a la del disolvente puro, en este caso metanol. Además, conforme transcurría la reacción, la proporción de metanol en el medio disminuía, por su intervención en la transesterificación, provocando la mayor separación de la presión del medio respecto a la $p_{v\ MeOH}$.

En cuanto al tiempo de reacción, se llevaron a cabo tres experimentos de 1 h de duración. Debido a la velocidad de calentamiento del sistema, las temperaturas que se pudieron ensayar fueron 170, 150 y 100 °C, alcanzándose un contenido en ésteres de 92.7, 91.9 y 63.6 %, respectivamente (exp. 11–13, tabla 4.4). Si se comparan los experimentos a 170 °C (1 h) y 190 °C (4 h), la diferencia del contenido en ésteres fue de 1.1 %. De igual manera, a 150 °C, el contenido en ésteres incrementa solo un 1 % al pasar de 1 a 4 h de reacción. Estas diferencias no son significativas, pero en ningún caso se alcanza un valor cercano al de 94.7 % de la reacción a 220 °C y 4 h. Por lo tanto, aunque cabe esperar que en estas condiciones en corto tiempo de reacción se alcancen valores de contenido en ésteres cercanos a los finales, sería necesaria alta temperatura, largo tiempo de reacción y elevada relación MeOH:aceite para alcanzar un contenido en ésteres cercano al 95 %.

5. APLICACIÓN DE RADIACIÓN MICROONDAS

La radiación microondas se ha aplicado a la transesterificación de aceites vegetales dando lugar, en ocasiones, a una disminución notable del tiempo de reacción [46, 47]. En cualquier caso, el ahorro energético que supone este método de calentamiento por su alta efectividad, hace interesante su estudio para la transesterificación de aceite de ricino.

El efecto de la radiación microondas depende de las propiedades dieléctricas del medio. El calentamiento mediante absorción de radiación microondas se ve favorecido en sustancias polares que presentan facilidad para que sus moléculas se orienten en presencia de un campo magnético y alta capacidad para convertir la energía absorbida en calor. Estas características se evalúan mediante la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica, cuyo cociente se denomina factor de disipación de una sustancia. El aceite de ricino presenta elevado carácter polar que lo

haría adecuado para su calentamiento mediante radiación microondas [48]. La constante dieléctrica de este aceite es muy elevada, del orden de 4.7 para 20 °C y bajas frecuencias [49]; en iguales condiciones este parámetro es de solo 3.15 para el aceite de soja [50]. Sin embargo, ambos aceites resultan en un factor de disipación similar, probablemente por la fuerte interacción entre moléculas de ácido ricinoleico mediante la formación de puentes de hidrógeno [12], del mismo modo que ocurre con el agua al compararlo con el metanol. El agua, aun teniendo un momento dipolar superior al del metanol, y mayor constante dieléctrica, presenta una velocidad de calentamiento inferior a la del alcohol, debido a la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares muy fuertes que ralentizan el alineamiento de los dipolos en el campo eléctrico de la radiación [51].

Aun así, existe una importante diferencia en el medio de reacción cuando se utilizan aceites convencionales o aceite de ricino. En el primero de los casos, se tendrán dos fases; mientras que en el segundo caso el aceite de ricino y el alcohol formarán una única fase [1]. El metanol será la sustancia que presente mayor facilidad para su calentamiento por microondas, por lo que en el caso de conformar una fase diferente a la del aceite, será esta fase la que mayor temperatura tendrá, mientras que al encontrarse en su misma fase, la temperatura del medio será más homogénea, consiguiendo un efecto de la radiación microondas más homogéneo [52].

La transesterificación de aceite de ricino en presencia de radiación microondas se estudió variando la concentración de catalizador, la relación molar MeOH:aceite y la temperatura del medio. Las condiciones experimentales no distaron en gran medida de las utilizadas para el método convencional de calefacción, ya que en la mayoría de estudios con horno microondas se utilizaron catalizadores homogéneos básicos en concentraciones de 0.5 a 2.0 % respecto a la masa de aceite y relaciones molares metanol o etanol: aceite de 6:1 a 12:1 [46, 47]. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este bloque experimental se compararán con los obtenidos por calentamiento convencional (apartado 3). En la tabla 4.5 se muestran las condiciones experimentales de cada uno de los ensayos llevados a cabo y el contenido en ésteres final que se obtuvo en cada caso.

Tabla 4.5. Condiciones experimentales del estudio de obtención de biodiésel mediante la aplicación de radiación microondas

Exp.	Tipo de catalizador	Conc. catalizador, $\%m_{cat}\cdot m_{ac}^{-1}$, ($mol\cdot L^{-1}$)	Relación molar MeOH:aceite	T, °C	Potencia máxima, W	Cont. ésteres, %
1	H_2SO_4	3.0 (0.214)	9:1	65	500	85.3
2	CH_3OK	1.0 (0.100)	9:1	65	500	93.4
3	CH_3OK	0.8 (0.100)	3:1	65	500	46.1
4	CH_3OK	0.9 (0.100)	6:1	65	500	93.0
5	CH_3OK	1.1 (0.100)	12:1	65	500	93.9
6	CH_3OK	0.5 (0.050)	6:1	65	500	71.5
7	CH_3OK	0.5 (0.050)	9:1	65	500	94.7
8	CH_3OK	0.5 (0.050)	12:1	65	500	94.2
9	CH_3OK	0.2 (0.020)	9:1	65	500	75.3
10	CH_3OK	0.2 (0.020)	12:1	65	500	92.9
11	CH_3OK	0.5 (0.050)	9:1	50	500	93.1
12	CH_3OK	0.5 (0.050)	9:1	40	500	91.8
13	CH_3OK	0.5 (0.050)	9:1	57	45	93.5

5.1. Influencia del tipo de catalizador

En primer lugar se llevó a cabo una reacción con H_2SO_4 como catalizador ácido y otra con CH_3OK como catalizador básico, en las condiciones en las que se habían obtenido los mejores resultados para el estudio con calefacción convencional (exp. 1 y 2, tabla 4.5). Estos experimentos se compararon con los realizados en iguales condiciones bajo calentamiento convencional (exp. 2 y 14, tabla 4.3) y los resultados se muestran en la figura 4.13.

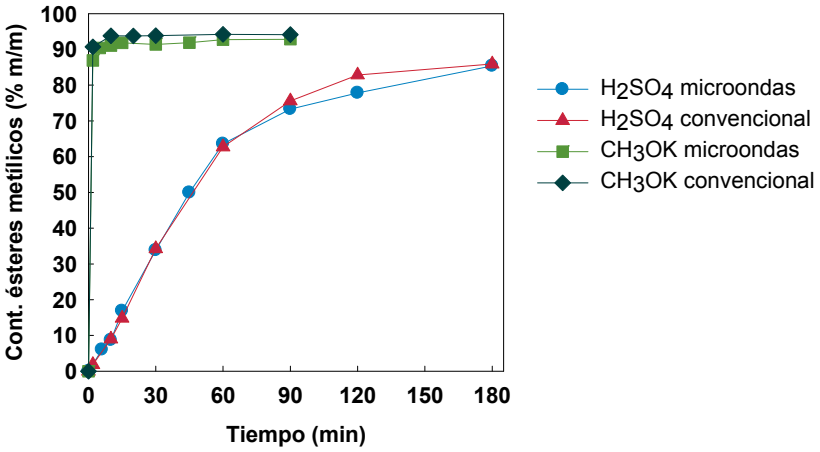


Figura 4.13. Evolución del contenido de ésteres metílicos en función del tipo de catalizador y método de calentamiento (0.214 $mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4, 0.100 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3OK, relación molar MeOH:aceite, 9:1, 65 °C)

Como se observa en la figura 4.13, prácticamente no existen diferencias entre operar con calefacción convencional o radiación microondas. Por lo tanto, en estas condiciones en las que se parte de buenos resultados en los experimentos con calefacción convencional, la

incorporación de la radiación microondas no genera ninguna mejora. En algunos de los trabajos anteriores con diferentes aceites, la mejora en el contenido en ésteres no queda clara; desde el punto de vista de que el menor tiempo ensayado bajo calefacción convencional lleva a iguales resultados que el tiempo óptimo en horno microondas, siendo el primero mayor al segundo; pero no se prueba si tiempos iguales bajo calefacción convencional llevarían a los mismos resultados que en horno microondas [53, 54]. Por lo tanto, no podemos asegurar que en todas las condiciones de reacción se consiga mejora de los resultados por la aplicación de radiación microondas.

5.2. Influencia de la concentración de catalizador y la relación molar metanol:aceite

Una vez observado que la catálisis básica es más efectiva para la producción de biodiésel de aceite de ricino, se continuó el estudio de la concentración de catalizador y la relación molar metanol:aceite, utilizando CH_3OK como catalizador. Estas variables, junto con la temperatura y el tiempo de reacción, son las más importantes para la transesterificación y suelen encontrarse interrelacionadas [33, 55-57]. Por esta razón se tomaron las concentraciones de catalizador de 0.100, 0.050 y 0.020 $mol \cdot L^{-1}$ CH_3OK y se varió la relación molar MeOH:aceite. El contenido en ésteres a lo largo del tiempo se muestra en la figura 4.14 (exp. 2–10, tabla 4.5).

Los resultados obtenidos para la mayor concentración de catalizador (0.100 $mol \cdot L^{-1}$) se muestran en la figura 4.14a. Los símbolos rellenos y líneas continuas corresponden a los obtenidos con la aplicación de radiación microondas, mientras que los símbolos sin relleno y las líneas discontinuas se corresponden con los experimentos 19 y 20 con calefacción convencional (tabla 4.3). En todos los casos, el aumento de la relación molar MeOH:aceite propició una mejora en el contenido de ésteres, llegándose a que en el horno microondas, una relación molar 6:1 fue suficiente para alcanzar elevado contenido en ésteres después de 30 min de reacción. Las diferencias con el calentamiento convencional son mínimas para las relaciones 9:1 y 12:1, por eso no se han recogido los resultados en la gráfica. Las buenas propiedades dieléctricas del metanol permiten que la radiación microondas sea directamente absorbida por los grupos OH del alcohol lográndose mayor energía a su alrededor que rebasa la energía de activación necesaria para la transesterificación [58-60]. Por lo tanto es necesaria menor proporción de metanol para obtener buenos resultados como ocurre con la relación 6:1; aunque este efecto no fue muy destacado como se observa en la figura 4.14. Por el contrario, para la relación 3:1 los resultados empeoraron al utilizar el dispositivo microondas. Esto pudo haberse debido a que con la baja presencia de alcohol en el medio su capacidad de calentamiento se vio reducida y a que la

agitación de la mezcla de reacción en el horno microondas era más pobre que en la placa calefactora.

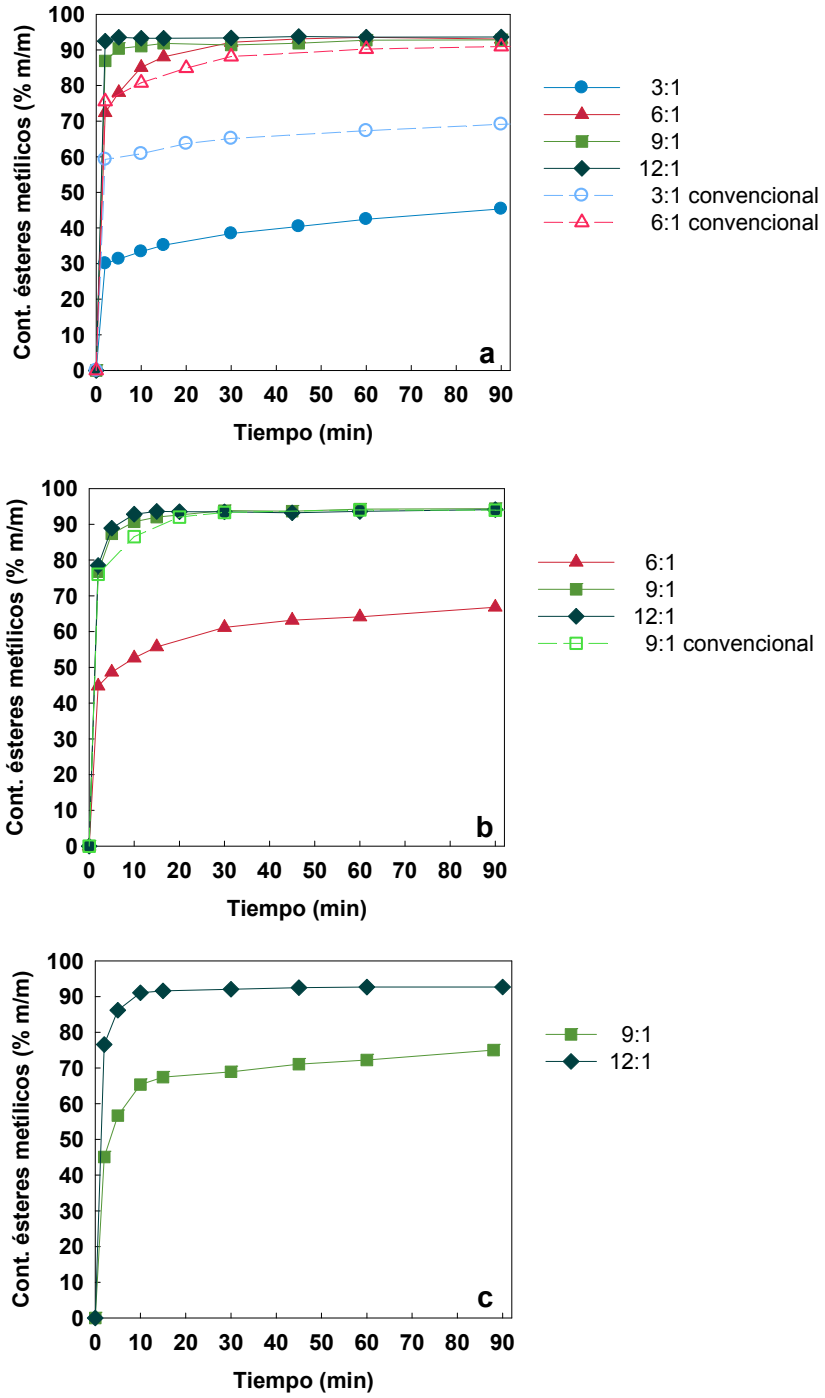


Figura 4.14. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la relación molar MeOH:aceite para 0.100 mol·L^{-1} (a), 0.050 mol·L^{-1} (b) y 0.020 mol·L^{-1} (d) de CH_3OK (65 ºC)*

En cuanto a los resultados obtenidos con 0.050 mol·L^{-1} CH_3OK (figura 4.14b), existe una clara diferencia con la figura anterior y es que con la relación molar MeOH:aceite de 6:1 no es suficiente para alcanzar las mayores conversiones. Una disminución de la concentración de catalizador provoca que sea necesario mayor porcentaje de metanol para impulsar la reacción

hacia la formación de los ésteres. Las diferencias entre el calentamiento convencional y el horno microondas (los experimentos graficados en verde) fueron mínimas.

Por último, cuando se utilizaron 0.020 mol·L^{-1} de CH_3OK (figura 4.14c), no bastó con una relación MeOH:aceite de 9:1, sino que solo cuando la relación fue de 12:1 se alcanzaron contenidos en ésteres mayores al 90 %.

De todo ello se deduce que tanto la concentración de catalizador como la cantidad de reactivo (metanol), promueven la producción de ésteres y la carencia de uno de ellos puede ser suplida, en parte, por la abundancia del otro. El exceso de catalizador conllevaría costes adicionales por su propio precio, así como por el coste de su eliminación del medio de reacción una vez terminado el proceso [22, 61, 62]. Y el exceso de metanol tampoco reportaría mejoras económicas por el gasto adicional de recuperación del alcohol y del mayor dimensionado de los equipos [63]. Por lo tanto, a la hora de establecer unas condiciones óptimas de trabajo, lo más adecuado sería el estudio de ambas variables como parte de un conjunto, sabiendo que tienen efecto la una sobre la otra.

En el caso en el que nos encontramos, sin haberse llevado a cabo un estudio económico que determinaría las condiciones óptimas de concentración de catalizador y relación molar MeOH:aceite, y teniendo en cuenta que los valores óptimos pueden ser valores intermedios a los ensayados; se eligió para el resto de reacciones de este estudio la aplicación de 0.050 mol·L^{-1} de CH_3OK y 9:1 de relación molar MeOH:aceite.

5.3. Influencia de la temperatura de reacción

En los experimentos llevados a cabo utilizando el método de calefacción convencional (figura 4.8b, apartado 3.3), se comprobó que el aceite de ricino se transformaba en biodiésel con velocidad elevada a temperaturas entre 35 y 65 °C. Sin embargo, estos resultados no son directamente comparables con los llevados a cabo en el dispositivo microondas (figura 4.15, exp. 7, 11 y 12, tabla 4.5), ya que la concentración de catalizador utilizada en este último caso es la mitad de la utilizada en los experimentos anteriores. La disminución de la temperatura y de la concentración de catalizador actúan en el mismo sentido, ralentizando las reacciones, disminuyendo el valor de su constante cinética [29]. Tanto desde el punto de vista cinético como de equilibrio (conversión máxima alcanzada), la temperatura de 65 °C fue la más favorable (figura 4.15).

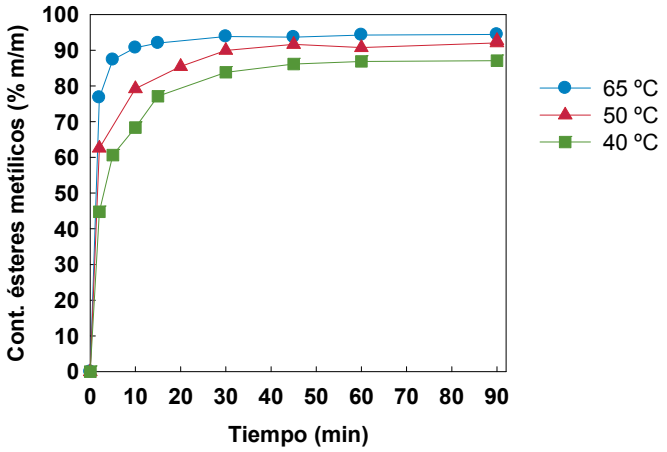


Figura 4.15. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la temperatura de reacción (0.5 % CH_3OK, relación molar MeOH:aceite, 9:1)*

5.4. Influencia de la potencia de la radiación microondas

Por último se consideró interesante analizar si la aplicación de una potencia microondas u otra afectaría al desarrollo de la reacción. El dispositivo microondas utilizado se caracteriza por controlar la temperatura del medio e ir aplicando la potencia microondas necesaria para cumplir con el programa de temperaturas. La forma de limitar la potencia que se aplica en cada momento es estableciendo una potencia máxima que será el máximo de vatios que emitirá el microondas para alcanzar la temperatura deseada. En los anteriores experimentos (exp. 1–12, tabla 4.5), la potencia máxima establecida fue de 500 W, a pesar de ello, la potencia media aplicada en cada experimento fue variando. Para los experimentos con 0.050 mol·L^{-1} CH_3OK y 9:1 de relación molar MeOH:aceite, cuando se deseaban 65 ºC, se aplicaron 63 W y para 50 ºC, 35 W. Por lo tanto, para poder llevar a cabo un experimento con un valor constante de la potencia fue necesario establecer un valor fijo de potencia intermedio entre 35 y 63 W. Se decidió llevar a cabo una reacción con 45 W de potencia (exp. 13, tabla 4.5).

La reacción en la que utilizaron 45 W de potencia no se desarrolló en régimen isotermo, sino que se produjo un gradiente de temperatura que se ha recogido en la figura 4.16a. Además se representan los valores que tomó la potencia del horno durante estas reacciones (figura 4.16b) y en la figura 4.17 se representa la evolución que sufrieron los ésteres metílicos.

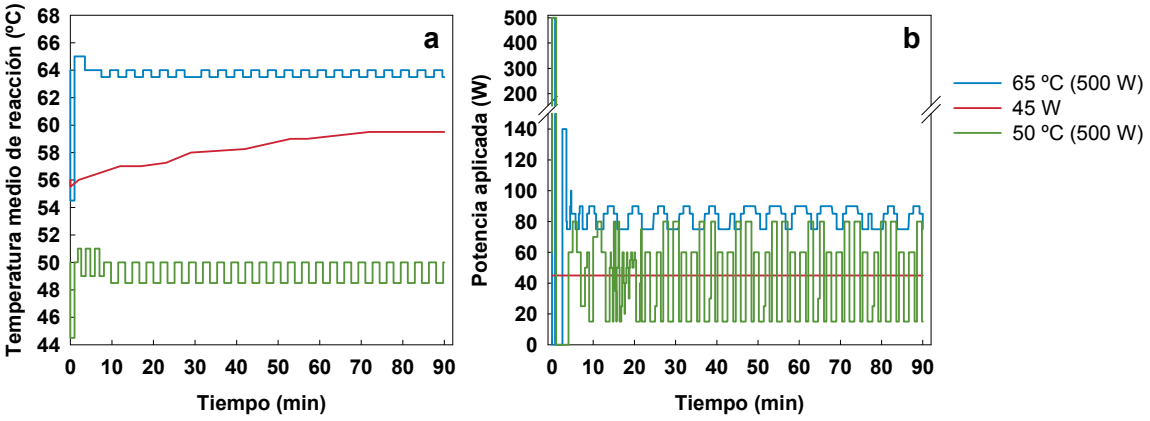


Figura 4.16. *Evolución de la temperatura de reacción (a) y de la potencia aplicada (b) en función de la potencia establecida (0.5 % CH_3OK, relación molar MeOH:aceite, 9:1)*

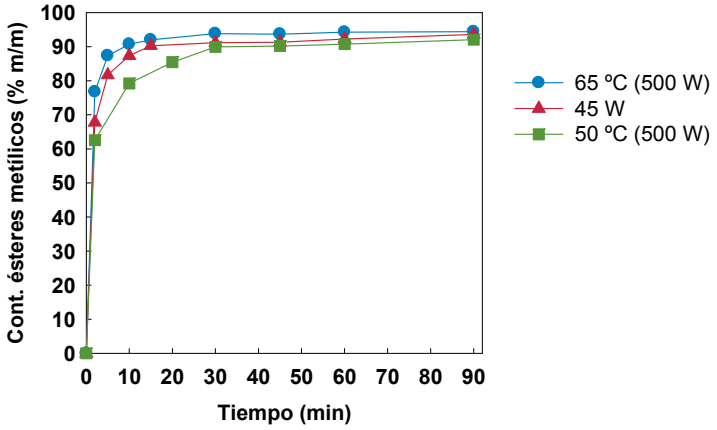


Figura 4.17. *Evolución del contenido de ésteres metílicos en función de la potencia establecida (0.5 % CH_3OK, relación molar MeOH:aceite, 9:1)*

En la figura 4.16a se observa como la reacción con 45 W se desarrolló a temperaturas entre 55.5 y 59.5 ºC, temperaturas intermedias a los 63.5-64.0 y 48.5-50.0 ºC a las que se desarrollan las otras dos reacciones. De forma similar, el contenido en ésteres metílicos con el tiempo para la reacción a 45 W también fue intermedio al de las otras dos reacciones representadas (figura 4.17). En consecuencia, la temperatura parece ser la causa de la diferencia en el desarrollo de la reacción y, por tanto, la aplicación de una mayor o menor potencia no pareció tener efectos adicionales en el contenido en ésteres alcanzado.

Considerando los resultados obtenidos en este bloque experimental puede concluirse que la reacción de transesterificación de aceite de ricino con metanol y CH_3OK bajo la aplicación de radiación microondas no reporta ventajas muy sustanciales, en relación con el rendimiento en ésteres metílicos frente a los resultados obtenidos usando placa calefactora. Desde el punto de vista energético, se ha comprobado que la aplicación de radiación microondas con 63 W de

potencia media es suficiente para alcanzar buenos resultados. Esta potencia es relativamente baja, lo que conllevaría bajo coste energético para el proceso.

6. PROCESO EN DOS ETAPAS

Hasta este momento, se ha comprobado que el aceite de ricino es una materia prima adecuada para la obtención de biodiésel, pero no se ha alcanzado un contenido en ésteres mayor de 95 %. Los mayores contenidos en ésteres se han alcanzado en las siguientes condiciones:

- Calentamiento convencional: 94.8 % de ésteres metílicos, con 0.100 mol·L^{-1} de CH_3OK, relación molar MeOH:aceite de 12:1, temperatura de 65 ºC y tiempo de reacción de 180 min (exp. 21, tabla 4.3).
- Condiciones subcríticas: 94.7 % de ésteres metílicos, con 0.0087 mol·L^{-1} de CH_3OK, relación molar MeOH:aceite de 24:1, temperatura de 220 ºC y tiempo de reacción de 240 min (exp. 3, tabla 4.4).
- Radiación microondas: 94.7 % de ésteres metílicos, con 0.050 mol·L^{-1} de CH_3OK, relación molar MeOH:aceite de 9:1, temperatura de 65 ºC y tiempo de reacción de 90 min (exp. 7, tabla 4.5).

Además de la experimentación expuesta en esta tesis, en el grupo de investigación se llevó a cabo un trabajo con el objetivo de optimizar la producción de biodiésel a partir de aceite de ricino y lograr mayores contenidos en ésteres metílicos:

- Calentamiento convencional: 97.0 % de ésteres metílicos, con 0.064 mol·L^{-1} de CH_3OK, una relación molar MeOH:aceite de 18.8:1, temperatura de reacción de 45 ºC y tiempo de reacción de 10 min [33].

Los resultados obtenidos en este último estudio, respecto al contenido en ésteres, la temperatura y el tiempo de reacción fueron muy favorables; sin embargo, si se piensa en una posible aplicación a mayor escala, se debería prestar atención al elevado porcentaje de metanol y a que se ha utilizado metóxido potásico como catalizador. El metanol, aunque en una planta industrial sería reutilizado, se trata de un reactivo de precio elevado, que hay que ir reponiendo en parte y que determina las dimensiones de los equipos a utilizar y parte del gasto energético. Una mayor relación molar MeOH:aceite provoca la necesidad de equipos de mayores dimensiones para obtener una misma cantidad de biodiésel. Adicionalmente, se necesitaría

mayor consumo energético para la recuperación del alcohol que se suele hacer por destilación. Por lo que conviene optimizar la concentración de metanol a la mínima para favorecer la viabilidad del proceso [63]. Por otro lado, los metóxidos tanto de sodio como de potasio se caracterizan por ser altamente sensibles a la humedad ambiente y de mucho mayor coste que los hidróxidos. En la reacción de transesterficación de aceite de ricino, CH_3OK resultó ser el catalizador más adecuado; aunque los resultados no distaron en gran medida de los obtenidos con KOH (figura 4.4). Debido al coste y a los mayores cuidados que hay que tener en el caso de los metóxidos, los hidróxidos de sodio o potasio se prefieren a la hora de plantear un proceso industrial [34, 64-67], por lo tanto este bloque experimental se decidió llevar a cabo con KOH.

Para lograr mayor viabilidad económica, sería necesario reducir las proporciones de alcohol y catalizador a utilizar, y con este objetivo se propuso el estudio de un proceso de catálisis básica en dos etapas. En ambas etapas se incorporaría metanol y catalizador frescos y como paso intermedio, antes de la segunda etapa, se separaría el glicerol formado en el primer paso [63].

En base a las premisas citadas, se decidió llevar a cabo un diseño experimental para optimizar las variables de reacción que resultasen más interesantes en el caso que se está analizando. A continuación se comentan cada una de ellas para decidir los factores del diseño de experimentos y los rangos en los que se van a estudiar.

6.1. Variables de la reacción de transesterificación

6.1.1. Velocidad de agitación

La velocidad de agitación puede ser una variable muy importante en la reacción de transesterificación de otros aceites convencionales, pero el aceite de ricino desde el primer momento de la reacción conforma un sistema monofásico, por lo que la velocidad de agitación no es una variable muy significativa en el proceso. El grado de agitación tendrá importancia a la hora de garantizar la homogeneidad completa de la mezcla, incluyendo la homogeneidad térmica [29, 68]. Por la experiencia previa adquirida en el manejo del sistema experimental utilizado, la velocidad de agitación se mantuvo en un valor de 700 rpm, que garantizaba la homogeneidad del sistema.

6.1.2. Temperatura y tiempo de reacción

Como se ha comprobado en el estudio de obtención de biodiésel por el método de calefacción convencional (figura 4.8b) y como se demuestra en estudios previos [31, 33, 68], con la concentración adecuada de catalizador, la temperatura de reacción no ejerce una fuerte influencia en la transesterificación de aceite de ricino, siendo su valor óptimo 40–45 ºC [33]. Por lo tanto se decidió que en este bloque experimental la temperatura se mantendría constante en un valor de 45 ºC.

En cuanto al tiempo de reacción, lo más habitual es encontrar en bibliografía reacciones relativamente largas (1–2 h) [31, 69, 70]. Sin embargo, en unas condiciones favorables de concentración de catalizador y porcentaje de alcohol se suele llegar al equilibrio durante los primeros minutos y transcurrido ese periodo, el tiempo no suele ser una variable significativa. En base a estas observaciones y a que la optimización del tiempo de reacción para el trabajo comentado con anterioridad condujo a un valor de 10 min [33], se decidió que cada una de las dos etapas que van a conformar el proceso tengan una duración de 10 min.

6.1.3. Concentración de catalizador y relación molar metanol:aceite

Las dos variables que han mostrado una influencia más marcada en el progreso de la reacción han sido la concentración de catalizador y la relación molar MeOH:aceite [55, 56, 71]. Asimismo, estas variables están relacionadas entre sí de forma que el aumento de una permitiría la disminución de la otra, manteniendo resultados similares (apartado 5.2) [33] . Por esta razón se llevó a cabo un diseño de experimentos para estudiar ambas variables para la primera y la segunda etapa del proceso.

Los rangos estudiados para cada variable fueron: 0.02–0.10 $mol \cdot L^{-1}$ de KOH y 3:1–6:1 de relación MeOH:aceite para la primera etapa y 0.01–0.05 $mol \cdot L^{-1}$ de KOH y 1:1–5:1 de relación MeOH:aceite para la segunda. Estos rangos se establecieron analizando resultados previos y con la ayuda de reacciones adicionales. Se ensayaron la máxima concentración de catalizador y máxima relación molar MeOH:aceite para la primera etapa (0.10 $mol \cdot L^{-1}$ y 6:1), alcanzándose un contenido en ésteres de 88.7 % a los 10 min. A continuación se obtuvieron los resultados de la reacción con las cantidades mínimas de catalizador y metanol a estudiar en la etapa 1 (0.02 $mol \cdot L^{-1}$ y 3:1). En estas condiciones el contenido en ésteres fue de 17.2 %. Por lo tanto, se espera que en los experimentos del diseño, los porcentajes de ésteres después de la primera etapa vayan de 17 a 88 %, aproximadamente.

Para comprobar que el rango de concentración de catalizador y relación MeOH:aceite establecidos para la etapa 2 podría llevar a buenos resultados, se partió del biodiésel obtenido en la etapa 1 con un 88.7 % de ésteres. Una vez separada la glicerina se utilizaron las condiciones centrales del rango determinado para esta segunda etapa (0.03 $mol \cdot L^{-1}$ y 3:1) y el resultado fue 97.3 % de contenido en ésteres. Este resultado garantiza que dentro de las condiciones seleccionadas se obtendrá el máximo rendimiento en ésteres, habiéndose utilizado en el caso más favorable una relación total 4:1 de MeOH:aceite (3:1 + 1:1) y en el más desfavorable 11:1 (6:1 + 5:1), aún lejos del 18.8:1 que fue necesario para una sola etapa de reacción [33].

6.2. Aplicación del diseño de experimentos y la metodología superficie de respuesta

La metodología de la superficie de respuesta permitirá el estudio de las variables seleccionadas en los rangos elegidos. Para ello es necesaria la realización de un diseño de experimentos, de entre los cuales se ha elegido el diseño central compuesto ortogonal y rotable, con cuatro variables. Estas variables serán la concentración de catalizador en la primera etapa (A), la relación molar MeOH:aceite en la primera etapa (B), la concentración de catalizador en la segunda etapa (C) y la relación molar MeOH:aceite en la segunda etapa (D). A su vez, la variable de respuesta será el contenido en ésteres metílicos del biodiésel obtenido en cada caso. Esta será la variable a optimizar y la que permitirá comprobar cómo ha transcurrido cada una de las reacciones.

El objetivo de desarrollar la metodología de la superficie de respuesta es conseguir un modelo, una ecuación empírica, que represente los datos experimentales y permita la estimación del contenido de ésteres a partir de unas condiciones de reacción determinadas. Para ello los coeficientes del modelo se calculan por ajuste mediante regresión cuadrática del contenido en ésteres del biodiésel para los diferentes experimentos. La manera de comprobar si el modelo se ajusta a la realidad es mediante la realización de un análisis de varianzas, cuyos resultados se suelen presentar en la conocida como tabla ANOVA. A partir de estos datos también se puede analizar el efecto de las diferentes variables en el contenido de ésteres metílicos.

Los valores más indicativos que aporta la tabla ANOVA son los siguientes [72]:

- Coeficiente de determinación (R^2), se trata de una medida de la calidad del modelo. Toma valores entre 0 y 1, siendo mayor la calidad cuanto más cercano sea el coeficiente de la unidad. El valor exacto estima la proporción de varianza en la respuesta que puede ser atribuida al modelo en lugar de al error experimental.

- Estadísticos p–valor y F, permiten determinar la magnitud y existencia de efectos sobre la variable de respuesta. Un p–valor inferior a 0.05 indica que el efecto es significativo para un intervalo de confianza del 95 %. La razón F proporciona el mismo tipo de información que el p–valor para diferentes intervalos de confianza. Para una distribución tipo F, se puede definir el valor de $F_{crítico}$ según el intervalo de confianza, de modo que todos los valores F mayores a $F_{crítico}$ son un indicativo de que el efecto es significativo sobre la variable de respuesta.
- Término referente al modelo (Modelo), este término viene acompañado por los estadísticos p–valor y F, de forma que mediante estos valores se podrá comprobar de forma general si el modelo es significativo; es decir, si los cambios que se producen en la variable respuesta son debidos a los cambios en los factores del modelo.
- Término denominado como "falta de ajuste", este término se usa para probar la bondad con que el modelo se ajusta a los datos experimentales. Se basa en pruebas repetidas y compara un valor estimado de error con el valor real. Nuevamente los estadísticos p–valor y F permitirán identificar si la falta de ajuste es significativa o por el contrario el modelo se ajusta bien a los datos experimentales.

Además de la tabla ANOVA, se dispone de una serie de herramientas como el análisis de efecto, la gráfica de residuos, las comparaciones valores estimados–valores reales… que ayudan a comprobar que el modelo realmente se ajusta a los datos experimentales y es fiable. Asimismo, se pueden dibujar gráficos tridimensionales o gráficos de contorno que ayudan enormemente al entendimiento de los efectos de cada una de las variables sobre la variable respuesta.

El diseño central compuesto ortogonable y rotable es, probablemente, el diseño experimental más utilizado para ajustar superficies de respuesta de segundo orden. Este tipo de superficies han presentado buenas cualidades para el ajuste de datos procedentes de la transesterificación de aceites vegetales [56, 57, 73]. Las variables incorporadas en el diseño deben codificarse para evitar dificultades añadidas en la combinación de diferentes niveles de cada factor. En la tabla 4.6 se recogen las condiciones experimentales para cada reacción con el valor codificado y sin codificar de cada variable y el contenido en ésteres alcanzado en cada uno de los casos.

Tabla 4.6. *Diseño central compuesto, variables descodificadas y variable de respuesta*

Exp.	A	B	C	D	Cat. 1, mol·L^{-1}	Relación MeOH:ac. 1	Cat. 2, mol·L^{-1}	Relación MeOH:ac. 2	Cont. ésteres, %
1	−2	0	0	0	0.02	4.50	0.03	3.00	85.9
2	2	0	0	0	0.10	4.50	0.03	3.00	97.8
3	0	−2	0	0	0.06	3.00	0.03	3.00	84.2
4	0	2	0	0	0.06	6.00	0.03	3.00	97.7
5	0	0	−2	0	0.06	4.50	0.01	3.00	91.3
6	0	0	2	0	0.06	4.50	0.05	3.00	95.0
7	0	0	0	−2	0.06	4.50	0.03	1.00	84.4
8	0	0	0	2	0.06	4.50	0.03	5.00	94.0
9	−1	−1	−1	−1	0.04	3.75	0.02	2.00	78.2
10	1	−1	−1	−1	0.08	3.75	0.02	2.00	85.7
11	−1	1	−1	−1	0.04	5.25	0.02	2.00	89.2
12	1	1	−1	−1	0.08	5.25	0.02	2.00	96.0
13	−1	−1	1	−1	0.04	3.75	0.04	2.00	84.0
14	1	−1	1	−1	0.08	3.75	0.04	2.00	90.1
15	−1	1	1	−1	0.04	5.25	0.04	2.00	90.4
16	1	1	1	−1	0.08	5.25	0.04	2.00	92.6
17	−1	−1	−1	1	0.04	3.75	0.02	4.00	83.0
18	1	−1	−1	1	0.08	3.75	0.02	4.00	94.3
19	−1	1	−1	1	0.04	5.25	0.02	4.00	89.9
20	1	1	−1	1	0.08	5.25	0.02	4.00	95.7
21	−1	−1	1	1	0.04	3.75	0.04	4.00	87.7
22	1	−1	1	1	0.08	3.75	0.04	4.00	96.2
23	−1	1	1	1	0.04	5.25	0.04	4.00	92.4
24	1	1	1	1	0.08	5.25	0.04	4.00	96.5
25	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	92.5
26	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	93.5
27	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	92.3
28	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	91.9
29	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	93.5
30	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	94.2
31	0	0	0	0	0.06	4.50	0.03	3.00	92.9

Tras una primera hojeada de la tabla 4.6, se distingue como los mayores porcentajes de ésteres metílicos se alcanzan en algunas de las muestras llamadas estrella, que ocupan la parte axial de diseño. Los experimentos con máxima concentración de catalizador y máxima relación molar MeOH:aceite en la primera etapa (exp. 2 y 4, tabla 4.6) son los que superan el 97 % de ésteres metílicos. En cambio, cuando se toma el valor extremo de catalizador y metanol en la segunda etapa (exp. 6 y 8, tabla 4.6), el contenido en ésteres es elevado pero no alcanza los valores anteriores. En el lado contrario se tiene que el experimento que menor conversión alcanzó, el experimento 9, con concentraciones de KOH de 0.04 y 0.02 mol·L^{-1} y relaciones molares MeOH:aceite de 3.75:1 y 2:1 en la primera y segunda etapa, respectivamente. Las

condiciones centrales del diseño dieron lugar a un biodiésel con un valor promedio de contenido en ésteres de 93.0 %.

6.2.1. Análisis numérico de la superficie de respuesta

Una vez realizadas cada una de las reacciones, se procedió al ajuste de los datos experimentales utilizando diferentes modelos para determinar el que mejor se ajustaba. Se probó un modelo lineal, un modelo lineal más las interacciones de las variables dos a dos, otro modelo que englobaba el anterior más interacciones de tres factores, un modelo cúbico, un modelo cúbico más cuadrático y, por último, un modelo cuadrático que consideraba las variables, sus cuadrados y sus interacciones dos a dos. De todos los anteriores solo el último (ecuación 4.1) mostró un ajuste de buena calidad, al igual que había ocurrido en trabajos previos para la reacción de transesterificación [56, 57, 73].

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot A + \beta_2 \cdot B + \beta_3 \cdot C + \beta_4 \cdot D + \beta_5 \cdot AB + \beta_6 \cdot AC + \beta_7 \cdot AD + \beta_8 \cdot BC + \beta_9 \cdot BD + \beta_{10} \cdot CD + \beta_{11} \cdot AA + \beta_{12} \cdot BB + \beta_{13} \cdot CC + \beta_{14} \cdot DD \quad (4.1)$$

En la ecuación anterior, al igual que en la ecuación 1.1 descrita en el capítulo de introducción, y representa la variable de respuesta, que en este caso es el contenido en ésteres, β_i cada uno de los coeficientes y A, B, C y D cada una de las variables. En el anexo C se muestra la tabla ANOVA del modelo, pero a continuación se han recogido los parámetros más significativos para el análisis de la bondad del ajuste.

Los diferentes parámetros expuestos en la tabla 4.7 ponen de manifiesto que el modelo cuadrático obtenido por la metodología de superficie de respuesta se ajusta adecuadamente a los datos experimentales. Como datos más destacables, el coeficiente R^2 tuvo un valor de 0.966, por lo que el 96.6 % de la variación del contenido en ésteres puede predecirse de la relación con las variables estudiadas mediante la ecuación del modelo. El estadístico p–valor para el modelo (p–valor$_{Modelo}$) mostró un valor menor de 0.0001. Al ser esta una cifra menor de 0.05, se puede afirmar con un 95 % de confianza que el modelo es significativo, las variaciones sufridas en la variable respuesta se deben a cambios en los factores del modelo. Y como último componente clave, el parámetro "falta de ajuste" presentó un p–valor de 0.0941, mayor de 0.05; lo que indica que el modelo no presenta falta de ajuste con un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 4.7. *Coeficientes y significación del modelo cuadrático*

Coeficiente de correlación múltiple		0.983
R^2		0.966
	p-valor	Coeficiente *B*
Modelo	0.0000	
Intersección	0.0000	92.961
Cat. 1 (A)	0.0000	3.159
Relación MeOH:ac. 1 (B)	0.0000	2.940
Cat. 2 (C)	0.0007	1.046
Relación MeOH:ac. 2 (D)	0.0000	2.024
AB	0.0101	-0.715
AC	0.0518	-0.515
AD	0.1538	0.367
BC	0.0053	-0.791
BD	0.0035	-0.837
CD	0.7034	0.095
AA	0.0569	-0.376
BB	0.0073	-0.563
CC	0.5211	-0.120
DD	0.0001	-0.906
Vars vs Media	0.0000	
2 Vars Int vs Vars	0.0016	
Vars Cuadrts vs 2 Vars	0.0009	
Falta de ajuste	0.0941	

Con los datos proporcionados en la tabla 4.7 también se puede determinar el posible efecto que ejercerá cada uno de los términos del modelo en la variable respuesta. Para ello se comprueba si este efecto es significativo, con el análisis del p-valor y, a continuación, la magnitud y el sentido de dicho efecto en base a los coeficientes *B* calculados para cada término.

Los términos de cada variable independiente resultaron ser significativos desde el punto de vista de que su p-valor era de baja magnitud. Todas las variables presentaron efectos similares lo que lleva a desechar la idea de que el modelo se pueda desarrollar con un menor número de variables. En cuanto a los términos de interacción entre variables, solo fueron significativas las interacciones AB, BC y BD, es decir, la interacción entre concentración de catalizador y relación MeOH:aceite para la primera etapa, la interacción entre la relación MeOH:aceite de la etapa 1 y la concentración de catalizador de la etapa 2 y la interacción entre las dos relaciones MeOH:aceite para las etapas 1 y 2. A modo de ejemplo, el efecto de la interacción AB significaría que, en la etapa 1, para diferentes concentraciones de catalizador, la variación de la relación molar MeOH:aceite causará diferente efecto en el contenido en ésteres, experiencia previamente observada en procesos de obtención de biodiésel en una sola etapa [56, 74, 75]. Por

otro lado, de los términos cuadráticos, se destacan los términos de la relación molar MeOH:aceite para la primera (BB) y segunda etapa (DD).

La significación de los términos vistos hasta ahora están en cierto modo reflejados en los parámetros Vars vs Media, 2 Vars Int vs Vars y Vars Cuadrts vs 2 Vars. Con sus p–valores menores de 0.05 están afirmando que la parte lineal del modelo, la parte de las interacciones y la parte cuadrática son significativas, por lo que todos estos miembros son necesarios para la elaboración del modelo.

Los valores de los coeficientes *B* indican que la influencia de cada uno de los términos lineales es positiva y viene regida por el siguiente orden: concentración de catalizador etapa 1 > relación molar MeOH:aceite etapa 1 > relación molar MeOH:aceite etapa 2 > concentración de catalizador etapa 2. En cambio, los términos cuadráticos y de interacción, en general, influyeron en sentido negativo, lo que comienza a indicar que cantidades excesivas de catalizador o alcohol no conducirán a mayor contenido en ésteres. De este modo se describirán superficies de respuesta curvadas con máximos identificables como ha ocurrido en otros estudios [56, 75, 76].

Los coeficientes representados en la tabla ANOVA para cada uno de los términos del modelo no se corresponden con los coeficientes β_i de la ecuación 4.1. Esto es debido a que en la tabla ANOVA se encuentran estandarizados con el objetivo de poder comparar los efectos de todos los términos en la misma escala, de modo que todos tengan la misma importancia relativa. A la hora de construir la ecuación del modelo, es necesario considerar las unidades originales, así como las ecuaciones de normalización de cada una de las variables. Teniendo en cuenta todo ello, el modelo propuesto es el siguiente:

$$\begin{aligned} \textit{Cont. ésteres metílicos (\%)} &= 92.961 + 3.159\cdot A + 2.940\cdot B + 1.046\cdot C + 2.024\cdot D \\ &- 0.894\cdot AB - 0.644\cdot AC + 0.459\cdot AD - 0.989\cdot BC - 1.046\cdot BD + 0.119\cdot CD \\ &- 0.470\cdot AA - 0.704\cdot BB - 0.150\cdot CC - 1.133\cdot DD \end{aligned} \tag{4.2}$$

donde:

$$A = \frac{Cat.\ 1 - 0.06}{0.02} \tag{4.3}$$

$$B = \frac{Relación\ MeOH : ac.\ 1 - 4.50}{0.75} \tag{4.4}$$

$$C = \frac{Cat.\ 2 - 0.03}{0.01} \tag{4.5}$$

$$D = \frac{Relación\ MeOH : ac.\ 2 - 3.00}{1.00} \tag{4.6}$$

6.2.2. Análisis gráfico de la superficie de respuesta

El examen de los valores numéricos obtenidos mediante la tabla ANOVA muestran todos los indicios necesarios para considerar que el modelo es de calidad. No obstante, es necesario comprobar con una representación gráfica la relación existente entre los valores experimentales y los estimados para la variable respuesta. Igualmente, se debería analizar la gráfica de residuos para comprobar que no existan correlaciones entre las desviaciones y la magnitud de la variable.

En la figura 4.18 y la tabla 4.8 se recogen los valores predichos por el modelo frente a los datos experimentales, adicionalmente en la gráfica se puede observar la correlación lineal entre ambos valores y en la tabla la desviación estándar de los valores calculados.

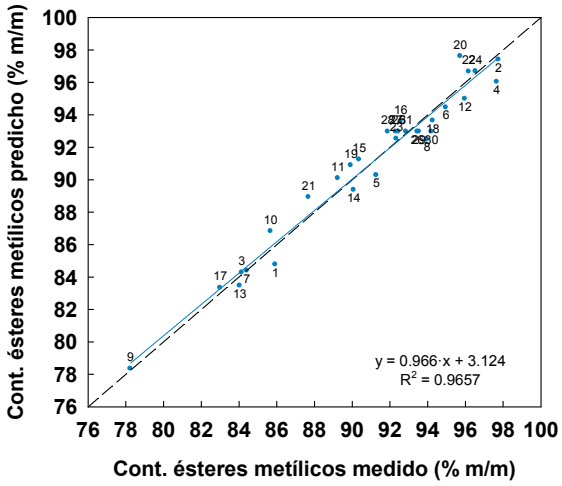


Figura 4.18. Contenido en ésteres metílicos predicho por el modelo frente a los valores medidos

En la figura 4.18 se observa como los puntos representativos de cada dato no distan en gran medida de la diagonal, línea discontinua donde se encontrarían los datos si la estimación coincidiera exactamente con los valores reales obtenidos. La recta dibujada en color azul coincide con el ajuste por mínimos cuadrados de los datos representados en la figura. La pendiente y ordenada en el origen de dicha recta toman un valor de 0.966 y 3.124, respectivamente. La cercanía del valor de la pendiente a la unidad es otra muestra de que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales dentro del rango de estudio, pues

una vez que las condiciones de reacción no se encuentren en el rango estudiado, puede ocurrir que la desviación entre el contenido en ésteres estimado y el real diste en mayor medida. En la tabla 4.8 se comprueba que la desviación estándar para los valores estimados presenta valores bajos, como máximo de 1.542.

Tabla 4.8. *Valores del contenido en ésteres metílicos medidos y predichos para los puntos del diseño de experimentos*

Exp.	Cont. ésteres medido, %	Cont. ésteres predicho, %	Desv. estándar predicción	A	B	C	D
1	85.93	84.762	1.542	−2	0	0	0
2	97.76	97.398	1.542	2	0	0	0
3	84.15	84.265	1.542	0	−2	0	0
4	97.67	96.025	1.542	0	2	0	0
5	91.28	90.268	1.542	0	0	−2	0
6	94.97	94.452	1.542	0	0	2	0
7	84.42	84.382	1.542	0	0	0	−2
8	93.97	92.478	1.542	0	0	0	2
9	78.25	78.34	1.542	−1	−1	−1	−1
10	85.68	86.815	1.542	1	−1	−1	−1
11	89.25	90.077	1.542	−1	1	−1	−1
12	95.98	94.978	1.542	1	1	−1	−1
13	84.04	83.459	1.542	−1	−1	1	−1
14	90.08	89.360	1.542	1	−1	1	−1
15	90.37	91.241	1.542	−1	1	1	−1
16	92.58	93.567	1.542	1	1	1	−1
17	83.01	83.325	1.542	−1	−1	−1	1
18	94.28	93.636	1.542	1	−1	−1	1
19	89.93	90.878	1.542	−1	1	−1	1
20	95.73	97.614	1.542	1	1	−1	1
21	87.69	88.92	1.542	−1	−1	1	1
22	96.18	96.655	1.542	1	−1	1	1
23	92.35	92.517	1.542	−1	1	1	1
24	96.54	96.678	1.542	1	1	1	1
25	92.46	92.961	1.310	0	0	0	0
26	93.46	92.961	1.310	0	0	0	0
27	92.31	92.961	1.310	0	0	0	0
28	91.89	92.961	1.310	0	0	0	0
29	93.54	92.961	1.310	0	0	0	0
30	94.21	92.961	1.310	0	0	0	0
31	92.86	92.961	1.310	0	0	0	0

Los residuales mostrarán la diferencia entre el contenido en ésteres real menos el estimado para cada punto, es decir para cada una de la condiciones experimentales. Esta diferencia puede ser negativa o positiva y la suma de todos ellos dará como resultado cero. Un ajuste adecuado debe generar una gráfica de residuales en la cual estos se distribuyan de manera aleatoria, de esta

manera se corrobora que no existe correlación entre los errores obtenidos y la magnitud de los datos analizados [72]. La figura 4.19 muestra dicha aleatoriedad, corroborando que no se han producido sesgos en los datos experimentales. El único dato más destacable es la alta desviación del experimento 20 que presentó un contenido en ésteres menor del esperado.

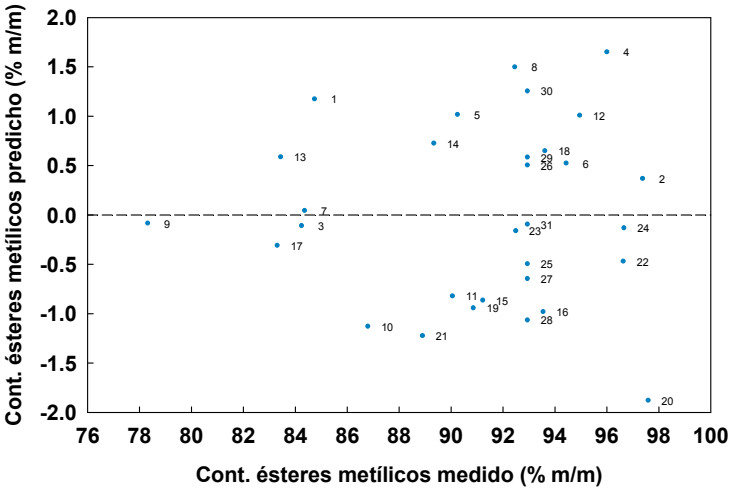


Figura 4.19. *Gráfico de residuales*

6.2.3. Validación del modelo estadístico

Una vez comprobada la bondad de ajuste del modelo a los datos experimentales se llevó a cabo su validación mediante la realización de dos pruebas experimentales. Las condiciones en las que se llevaron a cabo dichos experimentos se exponen en la tabla 4.9. Se trata de condiciones diferentes a las usadas en el diseño de experimentos, es decir son experimentos que no se han usado para la obtención del modelo. Además se caracterizan por encontrarse en una región intermedia dentro del poliedro que se considera en el diseño central compuesto que se ha aplicado.

Tabla 4.9. *Condiciones y resultados de los experimentos de validación*

Exp.	A	B	C	D	Cont. ésteres predichos, %	Cont. ésteres medidos, %	Error relativo, %
32	0.5	0.5	-0.5	-0.5	94.2	93.8	0.4
33	-0.5	-0.5	0.5	0.5	91.2	92.3	-1.2

Además de las condiciones experimentales, en la tabla anterior se recogen los resultados obtenidos en cada caso y su valor estimado. La diferencia entre ambos valores se muestra como error relativo, que tomó valores de 0.4 % y -1.2 % para los experimentos 32 y 33, respectivamente. Se trata de errores suficientemente bajos que garantizarían que la dispersión de los datos experimentales es despreciable y que el modelo es un fiel reflejo de la experimentación.

En conclusión, se puede afirmar que la validación del modelo ha dado resultados positivos y el modelo podría ser una herramienta adecuada para la predicción del contenido en ésteres de un biodiésel, una vez conocidas las condiciones experimentales en que se va a obtener dicho biodiésel.

6.2.4. Estudio de variables mediante análisis de la superficie de respuesta

A partir del modelo obtenido para la predicción del contenido en ésteres del biodiésel, se pueden representar gráficos de superficie de respuesta que permitan visualizar de manera global el efecto de todos los factores sobre la concentración de ésteres. Estas figuras pueden ser gráficos tridimensionales o de contorno. En los gráficos tridimensionales la superficie de respuesta se visualiza en un espacio tridimensional en el que la tercera dimensión representa la variable respuesta (contenido ésteres metílicos) sobre el plano bidimensional definido por las combinaciones de los niveles de dos factores (por ejemplo, concentración de catalizador en la etapa 1 (A) y en la etapa 2 (C)), mientras que el resto de variables se mantienen en un valor constante. Para generar los gráficos de contorno, se secciona la superficie de respuesta usando planos paralelos al conformado por los factores del diseño en ciertos valores de la respuesta. Cada línea de contorno representa un número infinito de combinaciones de las cantidades de las dos variables estudiadas, que generan un mismo valor para la respuesta. El máximo valor del contenido en ésteres se localizará en el centro de la elipse más pequeña, correspondiendo a ciertos niveles de los factores analizados.

Para el análisis del proceso de dos etapas que se analiza en este bloque experimental, se ha propuesto la utilización de varios gráficos de la superficie de respuesta combinando diferentes variables, con el fin de determinar la relación entre ellos y buscar las condiciones más favorables. En la primera imagen se muestra el gráfico tridimensional para las variables concentración de catalizador y relación molar MeOH:aceite de la etapa 1, manteniendo en sus niveles centrales los dos factores restantes.

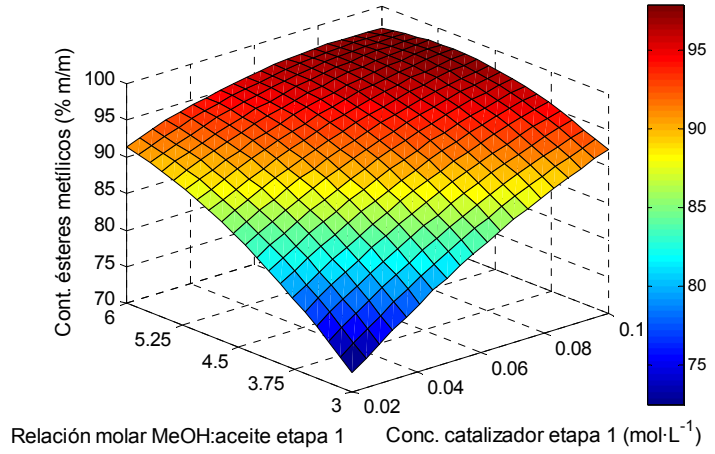


Figura 4.20. *Gráfico tridimensional de la superficie de respuesta concentración de catalizador etapa 1 – relación MeOH:aceite etapa 1 (conc. catalizador etapa 2, 0.03 mol·L^{-1}, relación MeOH:aceite etapa 2, 3.00:1)*

En la figura 4.20 se aprecia un gráfico de máximo con el color rojo oscuro representando las condiciones que llevan al máximo contenido en ésteres. Se comprueba que cuanto mayor son las proporciones de catalizador y metanol en la primera etapa, se obtendrá un biodiésel de mayor calidad. En estas condiciones se podría pensar en aumentar los límites del diseño para el catalizador y el metanol en la primera etapa, pero esto repercutiría en una situación más desfavorable económicamente y solo se están comprobando los resultados con los niveles centrales de la concentración de catalizador y MeOH en la segunda etapa, queda examinar lo que ocurre cuando estos factores toman otros valores. Por ello se ha representado la figura 4.21 en la cual se estudia la variación del contenido en ésteres en función de la concentración de KOH y la relación MeOH:aceite de la segunda etapa, manteniéndose la cantidad de catalizador y alcohol de la primera etapa en los valores centrales del diseño.

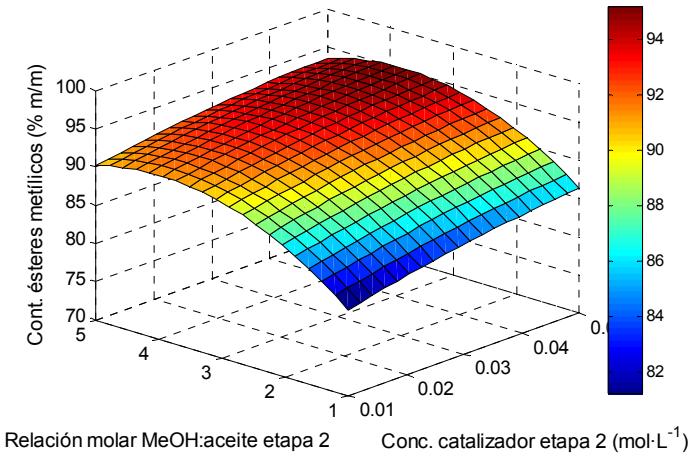


Figura 4.21. *Gráfico tridimensional de la superficie de respuesta concentración de catalizador etapa 2 – relación MeOH:aceite etapa 2 (conc. catalizador etapa 1, 0.06 mol·L^{-1}, relación MeOH:aceite etapa 1, 4.50:1)*

Las dos gráficas anteriores presentan formas muy similares, el aumento de la concentración de catalizador y de la relación molar MeOH:aceite mejoran los resultados. La principal diferencia es que cuando se varían las condiciones de la segunda etapa los cambios en el contenido en ésteres son menos significativos, la curvatura que presenta la gráfica es menos destacada. Por otro lado, la cantidad máxima de metanol no llevó a los mejores resultados, sino que una relación molar MeOH:aceite de 4:1 fue la más adecuada alcanzando contenido en ésteres mayores del 95 %.

A continuación se fijan las condiciones de una y otra etapa en los valores que condujeron al máximo contenido en ésteres en las figuras anteriores. Para la etapa 2 las condiciones más favorables fueron 0.05 mol·L^{-1} de KOH y 4:1 de relación MeOH:aceite; fijando esos valores, la superficie de respuesta que se obtiene se muestra en la figura 4.22. En este caso el mayor contenido en ésteres final se conseguiría con 0.10 mol·L^{-1} de KOH y 3.5:1 de relación molar MeOH:aceite en la primera etapa. Lo que quiere decir que cuando se optimizan las condiciones de la segunda etapa, se sigue necesitando alta concentración de catalizador en la primera, pero baja proporción de alcohol. En total, suponiendo que se parte de 250 g de aceite, se necesitarían 65.9 g de MeOH y 2.53 g de KOH.

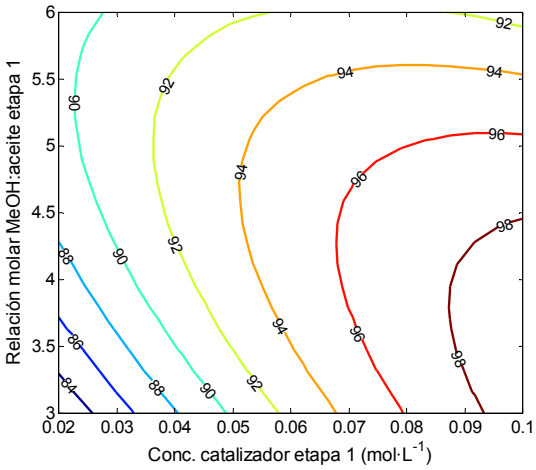


Figura 4.22. *Gráfico de contorno de la superficie de respuesta concentración de catalizador etapa 1 – relación MeOH:aceite etapa 1 (conc. catalizador etapa 2, 0.05 mol·L^{-1}, relación MeOH:aceite etapa 2, 4.00:1)*

En caso contrario, si se consideran las condiciones de la etapa 1 que llevaron a la mayor conversión en la figura 4.20, 0.10 mol·L^{-1} de KOH y 6:1 de relación MeOH:aceite, la variación de las condiciones en la segunda etapa se verá reflejada por el gráfico de contorno de la figura 4.23. El contenido en ésteres predicho supera el 100 %, lo que físicamente es imposible. Al fin y al cabo, se pretende que una ecuación matemática describa el comportamiento real de un proceso, por lo que no es extraño que en determinadas condiciones no se consiga un ajuste

completamente realista [77]. Aunque también hay que destacar que en la mayoría de las condiciones nuestro modelo ha dado lugar a resultados muy satisfactorios. Las condiciones en que se predice un contenido en ésteres mayor del 100 %, se espera que den lugar a conversiones muy elevadas, considerándose como condiciones muy favorables para la reacción. Según describe la figura 4.23, las condiciones más favorables serían una concentración baja (0.01 mol·L^{-1} KOH) y una relación molar MeOH:aceite cercana a 3.5 en la etapa 2. Suponiendo, nuevamente, que se parte de 250 g de aceite, se necesitarían 83.5 g de MeOH y 2.00 g de KOH.

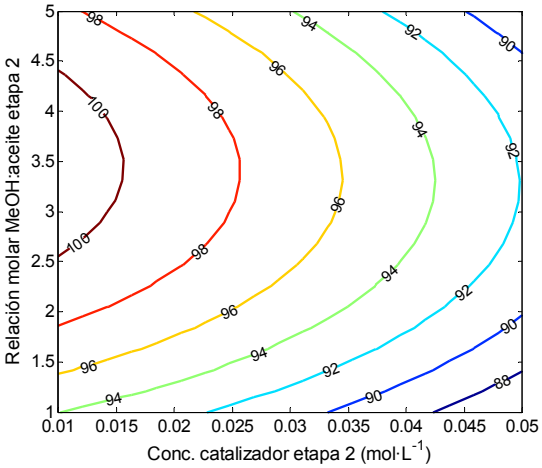


Figura 4.23. *Gráfico de contorno de la superficie de respuesta concentración de catalizador etapa 2 – relación MeOH:aceite etapa 2 (conc. catalizador etapa 1, 0.10 mol·L^{-1}, relación MeOH:aceite etapa 1, 6.00:1)*

En conclusión, con la primera optimización se gastaría menos alcohol pero más catalizador y, con la segunda, el efecto sería el contrario. Por lo tanto, lo ideal sería llegar a un equilibrio que minimice el gasto tanto de alcohol como de catalizador; habiéndose comprobado que existen zonas amplias que dan lugar a concentraciones de ésteres elevadas, lo que, además, confirma la tolerancia del proceso para diferentes condiciones de trabajo.

6.3. Optimización del proceso

Dentro de los rangos estudiados de las variables se puede buscar el valor óptimo de estas que conduzcan al contenido en ésteres máximo. Según la ecuación 4.2, las condiciones que llevarían al mayor contenido en ésteres serían las del experimento 34 (tabla 4.10). Aunque el modelo estime un contenido en ésteres mayor de 100 %, el contenido real fue de 97.3 %, por lo tanto, se espera que no se vaya a conseguir un porcentaje de ésteres mayor del 98 % en ninguna de las condiciones ensayadas. Por otro lado, las figuras 4.20 – 4.23 muestran amplias zonas con contenido en ésteres de 96.5 % (límite inferior de la norma EN 14214:2013 V2) o mayor como es el caso del experimento 35 (tabla 4.10) en el cual se alcanzó un contenido en ésteres de 96.9

%. Por lo tanto, cabría esperar que todas las condiciones en que se estime un contenido en ésteres mayor o igual a 96.5 % den lugar a un biodiésel de ~96.5 a ~97.6 % de ésteres.

Tabla 4.10. *Condiciones y resultados de los experimentos de validación*

Exp.	A	B	C	D	Cont. ésteres predichos, %	Cont. ésteres medidos, %	Error relativo, %
34	2	-2	2	2	101.16	97.6	3.6
35	1	1	1	1	96.68	96.9	-0.2

6.3.1. Optimización económica del proceso

Se han considerado las condiciones en las que el modelo (ecuación 4.2) prevé que el contenido en ésteres sea mayor de 96.5 %. Para simplificar solamente se contemplaron los niveles utilizados en el diseño de experimentos para cada variable, sabiendo que condiciones cercanas darán lugar a los mismos resultados y que se trata de variables continuas por lo que habrá infinitas soluciones. Al tratarse de cuatro variables con cinco niveles cada una, el número de combinaciones posibles ascendió a 5^4 posibilidades, de las cuales solo 74 condujeron a un porcentaje de ésteres mayor de 96.5 %. A continuación se pretende hacer una evaluación económica de las posibles condiciones para determinar cuál resultará más adecuada.

En España, el año 2009 representó el auge de la producción de biodiésel. Las plantas de biodiésel que en ese momento se encontraban en producción reunían una capacidad productiva de 2256000 $t \cdot año^{-1}$ (tabla 4.11). La capacidad media por planta ascendía a 62000 $t \cdot año^{-1}$, aunque la cifra más repetida como capacidad de planta fue de 50000 $t \cdot año^{-1}$ [78]. Por esta razón, se ha decidido a estudiar el efecto de la utilización de una cantidad u otra de catalizador y metanol en una planta de biodiésel que utilice 50000 $t \cdot año^{-1}$ de aceite de ricino que se traduciría en una cantidad de biodiésel muy similar puesto que en plantas de biodiésel se suelen alcanzar rendimientos muy elevados [34, 64].

Tabla 4.11. *Capacidad productiva de las plantas de biodiésel que se encontraban en producción en 2009 [78]*

Nombre	Localidad	Provincia	Prod., t·año^{-1}
Albabio	Níjar	Almería	6000
Bercam	Los Yébenes	Toledo	6000
Bgal Carburantes de Galicia	Begonte	Lugo	35000
Biocarburantes Almadén (Grupo Activos)	Almadén	Ciudad Real	32000
Biocarburantes CLM (Natura)	Ocaña	Toledo	105000
Biocarburantes de Castilla (Biocast)	Valdescorriel	Zamora	20000
Biocarburos del Almanzora (Biocarsa)	Cuevas del Almanzora	Almería	6000
Biocemsa	Elda	Alicante	20000
Biocom Energía	Algemesí	Valencia	110000
Biocom Pisuerga	Castrojeriz	Burgos	8000
Biocombustibles de Ziérbana (BZ)	Zierbena	Vizcaya	200000
Biodiesel Andalucía 2004 (BIDA)	Fuentes de Andalucía	Sevilla	36000
Biodiesel Caparroso EHN (Acciona Energía)	Caparroso	Navarra	70000
Biodiesel Castilla La Mancha (Biodiésel CLM)	Santa Olalla	Toledo	45000
Biodiésel de Aragón (Bioarag)	Altorricón	Huesca	50000
Biodiesel De Los Arcos (Solartia)	Los Arcos	Navarra	35000
Bioenergética Extremeña (Bionex)	Valdetorres	Badajoz	250000
Bionet Europa	Reus	Tarragona	50000
Bionor Transformación	Berantevilla	Álava	30000
Bionorte	San Martín del Rey Aurelio	Asturias	4000
BioTeruel	Albalate del Arzobispo	Teruel	10000
Combunet	Monzón	Huesca	50000
Combustibles Ecológicos Biotel	Barajas de Melo	Cuenca	72000
Ecoproma Montalbo	Montalbo	Cuenca	50000
Egal Biodiesel	Cerceda	A Coruña	40000
Entabán Biocombustibles del Guadalquivir	Sevilla	Sevilla	50000
Grupo Ecológico Natural (GEN)	Llucmajor	Baleares	33000
Hispaenergy del Cerrato	Quintana del Puente	Palencia	30000
Infinita Renovables Castellón	Castellón	Castellón	300000
Linares Biodiesel Technologies	Linares	Jaén	100000
Recyoil (Antes Idae)	Alcalá de Henares	Madrid	15000
Saras Energía	Valle de Escombreras	Murcia	200000
Seneca Green Catalyst	Córdoba	Córdoba	1500
Stocks del Vallés BDP	Barcelona	Barcelona	31000
Transportes Ceferino Martínez	Vilafant	Girona	5000
UTE Isolux Infinita Renovables Corsan Covian	Fuentes de Andalucía	Sevilla	150000
Total			**2256000**

El proceso de producción de biodiésel que se está analizando se denomina proceso base–base, por la utilización de dos reactores con catalizador básico en serie y separación intermedia de la glicerina producida; es uno de los métodos más extendidos para la obtención de biodiésel [63]. La utilización de unas u otras cantidades de alcohol y catalizador llevan a grandes variaciones en los gastos variables de materias primas. Por esta razón se evaluó el gasto que

supondría el metanol, el catalizador y el ácido para neutralizar el catalizador para los 74 casos que se espera que condujeran al contenido en ésteres deseado. Además se añadió una partida de beneficios esperada de la venta, en el sector de los fertilizantes, de K_3PO_4 derivado de la neutralización del catalizador. Los precios establecidos para cada sustancia fueron: 0.354 €·kg^{-1} para metanol, 1.40 €·kg^{-1} para KOH, 0.30 €·kg^{-1} para H_3PO_4 y 0.48 €·kg^{-1} para K_3PO_4 [79, 80]. Para el cálculo del metanol consumido se debe tener en cuenta que parte del alcohol alimentado se recupera, concretamente, como se verá en el apartado de análisis económico, se puede considerar que un 90 % del metanol no reaccionado se recupera. Teniendo en cuenta esta tasa de recuperación de metanol y considerando hipotéticamente que la conversión de aceite a biodiésel fuera de 100 %, en la figura 4.24 se representa el gasto en alcohol, catalizador y neutralizador menos el beneficio de la venta de la sal de neutralización por litro de biodiésel obtenido para las diferentes condiciones de reacción. Cada una de las barras corresponde a unas condiciones determinadas, de modo que los procesos más favorables serían los números 57, 58, 39 y 41. Estos números corresponderían a la relación MeOH:aceite y la concentración de catalizador para el primer y el segundo reactor mostradas en la tabla 4.12.

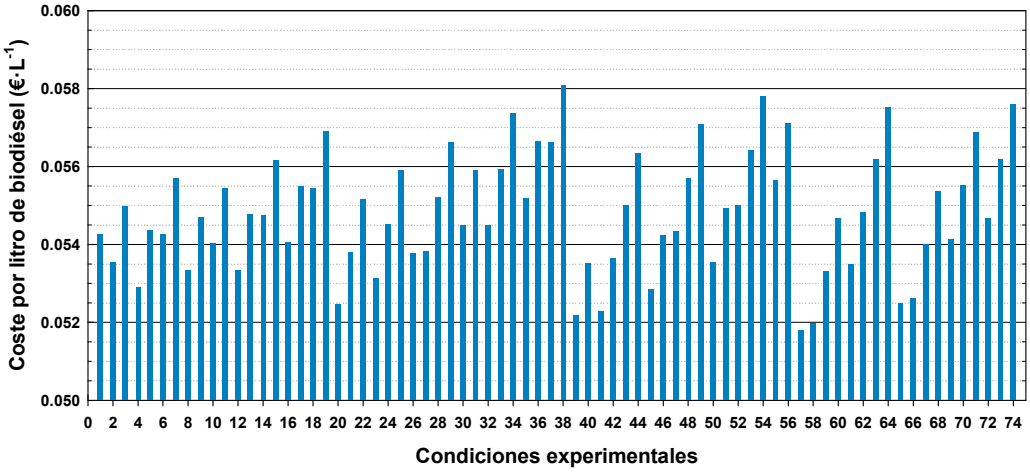


Figura 4.24. *Estimación del coste de MeOH, KOH y H_3PO_4 menos los beneficios por la venta de K_3PO_4 por cada litro de biodiésel para diferentes condiciones experimentales*

Tabla 4.12. *Condiciones experimentales con menor coste de parte de la materia prima por cada litro de biodiésel*

	Cat. 1, mol·L^{-1}	Relación MeOH:ac. 1	Cat. 2, mol·L^{-1}	Relación MeOH:ac. 2
57	0.06	6.00	0.01	3.00
58	0.08	6.00	0.01	2.00
39	0.08	5.25	0.01	3.00
41	0.10	5.25	0.01	2.00

Con estas condiciones se procedió a la simulación del proceso en el programa Unisim Design. Se comprobó que los procesos 57 y 58 presentaban dificultades en la separación de la

fase rica en biodiésel y la fase rica en glicerina, debido a la pequeña diferencia de densidades entre ellas y la elevada viscosidad de ambas fases. Por lo tanto, se tomó la condición 39 como condición de referencia para el estudio económico de este proceso.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Scholz, V., da Silva, J.N. 2008 "Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel" *Biomass and Bioenergy*, 32, 95-100.

[2] Recalde, E.R., Durán, J.M., 2009 "Cultivos energéticos alternativos" Centro Iberoamericano de Investigación y Transferencia de Tecnología en Oleaginosas, www.oleoecuador.com.

[3] Dias, J.M., Araújo, J.M., Costa, J.F., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. 2013 "Biodiesel production from raw castor oil" *Energy*, 53, 58-66.

[4] Durán, J.M., Retamal, N., Moratiel, R., De Paula, V. 2009 "El cultivo de ricino (*Ricinus communis L.*) en Andalucía: Una alternativa para producción de biodiésel" *Centro Iberoamericano de Investigación y Transferencia de Tecnología en Oleaginosas Cultivos Energéticos Alternativos*, 39-58.

[5] Koutroubas, S.D., Papakosta, D.K., Doitsinis, A. 1999 "Adaptation and yielding ability of castor plant (*Ricinus communis L.*) genotypes in a Mediterranean climate" *European Journal of Agronomy*, 11, 227-237.

[6] Ogunniyi, D.S. 2006 "Castor oil: A vital industrial raw material" *Bioresource Technology*, 97, 1086-1091.

[7] http://faostat.fao.org, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). Fecha de consulta: septiembre 2014.

[8] Karmakar, A., Karmakar, S., Mukherjee, S. 2010 "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production" *Bioresource Technology*, 101, 7201-7210.

[9] Yang, L., Takase, M., Zhang, M., Zhao, T., Wu, X. 2014 "Potential non-edible oil feedstock for biodiesel production in Africa: A survey" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 461-477.

[10] Bora, M.M., Deka, R., Ahmed, N., Kakati, D.K. 2014 "Karanja (*Millettia pinnata (L.) Panigrahi*) seed oil as a renewable raw material for the synthesis of alkyd resin" *Industrial Crops and Products*, 61, 106-114.

[11] Conceição, M.M., Candeia, R.A., Silva, F.C., Bezerra, A.F., Fernandes, J.V.J., Souza, A.G. 2007 "Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 964-975.

[12] Berman, P., Nizri, S., Wiesman, Z. 2011 "Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel" *Biomass and Bioenergy*, 35, 2861-2866.

[13] Canakci, M., Van Gerpen, J. 2001 "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids" *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 44, 1429-1436.

[14] Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. 2004 "Biodiesel production technology" *Subcontractor Report. National Renewable Energy Laboratory NREL/SR-510-36244*,

[15] Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz, A.R., Sulaiman, N.M.N. 2013 "The effects of catalysts in biodiesel production: A review" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 14-26.

[16] Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R. 2010 "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review" *Biotechnology Advances*, 28, 500-518.

[17] Díaz, A.C. 2002 "Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico" Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

[18] Guthrie, J.P. 1978 "Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids" *Canadian Journal of Chemistry*, 56, 2342-2354.

[19] Ramezani, K., Rowshanzamir, S., Eikani, M.H. 2010 "Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters" *Energy*, 35, 4142-4148.

[20] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Ashraf, S. 2008 "Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis" *Biomass and Bioenergy*, 32, 1202-1205.

[21] Rashid, U., Anwar, F. 2008 "Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil" *Fuel*, 87, 265-273.

[22] Dorado, M.P., Ballesteros, E., López, F.J., Mittelbach, M. 2004 "Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica Carinata* oil for biodiesel production" *Energy & Fuels*, 18, 77-83.

[23] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Sabio, E., Ramiro, M.J. 1999 "Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus L.* oil" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 2927-2931.

[24] Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. 2006 "Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268.

[25] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. 2005 "Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5491-5499.

[26] Balat, M., Balat, H. 2010 "Progress in biodiesel processing" *Applied Energy*, 87, 1815-1835.

[27] Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. 2010 "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification" *Applied Energy*, 87, 1083-1095.

[28] Sree, R., Seshu Babu, N., Sai Prasad, P.S., Lingaiah, N. 2009 "Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts" *Fuel Processing Technology*, 90, 152-157.

[29] Montoya, J. 2009 "Modelamiento y simulación de la cinética de transesterificación del aceite de ricino con alcohol etílico, catalizada con NaOH" Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia.

[30] Meneghetti, S., Meneghetti, M., Wolf, C., Silva, E., Lima, G., Coimbra, M., Soletti, J., Carvalho, S. 2006 "Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 819-822.

[31] Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., García-Contreras, R. 2010 "Fatty acid methyl esters (FAMEs) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties" *Renewable Energy*, 35, 208-217.

[32] Ma, F., Hanna, M.A. 1999 "Biodiesel production: a review" *Bioresource Technology*, 70, 1-15.

[33] Sánchez, N., Sánchez, R., Encinar, J.M., González, J.F., Martínez, G. 2015 "Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel" *Fuel*, 147, 95-99.

[34] Santana, G.C.S., Martins, P.F., de Lima da Silva, N., Batistella, C.B., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M.R. 2010 "Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil" *Chemical Engineering Research and Design*, In Press, Corrected Proof,

[35] Tan, K.T., Lee, K.T. 2011 "A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2452-2456.

[36] Varma, M.N., Madras, G. 2007 "Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 1-6.

[37] Rodríguez-Guerrero, J.K., Rubens, M.F., Rosa, P.T.V. 2013 "Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production" *The Journal of Supercritical Fluids*, 83, 124-132.

[38] Vieitez, I., Pardo, M.J., da Silva, C., Bertoldi, C., de Castilhos, F., Oliveira, J.V., Grompone, M.A., Jachmanián, I. 2011 "Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol" *The Journal of Supercritical Fluids*, 56, 271-276.

[39] Yin, J.-Z., Xiao, M., Wang, A.-Q., Xiu, Z.-L. 2008 "Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol" *Energy Conversion and Management*, 49, 3512-3516.

[40] Encinar, J.M., Pardal, A., Martínez, G. 2012 "Transesterification of rapeseed oil in subcritical methanol conditions" *Fuel Processing Technology*, 94, 40-46.

[41] Ghoreishi, S.M., Moein, P. 2013 "Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol" *The Journal of Supercritical Fluids*, 76, 24-31.

[42] Demirbas, A. 2002 "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol" *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356.

[43] Kusdiana, D., Saka, S. 2001 "Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol" *Fuel*, 80, 693-698.

[44] França, B.B., Pinto, F.M., Pessoa, F.L.P., Uller, A.M.C. 2008 "Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol" *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 2359-2364.

[45] Eze, V.C., Harvey, A.P., Phan, A.N. 2015 "Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions" *Fuel*, 140, 724-730.

[46] Kapilan, N., Baykov, B.D. 2014 "A review on new methods used for the production of biodiesel" *Petroleum & Coal*, 56, 62-73.

[47] Motasemi, F., Ani, F.N. 2012 "A review on microwave-assisted production of biodiesel" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4719-4733.

[48] Paranjpe, G.R., Deshpande, P.Y. 1935 "Dielectric properties of some vegetable oils" *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 1, 880-886.

[49] Say, M.G., Laughton, M.A., Jones, G.R. 1993 "Electrical engineer's reference book (15th revised edition)" Newnes, Handcover.

[50] Lizhi, H., Toyoda, K., Ihara, I. 2008 "Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition" *Journal of Food Engineering*, 88, 151-158.

[51] Breccia, A., Fini, A., González, M., González, M.L. 2003 "Las microondas en los procesos químicos. Efectos en la síntesis química y en los análisis químicos" *Ingeniería Química*, 407, 139-143.

[52] Pérez, R. 2009 "Aplicación de microondas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w)" Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

[53] Azcan, N., Danisman, A. 2007 "Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation" *Fuel*, 86, 2639-2644.

[54] Zhang, J., Chen, S., Yang, R., Yan, Y. 2010 "Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst" *Fuel*, 89, 2939-2944.

[55] Jeong, G.-T., Park, D.-H. 2009 "Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 156, 1-11.

[56] Abuhabaya, A., Fieldhouse, J., Brown, D. 2013 "The optimization of biodiesel production by using response surface methodology and its effect on compression ignition engine" *Fuel Processing Technology*, 113, 57-62.

[57] Cavalcante, K.S.B., Penha, M.N.C., Mendonça, K.K.M., Louzeiro, H.C., Vasconcelos, A.C.S., Maciel, A.P., de Souza, A.G., Silva, F.C. 2010 "Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD)" *Fuel*, 89, 1172-1176.

[58] Lertsathapornsuk, V., Pairintra, R., Aryusuk, K., Krisnangkura, K. 2008 "Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator" *Fuel Processing Technology*, 89, 1330-1336.

[59] Chen, K.-S., Lin, Y.-C., Hsu, K.-H., Wang, H.-K. 2012 "Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system" *Energy*, 38, 151-156.

[60] Lin, Y.-C., Chen, S.-C., Chen, C.-E., Yang, P.-M., Jhang, S.-R. 2014 "Rapid Jatropha-biodiesel production assisted by a microwave system and a sodium amide catalyst" *Fuel*, 135, 435-442.

[61] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez, J.J., Tejedor, A. 2002 "Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus L.* oils with ethanol" *Energy & Fuels*, 16, 443-450.

[62] Leung, D.Y.C., Guo, Y. 2006 "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production" *Fuel Processing Technology*, 87, 883-890.

[63] Santori, G., Di Nicola, G., Moglie, M., Polonara, F. 2012 "A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining" *Applied Energy*, 92, 109-132.

[64] Coronado, C.R., Tuna, C.E., Zanzi, R., Vane, L.F., Silveira, J.L. 2013 "Development of a thermoeconomic methodology for the optimization of biodiesel production—Part I: Biodiesel plant and thermoeconomic functional diagram" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 138-146.

[65] Coronado, C.R., Tuna, C.E., Zanzi, R., Vane, L.F., Silveira, J.L. 2014 "Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. Part II: Manufacture exergetic cost

and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a Brazilian case study" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 565-572.

[66] Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. 2003 "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis" *Bioresource Technology*, 90, 229-240.

[67] García, M. 2012 "Estudio y simulación del proceso de producción de biodiésel: aplicación a la predicción de las propiedades físicas" Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.

[68] Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R., Silva, E.C., Lima, G.E.S., de Lira Silva, L., Serra, T.M., Cauduro, F., de Oliveira, L.G. 2006 "Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis" *Energy & Fuels*, 20, 2262-2265.

[69] Barbosa, D.D.C., Serra, T.M., Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R. 2010 "Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils" *Fuel*, 89, 3791-3794.

[70] Peña, R., Romero, R., Martínez, S.L., Ramos, M.J., Martínez, A., Natividad, R. 2009 "Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1186-1189.

[71] da Silva César, A., Otávio Batalha, M. 2010 "Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality" *Energy Policy*, 38, 4031-4039.

[72] Montgomery, D.C. 2006 "Diseño y análisis de experimentos" Limusa Wiley, México D.F.

[73] Santos Jr, O.O., Maruyama, S.A., Claus, T., de Souza, N.E., Matsushita, M., Visentainer, J.V. 2013 "A novel response surface methodology optimization of base-catalyzed soybean oil methanolysis" *Fuel*, 113, 580-585.

[74] de Lima da Silva, N., Maciel, M., Batistella, C., Filho, R. 2006 "Optimization of biodiesel production from castor oil" *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 130, 405-414.

[75] de Lima da Silva, N., Benedito Batistella, C., Maciel Filho, R., Maciel, M.R.W. 2009 "Biodiesel Production from Castor Oil: Optimization of Alkaline Ethanolysis" *Energy & Fuels*, 23, 5636-5642.

[76] Montoya, J., Benjumea, P., Pashova, V. 2011 "Optimization of the basic ethanolysis of ricin oil using the response surface methodology" *Dyna*, 168, 90-97.

[77] Pathak, K., Reddy, K.M., Bakhshi, N.N., Dalai, A.K. 2010 "Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products" *Applied Catalysis A: General*, 372, 224-238.

[78] http://www.biodieselspain.com. Fecha de consulta: febrero 2012.

[79] Martínez, G. 2012 "Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. Nuevos métodos de síntesis. Catálisis heterogénea. Radiación microondas" Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

[80] http://www.methanex.com, Methanex Methanol Price Sheet. December 31, 2014.

Capítulo 5

Propiedades del biodiésel. Comportamiento con el tiempo

1. INTRODUCCIÓN

La calidad de los combustibles determina el funcionamiento y la vida útil de los motores. En el caso del biodiésel, se han establecido unas normas estandarizadas que aseguran los mínimos de calidad del combustible. En la UE, la norma a cumplir es la EN 14214:2013 V2 que establece las especificaciones para los ésteres de metilo de ácidos grasos comercializados y suministrados para su empleo bien como combustible de automoción en motores diésel en una concentración del 100 %, bien como diluyente para dicho combustible de acuerdo a los requisitos de la norma EN 590 o Real Decreto 61/2006. Además, establece los métodos de ensayo exigidos para la determinación de cada uno de los parámetros (tabla 5.1).

En Estados Unidos las condiciones de calidad del biodiésel para su uso como combustible se establecen en la norma ASTM 6751. La comparación de ambas normas presenta cierta dificultad desde el punto de vista de que los métodos de ensayo, aunque similares, no son exactamente iguales. Por otro lado, la norma americana considera válidos los valores establecidos tanto para biodiésel producido con metanol como con etanol, mientras que la norma europea solo es aplicable para el caso del metanol.

Las propiedades del biodiésel dependen en gran medida de la materia prima elegida para su producción. La composición de ácidos grasos del aceite o grasa de partida determina fuertemente los índices de yodo y saponificación, la densidad, la viscosidad cinemática, el número de cetano y el punto de obstrucción de filtro en frío del biodiésel. Por su parte, el índice de acidez, la humedad y los puntos de inflamación y combustión, serán independientes de la materia prima, relacionándose más estrechamente con el proceso de purificación y las condiciones de almacenamiento del combustible [1].

Una característica importante de los combustibles a la hora de su comercialización es la estabilidad que presentan durante su almacenamiento. El biodiésel suele mostrar mayor deterioro con el tiempo que el diésel mineral [2]. Bondioli y col. [3] y Thompson y col. [4] estudiaron el deterioro de los ésteres de aceite de colza bajo diferentes condiciones de almacenamiento; encontraron que el índice de acidez, índice de peróxidos y la viscosidad aumentaban con el tiempo. Otros autores encontraron correlación entre la estabilidad a la oxidación y el contenido de tocoferol (antioxidante natural) del combustible [5]. Los aditivos, tales como antioxidantes y estabilizadores, se añaden frecuentemente al gasóleo para inhibir la degradación de dicho combustible y prolongar su vida durante el almacenamiento. La incorporación de aditivos al biodiésel también mejoraría la estabilidad del biocombustible [2].

Por otro lado, la estabilidad a la oxidación del biodiésel también se ve afectada por otros factores externos como las temperaturas elevadas, la luz, la presencia de metales y otros parámetros que pueden acelerar la oxidación [6, 7].

En la presente tesis doctoral se ha obtenido biodiésel a partir de grasas animales y aceite de ricino, estas materias primas presentan propiedades muy diferentes que previsiblemente afectarán a las características del biodiésel producido. Por esta razón, en este apartado se estudian las propiedades del biodiésel obtenido a partir de cada una de dichas materias primas así como la evolución de sus propiedades con el tiempo de almacenamiento, comparando estas con las propiedades de un biodiésel obtenido a partir de aceite de colza.

Tabla 5.1. *Especificaciones de la norma europea EN 14214:2013 V2 para biodiésel*

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido en ésteres metílicos	% (m/m)	96.5	–	EN 14103
Densidad a 15 °C	$kg \cdot m^{-3}$	860	900	EN ISO 3675/12185
Viscosidad a 40 °C	$mm^2 \cdot s^{-1}$	3.50	5.00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	–	EN ISO 3679
Contenido en azufre	$mg \cdot kg^{-1}$	–	10.0	EN ISO 20846/20884
Residuo carbonoso	% (m/m)	–	0.30	EN ISO 10370
Número de cetano	–	51.0	–	EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	–	0.02	ISO 3987
Contenido en agua	$mg \cdot kg^{-1}$	–	500	EN ISO 12937
Contaminación total	$mg \cdot kg^{-1}$	–	24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación a 110 °C	Horas	6.0	–	EN 14112
Índice de acidez	$mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	–	0.50	EN 14104
Índice de yodo	$g_{I2} \cdot 100g^{-1}$	–	120	EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	–	12.0	EN 14103
Ésteres metílicos poli-insaturados (≥ 4 dobles enlaces)	% (m/m)	–	1	–
Contenido en metanol	% (m/m)	–	0.20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	–	0.80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	–	0.20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	–	0.20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	–	0.02	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)	–	0.25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	$mg \cdot kg^{-1}$	–	5.0	EN 14108/14109
Metales del grupo II (Ca+Mg)	$mg \cdot kg^{-1}$	–	5.0	EN 14538
Contenido en fósforo	$mg \cdot kg^{-1}$	–	10.0	EN 14107

Propiedad	Unidad	Límites en climas templados						Método de ensayo
		Grado A	Grado B	Grado C	Grado D	Grado E	Grado F	
POFF	°C, max	+5	0	–5	–10	–15	–20	EN 116

Propiedad	Unidad	Límites en climas árticos					Método de ensayo
		Clase 0	Clase 1	Clase 2	Clase 3	Clase 4	
POFF	°C, max	–20	–26	–32	–38	–44	EN 116

2. PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL. COMPORTAMIENTO CON EL TIEMPO

Las materias primas utilizadas fueron grasas animales, aceite de colza y aceite de ricino; en la tabla 5.2 se recogen el perfil de ácidos grasos y las principales propiedades físico–químicas de cada una de ellas.

Tabla 5.2. *Perfil de ácidos grasos y propiedades de grasas animales, aceite de colza y aceite de ricino*

	Grasas Animales	Ac. Colza	Ac. Ricino
Perfil de ácidos grasos, %			
Ác. Mirístico C14:0	0.76	<0.04	–
Ác. Palmítico C16:0	20.3	4.10	1.30
Ác. Palmitoleico C16:1	2.17	0.17	–
Ác. Esteárico C18:0	11.8	1.72	1.22
Ác. Oleico C18:1	56.9	67.9	3.61
Ác. Linoleico C18:2	7.37	17.1	4.58
Ác. Linolénico C18:3	0.57	7.59	0.39
Ác. Ricinoleico C18:1–OH	–	–	88.9
Ác. Erúcico C22:1	–	0.34	–
Otros	0.13	1.09	–
Densidad a 15 ºC, $kg \cdot m^{-3}$	907	903	961
Viscosidad cinemática a 40 ºC, cSt	45.7	35.6	262
Humedad, %	0.13	0.07	0.31
Índice de acidez, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	20.1	0.76	1.19
Número de acidez, %	10.1	0.38	0.55
Índice de yodo, $g_{I2} \cdot (100g)^{-1}$	66.8	103	80.5
Índice de saponificación, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	191	188	179
Índice de peróxidos, $m_{eqO2} \cdot kg^{-1}$	3.3	5.5	4.8
Peso molecular estimado, $g \cdot mol^{-1}$ *	719	888	928

* Peso molecular calculado mediante la expresión (2.16)

En base a los estudios realizados en el capítulo 3, para obtener biodiésel de las grasas animales se utilizó un proceso de dos etapas compuesto por una esterificación previa con 0.035 $mol \cdot L^{-1}$ de H_2SO_4, 6:1 de relación molar MeOH:grasas, 65 ºC y 4 h de reacción. Después de la esterificación se separaron los restos de alcohol y catalizador de las grasas y se procedió a su transesterificación con 0.15 $mol \cdot L^{-1}$ de KOH, 6:1 de relación molar MeOH:grasas esterificadas, 65 ºC y 2 h de reacción. Por su parte, el aceite de ricino también se sometió a un proceso en dos etapas las cuales consistieron, en dos transesterificaciones básicas en serie añadiendo catalizador y metanol fresco en ambas. En base a los resultados obtenidos en el capítulo 4 de la presente tesis doctoral, la condiciones que se utilizaron fueron 0.08 y 0.04 $mol \cdot L^{-1}$ de KOH en la primer y segunda etapa, respectivamente, 5.25:1 y 4:1 de relación molar MeOH:aceite en la primera y

segunda etapa, respectivamente; así como 45 °C y 10 min de temperatura y tiempo de reacción, respectivamente, en cada una de las etapas. El biodiésel producido a partir de aceite de colza se consiguió mediante transesterificación básica utilizando las condiciones que se establecieron como óptimas en trabajos previos [8]: 1% peso de KOH respecto del aceite inicial, 9:1 de relación molar MeOH:aceite, 65 °C y 2 h. En la tabla 5.3 se recogen las propiedades del biodiésel obtenido para cada uno de los casos.

Tabla 5.3. *Perfil de ácidos grasos y propiedades del biodiésel de diferentes materias primas*

	Biodiésel de Grasas Animales	Biodiésel de Ac. Colza	Biodiésel de Ac. Ricino
Contenido en ésteres metílicos, % m/m	98.5	99.9	97.1
Ác. Mirístico C14:0	0.75	0.04	–
Ác. Palmítico C16:0	20.0	4.09	1.20
Ác. Palmitoleico C16:1	2.14	0.16	–
Ác. Esteárico C18:0	11.7	1.72	0.93
Ác. Oleico C18:1	56.1	68.8	2.93
Ác. Linoleico C18:2	7.27	17.2	3.50
Ác. Linolénico C18:3	0.57	7.56	0.42
Ác. Ricinoleico C18:1-OH	–	–	88.1
Ác. Erúcico C22:1	–	0.31	–
Densidad a 15 °C, $kg \cdot m^{-3}$	873	875	920
Viscosidad cinemática a 40 °C, cSt	4.71	4.54	14.1
Humedad, %	0.05	0.02	0.03
Contaminación total, $mg \cdot kg^{-1}$	0.321	0.039	0.295
Estabilidad a la oxidación, h	3.58	5.11	33.42
Índice de acidez, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	0.48	0.40	0.29
Número de acidez, %	0.24	0.20	0.14
Índice de yodo, $g_{I2} \cdot (100g)^{-1}$	66.2	100	81.8
Índice de saponificación, $mg_{KOH} \cdot g^{-1}$	192	190	178
Índice de peróxidos, $m_{eqO2} \cdot kg^{-1}$	7.0	5.5	5.0
Punto de inflamación, °C	175	175	206
Punto de combustión, °C	193	197	218
POFF, °C	8	-6	14

Las tres muestras de biodiésel se almacenaron bajo las mismas condiciones, en botellas de acero inoxidable cerradas herméticamente y en el interior de un armario, para evitar el contacto directo con los rayos del sol, con el objetivo de que la exposición a la luz o a corrientes de aire no pudieran acelerar su oxidación [9, 10].

2.1. Contenido en ésteres y perfil de ácidos grasos

De forma teórica, el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga; sin embargo, en la práctica, el biodiésel está compuesto por ésteres y en una pequeña proporción por otras sustancias que provienen de la materia de partida o se adicionan durante el proceso de producción. Habitualmente el biodiésel puede estar contaminado por restos de tri–, di– y monoglicéridos que no han reaccionado en su totalidad, glicerol que no se ha separado del todo, ácidos grasos libres, alcohol y catalizador residuales, así como restos de humedad. Para controlar la presencia de dichos contaminantes, en la norma europea EN 14214:2013 V2 se han establecido límites particulares para cada uno de ellos y un límite general al contenido en ésteres. El biodiésel debe tener un contenido en ésteres igual o mayor a 96.5 % (tabla 5.1).

De las muestras de biodiésel analizadas (tabla 5.3), en cuanto al contenido en ésteres metílicos se refiere, todos cumplen la normativa. Un porcentaje de ésteres metílicos elevado, en muchos casos, garantiza que el biodiésel cumpla con los límites establecidos para el resto de propiedades, puesto que supone una contaminación baja del combustible [11]. Además, el perfil de ácidos grasos del biodiésel suele ser un parámetro clave en cuanto a las propiedades del combustible se refiere. La densidad, viscosidad, estabilidad a la oxidación, índices de yodo, saponificación y peróxidos, así como el punto de obstrucción de filtro en frío son propiedades fuertemente afectadas por el perfil de ácidos grasos, que está estrechamente relacionado con el tipo de alimento [8, 12].

En este trabajo se utilizan tres materias primas de diferentes orígenes, con diferente perfil de ácidos grasos. Las grasas animales, especialmente las utilizadas en este trabajo que provienen de los despojos de mataderos, son sustancias que han pasado por procesos de degradación y oxidación, y presentan un porcentaje elevado de ácidos grasos saturados, 32.45 % en el biodiésel, frente a los 5.85 % del biodiésel de colza y los 2.13 % del de ricino (tabla 5.3). Esta característica provocará que el biodiésel presente limitaciones en su uso a bajas temperaturas, como será mostrado más adelante. En el caso del biodiésel de aceite de ricino, presentó un porcentaje de casi 90 % de ricinoleato de metilo, que por poseer un grupo OH en su estructura, con capacidad de formar puentes de hidrógeno, sus características se vuelven singulares, mostrando, por ejemplo, mayor densidad y viscosidad que en un biodiésel de otra materia prima [13]. Este hecho afectará al cumplimiento de las normas de calidad, como se expondrá en los siguientes apartados.

Por otro lado, se analizó el contenido de ésteres de las muestras almacenadas, con el objetivo de ver su variación con el tiempo (figura 5.1). Las tres muestras manifestaron una reducción importante de este parámetro con el transcurso del tiempo de almacenamiento. Más de tres meses de almacenamiento supondría que el contenido en ésteres de las muestras bajara por debajo del 96.5 % establecido como mínimo en la norma EN 14214:2013 V2.

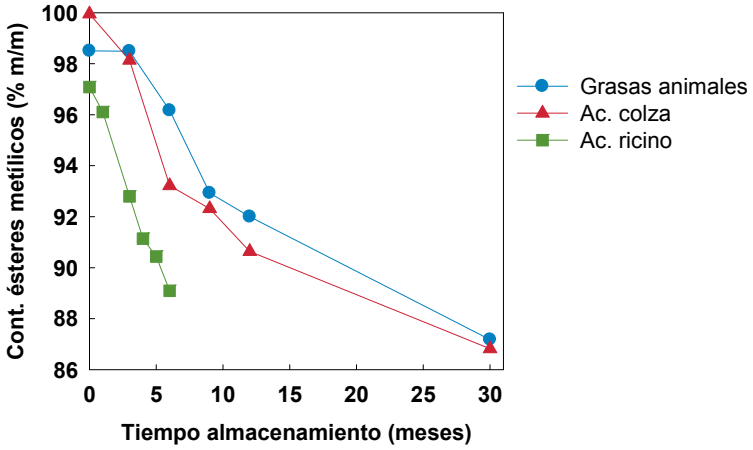


Figura 5.1. *Variación del contenido en ésteres del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

El biodiésel de aceite de ricino mostró una más rápida disminución del contenido en ésteres siendo el que mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados presentaba (~95 %) y menor contenido inicial de ésteres. La oxidación del biodiésel es un proceso de reacciones en múltiples pasos, donde los productos primarios son dienos conjugados e hidroperóxidos que descomponen e interactúan químicamente los unos con los otros. Las reacciones de hidroperóxidos incluyen la reorganización de productos de similar peso molecular, fisión para dar componentes de cadenas más cortas (aldehídos, alcoholes, ácidos y ésteres de cadenas más cortas) y dimerización para dar materiales de mayor peso molecular [14, 15]. Por lo tanto, en general, estas reacciones repercuten en una reducción del porcentaje de ésteres que presentan las muestras.

La auto-oxidación del biodiésel se ve favorecida por el aumento de la concentración de ácidos grasos insaturados, ya que el oxígeno actuará sobre las insaturaciones de los ácidos grasos. Por lo tanto, resultará lógico que el biodiésel con mayor contenido de ácidos grasos insaturados sea el que sufra en mayor medida la oxidación a lo largo del tiempo. Aunque existen otros factores adicionales como son la temperatura, el contenido de agua, la presencia de peróxidos y ácidos grasos libres, que también pueden favorecen la degradación del biodiésel [15].

2.2. Humedad y contaminación total

En el procedimiento convencional de producción de biodiésel, el combustible se lava con agua para lograr una separación total del glicerol, metanol y las sales de neutralización del catalizador. Después de este lavado se elimina el agua remanente, de forma que se obtenga un biodiésel seco puesto que la presencia de dicha sustancia puede acarrear problemas en los tanques de almacenamiento y el motor. La sedimentación de agua en el tanque de almacenamiento puede acabar provocando su corrosión; así como contribuir al crecimiento de microorganismos que pueden colmatar filtros del motor y provocar su corrosión [16].

El contenido de agua permitido por la norma EN 14214:2013 V2 es de 500 $mg \cdot kg^{-1}$, que equivale a un 0.05 %. De esta forma no se rebasa la solubilidad del agua en el biodiésel, que es de alrededor de 1500 $mg \cdot kg^{-1}$, y se evita la suspensión de esta como una emulsión o su decantación [16].

Todas las muestras del biodiésel preparado cumplieron la normativa en cuanto a humedad se refiere, el mayor valor fue el de 0.05 % para el biodiésel de grasas animales (tabla 5.3). De forma general, el biodiésel es más higroscópico que el diésel, pudiendo absorber hasta 40 veces más agua [17].

Con el transcurso del tiempo de almacenamiento se produjo un aumento de la humedad en las tres muestras (figura 5.2). Aunque el contenido de agua fue inicialmente algo mayor para el biodiésel de grasas animales, a los 6 meses, la muestra procedente de aceite de ricino presentó una humedad casi tres veces mayor. Este hecho es justificable por la presencia del grupo hidroxilo en el ricinoleato de metilo que hace que este biocombustible sea más higroscópico que el procedente de otras materias primas [18]. A los tres meses de almacenamiento todas las muestras superaron el máximo contenido en agua permitido.

Por otro lado, además del agua, se miden otros contaminantes del combustible. El parámetro de contaminación total expresado en $mg \cdot kg^{-1}$ es una medida del material insoluble presente en el biodiésel que no atraviesa un filtro estándar de 0.8 μm de nitrato de celulosa. Estas impurezas insolubles podrían causar taponamiento en los filtros del motor o las bombas de inyección. La contaminación total en el biodiésel es principalmente causada por la presencia de jabones y sedimentos y una manera de reducir su valor sería mediante la destilación del producto final [19].

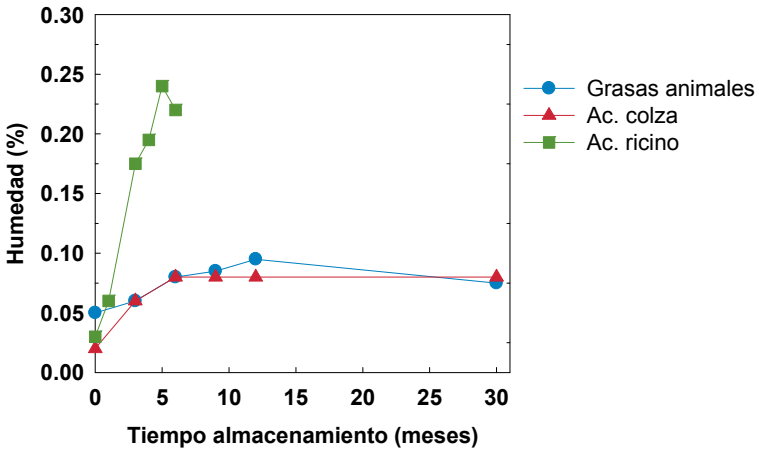


Figura 5.2. *Variación de la humedad del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

Las tres muestras de biodiésel mostraron una contaminación total menor de 0.4 mg·kg^{-1}; mientras que el valor máximo establecido en la norma EN 14214:2013 V2 es de 24 mg·kg^{-1}. Con el transcurso del tiempo de almacenamiento aumentó esta contaminación, aunque siempre se mantuvo lejos del límite. La oxidación del biodiésel lleva a la formación de especies oligoméricas que dan lugar, finalmente, a sustancias insolubles que se miden como contaminación total. Esta formación de depósitos se produce en mayor medida cuanto mayor es el grado de degradación del biodiésel y algunos autores han comprobado que se favorece por el aumento de polaridad en el medio [9, 20]. Las grasas animales son sustancias más heterogéneas que el aceite de colza que se ha utilizado en el trabajo, por lo que al biodiésel podrían llevar residuos que elevaran su contaminación inicial. Mientras que el aceite de ricino como sustancia más polar, podría favorecer en mayor medida la formación de estas especies insolubles, como se observa en la figura 5.3.

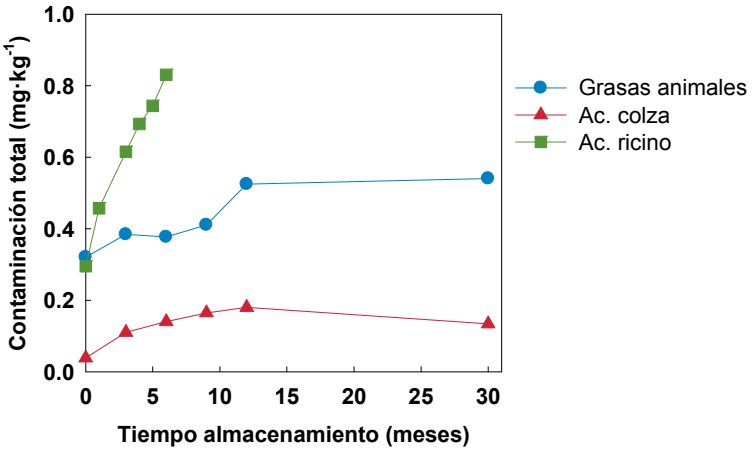


Figura 5.3. *Variación de la contaminación total del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.3. Índice de yodo e índice de saponificación

Tanto el índice de saponificación como el de yodo son parámetros fuertemente dependientes de la materia prima. El índice de yodo mide el grado de insaturación del biodiésel y se expresa como los gramos de yodo que son absorbidos (por adición a los dobles enlaces) por cada 100 gramos de muestra. Por lo tanto, el índice de yodo suele aumentar con el número de dobles enlaces de los ácidos grasos que componen el biodiésel y suele coincidir con el correspondiente al aceite o grasa de partida.

En la tabla 5.2 se muestran los valores del índice de yodo para las materias primas utilizadas en este trabajo, 66.8 $g_{I2}\cdot 100g^{-1}$ para las grasas, 103 $g_{I2}\cdot 100g^{-1}$ para el aceite de colza y 80.5 $g_{I2}\cdot 100g^{-1}$ para el aceite de ricino. Estos son similares a los correspondientes al biodiésel obtenido de cada materia prima (tabla 5.3) y se encuentran por debajo del límite máximo establecido en la norma EN 14214:2013 V2, de 120 $g_{I2}\cdot 100g^{-1}$. Un biodiésel con elevado índice de yodo presenta más insaturaciones en su estructura por lo que sería más propenso a sufrir oxidación; sin embargo, este parámetro no distingue entre ácidos grasos poli–insaturados y ácidos grasos con una única insaturación, siendo los primeros mucho más reactivos que los segundos. Esta es una de las razones por la que no se puede correlacionar directamente este parámetro con la estabilidad a la oxidación [9]. En nuestro caso, hay que tener en cuenta un aspecto adicional, que las grasas animales han sufrido procesos de hidrólisis y degradación antes de haberse tratado para la producción del biodiésel, y según información bibliográfica, será probable que no presenten antioxidantes naturales en su composición [21]. Por lo tanto, aunque el índice de yodo de su biodiésel sea menor, podría degradarse en igual o mayor medida que el biodiésel de aceite de colza o ricino.

Como se observa en la figura 5.4, el índice de yodo no se vio prácticamente afectado por el tiempo de almacenamiento. Otros autores observaron la disminución de este parámetro a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento y se favorecía la oxidación de las muestras [9, 14]. En este sentido debe considerarse que las zonas más reactivas de los ácidos grasos son las insaturaciones por lo que, en principio, el grado de insaturación del combustible debería haber disminuido.

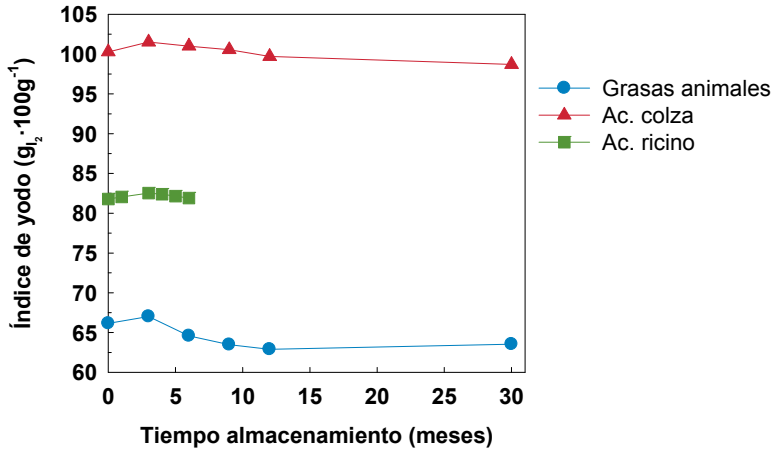


Figura 5.4. *Variación del índice de yodo del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

El índice de saponificación mide los miligramos de KOH necesarios para la neutralización de los ácidos grasos contenidos en un gramo de biodiésel, bien se hallen libres o combinados en forma de ésteres. El índice de saponificación se utiliza, junto al índice de acidez, para calcular el peso molecular del aceite o grasas (ecuación 2.16, capítulo 2). Debido a que los ácidos grasos que componen los triglicéridos no diferirán en gran medida de los que compondrán el biodiésel, el índice de saponificación de ambas sustancias tampoco deberían diferir [22]. De hecho, comparando los valores en las tablas 5.2 y 5.3, se puede constatar que el índice de saponificación del biodiésel fue prácticamente igual al de sus materias primas.

2.4. Densidad

La densidad es una de las propiedades más importantes de los combustibles, especialmente de los usados en motores de inyección. Los sistemas de inyección, bombas e inyectores, deben suministrar el combustible con la máxima precisión, con el propósito de que la combustión se produzca de forma adecuada [23]. Además, numerosas propiedades, como el número de cetano o el poder calorífico, están relacionadas con la densidad [24]. Por su lado, la densidad del biodiésel depende tanto de la composición de los ésteres metílicos como de la pureza del combustible. Conforme disminuye la longitud de la cadena de los ácidos grasos (el número de átomos de carbono) aumenta levemente y el aumento es considerable cuando aumenta el número de dobles enlaces, es decir cuando aumenta el grado de insaturación [25].

La densidad del biodiésel obtenido de grasas animales y aceite de colza es muy similar (tabla 5.3), aun presentando perfiles de ácidos grasos diferentes. Debido a la dependencia de la densidad de la longitud de la cadena y el número de dobles enlaces, se han propuesto diferentes correlaciones que determinan la densidad de cada uno de los ésteres de forma individual y se

considera que la suma ponderada de dichas densidades da lugar al valor de densidad del combustible [26-29]. Teniendo en cuenta la composición de ésteres de cada biodiésel, por la correlación expuesta por Ramírez–Verduzco y col. [29] que dio lugar a buenos resultados con el biodiésel de aceite de colza en experimentación previa de nuestro grupo de investigación [1], la densidad del biodiésel de grasas animales sería de 868 $kg{\cdot}m^{-3}$ y la del procedente de aceite de colza de 873 $kg{\cdot}m^{-3}$, valores que distan poco de 873 y 875 $kg{\cdot}m^{-3}$, que presentaron de forma experimental, respectivamente. Estos valores de densidad se encuentran dentro de los límites establecidos por la norma reguladora del biodiésel (tabla 5.1).

De forma separada debe tratarse el valor de densidad del biodiésel de aceite de ricino. Experimentalmente se ha obtenido un valor de 920 $kg{\cdot}m^{-3}$ por encima de los 900 $kg{\cdot}m^{-3}$ de máximo que establece la norma europea y esto es debido a la presencia de un 90 % de ricinoleato de metilo. Este éster presenta un grupo hidroxilo y un doble enlace en su composición, que confieren mayor unión entre las moléculas repercutiendo en una densidad más elevada [18, 30].

La densidad de las muestras almacenadas se recoge en la figura 5.5. Como puede observarse, el biodiésel procedente de grasas animales y aceite de colza mostraron un ligero aumento de esta propiedad con el paso del tiempo. En estudios previos, utilizando biodiésel de aceite de colza se comprobó que la oxidación del biodiésel producía un aumento en la densidad debido a la formación de productos ácidos y poliméricos (productos secundarios de la oxidación) [14].

El biodiésel de aceite de ricino mostró valores de densidad casi invariantes a lo largo del tiempo. Esto pudo ser debido al menor tiempo de almacenamiento o a que la densidad de los productos de oxidación fuera muy similar a la propia densidad del biodiésel, por ser esta de valor superior a la típica densidad del biodiésel.

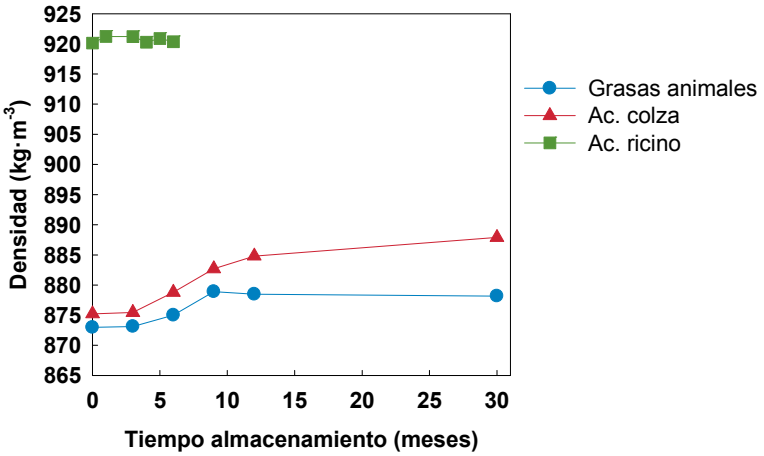


Figura 5.5. *Variación de la densidad del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.5. Viscosidad

La viscosidad de los aceites vegetales puros es la principal razón por la que se comenzaron a transformar en ésteres alquílicos para su utilización como combustible. La viscosidad de los aceites suele ser de un orden de magnitud mayor a la de los ésteres de los mismos ácidos grasos. La viscosidad cinemática de los ésteres que componen el biodiésel depende en gran medida de la estructura de los mismos, por lo que las normas que regulan la calidad del biodiésel (EN 14214:2013 V2 y ASTM 6751) establecen unos límites de viscosidad tales que engloban los ésteres procedentes de determinados ácidos grasos, excluyendo ésteres con cadenas carbonadas muy cortas o con propiedades que aumenten la viscosidad del biodiésel [11].

Además de limitar el tipo de ácido graso que va a formar parte del biodiésel, la legislación establece un rango de viscosidad adecuado para velar por el buen funcionamiento del motor; puesto que los combustibles con elevada viscosidad dan lugar a una atomización pobre al entrar en la cámara de combustión, que se puede traducir en una combustión incompleta y depósitos de carbono en los inyectores [25, 31, 32]. Los problemas por viscosidad elevada se acentúan en climas fríos por la mayor magnitud de esta a baja temperatura [33]. En el lado opuesto se encuentran los combustibles con una viscosidad tan baja que no pueden proporcionar una lubricación suficiente para el ajuste de la precisión de las bombas de inyección, lo que resulta en la aparición de fugas o desgaste [32].

Las viscosidades cinemáticas medidas a 40 °C del biodiésel de grasas animales y aceite de colza cumplieron con los límites legales establecidos (3.50–5.00 cSt, tabla 5.1); sin embargo, el biodiésel de ricino presentó un valor mucho mayor, 14.1 cSt, (tabla 5.3). Esta gran diferencia se explica al conocer la viscosidad cinemática de los ésteres mayoritarios de cada biodiésel, pues serán quienes determinen el valor de este parámetro para el combustible [29, 34, 35]. En el caso del biodiésel de grasas y colza, el éster mayoritario es el oleato de metilo, que presenta una viscosidad cinemática de 4.51 cSt a 40 °C, mientras que la viscosidad del ricinoleato de metilo, éster mayoritario en el biodiésel de ricino, es de 15.29 cSt a 40 °C [31].

Ramírez–Verduzco y col. [29] también propusieron una correlación entre la viscosidad y la composición de ácidos grasos del biodiésel. Utilizando dicha correlación, se estimaba la viscosidad cinemática para el biodiésel de grasas animales en 4.45 cSt y el del biodiésel de colza en 4.25 cSt. Ambos valores distaron en cierta medida de los obtenidos experimentalmente, 4.71 y 4.54 cSt para el biodiésel de grasas y colza, respectivamente (tabla 5.3). Por lo tanto, esta correlación mostró peores resultados a los obtenidos para la densidad.

Por otro lado, la elevada viscosidad del ricinoleato de metilo está provocada por la presencia del grupo OH en la cadena carbonada, capaz de formar puentes de hidrógeno [36, 37]. De modo que el biodiésel de aceite de ricino presentará una viscosidad muy por encima de los límites establecidos en la norma EN 14214:2013 V2.

La variación de esta propiedad a lo largo del tiempo de almacenamiento se muestra en la figura 5.6. Los cambios observados para el biodiésel de grasas animales y aceite de colza fueron mínimos, aumentando solo en muy pequeña proporción el valor de este parámetro para el biodiésel de grasas animales. En general, la degradación del biodiésel ha conducido al aumento de su viscosidad por la generación de productos de oxidación secundarios como, por ejemplo, compuestos poliméricos oxidados [9, 10, 14]. En cambio, la viscosidad del biodiésel de aceite de ricino mostró una tendencia primeramente a la alza y a continuación a la baja. Otros investigadores solo observaron una tendencia creciente de este parámetro [30]. En nuestro caso no se ha conseguido relacionar estas variaciones con los cambios que experimentan otras propiedades, en todo caso la diferencia entre el valor más elevado y el más bajo para la viscosidad fue de 2.3 %, una variación bastante pequeña.

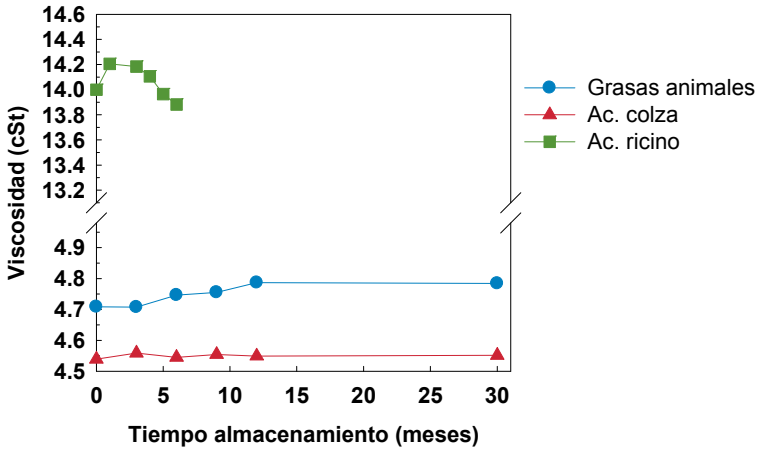


Figura 5.6. *Variación de la viscosidad del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.6. Índice de acidez

El índice de acidez es una medida de la concentración de ácidos grasos libres (AGL) que puede verse afectada por la posible contaminación del biodiésel con ácidos minerales residuales. Este parámetro puede verse incrementado a lo largo del tiempo de almacenamiento de un biodiésel por la ruptura de los ácidos grasos en cadenas ácidas más cortas o la hidrólisis de los ésteres metílicos [38]. La presencia de AGL en el biodiésel podría elevar la capacidad de

corrosión del combustible y favorecer la formación de depósitos en el motor, particularmente en los inyectores de combustible, al catalizar la polimerización en caliente. Aunque por el carácter débil de los AGL, estos presentan riesgos mucho más bajos que los ácidos minerales fuertes [39].

El valor del índice de acidez para las tres muestras de biodiésel se encontraba por debajo del máximo recogido en la norma EN 14214:2013 V2, de 0.5 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ (tabla 5.1). Además, este límite no fue sobrepasado por el biodiésel de aceite de ricino ni de colza a lo largo del tiempo de almacenamiento (figura 5.7). Solo a partir del décimo mes, comenzó el aumento de este parámetro. Este mismo comportamiento fue observado por Karavalakis y col. [40], mientras que Bouaid y col. [9] y Ndana y col. [38] observaron un aumento de la acidez del biodiésel desde el primer momento de su almacenamiento.

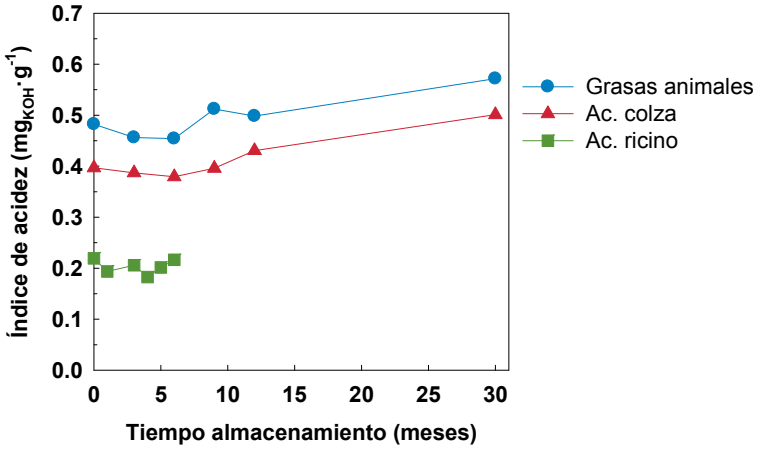


Figura 5.7. *Variación del índice de acidez del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.7. Índice de peróxidos

El índice de peróxidos mide la presencia y cantidad de productos de oxidación primarios, como son los hidroperóxidos del biodiésel. Es una medida de las unidades de peróxido formadas durante el proceso de oxidación y se expresa en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de muestra [41]. Los hidroperóxidos son compuestos inestables que habitualmente se suelen generar en el primer paso del mecanismo de degradación por oxidación del biodiésel, así la concentración de estas especies afectará a parámetros como la densidad, viscosidad o número de cetano [38, 41]. El aumento del índice de peróxidos después del periodo de inducción de la oxidación del biodiésel podría causar, como ocurre con el índice de acidez, corrosión de los componentes del sistema de combustible, endurecimiento de las unidades de caucho, fusión de los elementos móviles y problemas de funcionamiento del motor [7, 42].

El índice de peróxidos determinado para las muestra iniciales de biodiésel fue de 7.0, 5.5 y 5.0 $meq_{O2}\cdot kg^{-1}$ para el biodiésel de grasas animales, aceite de colza y aceite de ricino, respectivamente (tabla 5.3). Aunque no es el único parámetro a tener en cuenta, para que un biodiésel presente mayor resistencia a la oxidación debería tener un índice de peróxidos lo más bajo posible. Un valor elevado indica la presencia de especies inestables que activarán el mecanismo de degradación del combustible [9]. Con el transcurso del tiempo de almacenamiento, generalmente todas las muestras de biodiésel que no han sido tratadas con aditivos antioxidantes muestran un aumento en el índice de peróxidos [9, 10, 14, 38, 43]. De igual forma a lo que ocurre con el biodiésel procedente de grasas animales y aceite de colza en el presente trabajo (figura 5.8). El brusco aumento que sufre el índice de peróxidos para el biodiésel de colza durante los primeros 3 meses también se observó en biodiésel de aceite de karanja, con composición parecida de ácidos grasos [10]. En cambio, Bouaid y col. [9] al utilizar aceites de fritura como materia prima observaron un crecimiento más lento del índice de peróxidos, como también se observa en la figura 5.8 para las grasas animales. En el biodiésel de aceite de ricino no varió el índice de peróxidos. Sabiendo que propiedades como el contenido en ésteres del biodiésel de ricino se vio modificado, se espera que este biodiésel haya sufrido procesos de oxidación y el hecho de que el índice de peróxidos no cambie puede indicar la formación directamente de productos secundarios de oxidación [10, 14].

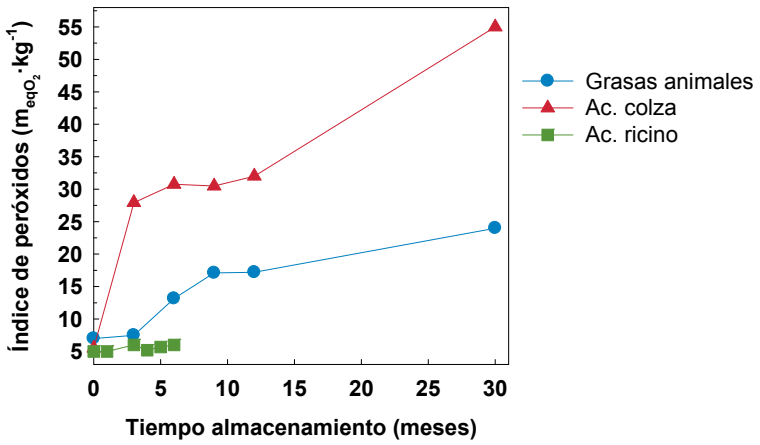


Figura 5.8. *Variación del índice de peróxidos del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.8. Estabilidad a la oxidación

La estabilidad a la oxidación de un combustible determina la vida y la degradación potencial que sufrirá este durante su almacenamiento. La oxidación del biodiésel es principalmente el resultado de una reacción radicalaria en cadena que causa la formación de hidroperóxidos.

Durante el periodo inicial de almacenamiento, la formación de hidroperóxidos es muy baja, denominado periodo de inducción, una vez transcurrido ese tiempo, el nivel de hidroperóxidos aumenta rápidamente y resulta en un proceso de oxidación muy rápido [44]. El parámetro de estabilidad a la oxidación establecido en la norma EN 14214:2013 V2 es el periodo de inducción del combustible en unas condiciones determinadas de temperatura y contacto con aire. El mínimo legislado para Europa es de 6 h.

La estabilidad a la oxidación depende fuertemente del perfil de ácidos grasos de la materia prima de partida y puede verse alterada por diversos contaminantes que pueda contener el biodiésel [45]. En el caso de las muestras de biodiésel preparadas en la presente tesis doctoral, la menor estabilidad a la oxidación la presentó el biodiésel procedente de grasas animales (3.58 h), a continuación el procedente de aceite de colza (5.11 h) y el que mayor estabilidad mostró fue el biodiésel de ricino (33.42 h) (tabla 5.3). De ellos, solo este último cumpliría la legislación vigente en Europa, mientras que las normas ASTM son más permisivas y marcan el mínimo en 3 h, lo que incluiría a todas las muestras dentro de la legislación.

De forma general, el biodiésel con alto contenido en ácidos grasos insaturados, tales como linoleico y linolénico, es especialmente propenso a la oxidación [46]. Las tasas de oxidación relativas son mayores para el linolenato que para el linoleato de metilo y a su vez ambos presentan tasas mucho mayores que la del oleato, por la presencia de grupos metileno bis–alílicos [47]. Esto se atribuye al hecho de que estas cadenas de ácidos grasos insaturados contienen los sitios más reactivos los cuales son particularmente susceptibles del ataque de radicales libres. Por lo tanto, cabría esperar que el biodiésel de aceite de colza con un 24.76 % de contenido de linoleato y linolenato de metilo mostrara menor valor de estabilidad a la oxidación que el biodiésel de grasas animales que solo cuenta con un 7.84 % de estos ácidos grasos. Sin embargo, como se ha indicado con anterioridad, probablemente la falta de antioxidantes naturales por parte del biodiésel de grasas animales provoque la menor estabilidad [21, 48, 49].

Por otro lado, la elevada estabilidad a la oxidación del biodiésel de ricino se ha observado en trabajos previos y probablemente sea debida a la presencia del grupo hidroxilo, que añade estabilidad extra al aceite y sus derivados mediante la prevención de la formación de hidroperóxidos [13, 37, 50].

En la figura 5.9 se muestra la evolución del parámetro estabilidad a la oxidación para las muestras almacenadas. Tanto el biodiésel de aceite de colza como de grasas animales experimentaron disminución en el tiempo necesario para su oxidación conforme se aumentaba

el periodo de almacenamiento, como había ocurrido con otras muestras en trabajos anteriores [40, 51]. Sin embargo, el biodiésel de aceite de ricino mostró un mayor periodo de inducción para la muestra con mayor tiempo de almacenamiento. En un estudio del propio aceite de ricino se comprobó que cuando transcurría un tiempo almacenado se producía una reacción entre el grupo hidroxilo y el carboxilo del aceite, para formar poliésteres de mayor peso molecular [37]. Además los productos de degradación del biodiésel solían ser intermedios de oxidación, también, de mayor peso molecular que serían más estables hasta temperaturas más elevadas [52] y la presencia del grupo hidroxilo prevendría la formación de hidroperóxidos [37]. Todo ello podría ser la causa de que el periodo de inducción no disminuya para el biodiésel de ricino a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento.

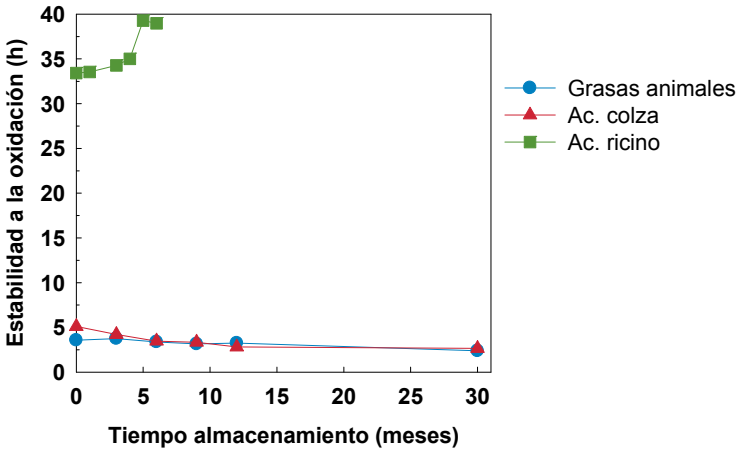


Figura 5.9. *Variación de la estabilidad a la oxidación del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.9. Punto de inflamación y punto de combustión

El punto de inflamación mide la tendencia de una muestra para formar mezclas inflamables con el aire, bajo condiciones controladas de laboratorio. Por su parte, el punto de combustión es la temperatura a la que una llama produce la inflamación continua de un combustible, siendo superior al punto de inflamación. Ambos puntos están directamente relacionados con la seguridad en el almacenamiento y la manipulación del combustible. Valores altos de ambos disminuyen el riesgo de incendio y hacen más seguro y estable el almacenamiento del biodiésel.

El punto de inflamación podría ser fuertemente influenciado por la presencia de pequeñas cantidades de alcohol residual. Se ha llegado a comprobar que basta con un 0.1 % en peso de metanol para que el punto de inflamación baje hasta un valor cercano a 80 ºC [53]. Este valor se

encontraría por debajo del mínimo legal establecido para el biodiésel, de 120 ºC, mientras que se permite hasta un 0.2 % en peso de metanol (tabla 5.1).

Como se puede observar en la tabla 5.3, las tres muestras de biodiésel obtenidas presentaron un punto de inflamación muy por encima del límite establecido, el más bajo de 175 ºC. Adicionalmente, el punto de combustión distó unos 20 ºC del de inflamación con valores entre 193 y 218 ºC. Las temperaturas más altas de inflamación y combustión correspondieron al biodiésel de aceite de ricino; sin embargo, en un estudio previo se comprobó que esta diferencia de puntos de inflamación no repercutía a la hora de su mezcla con diésel mineral [54]. Las mezclas de biodiésel de aceite de palma (punto inflamación: 150 ºC) con diésel o biodiésel de ricino con diésel presentaron el mismo punto de inflamación.

En la figura 5.10 se observa como a lo largo del tiempo de almacenamiento el valor para los puntos de inflamación y combustión prácticamente no varió para ninguna de las muestras. En determinados trabajos se observó una disminución del punto de inflamación con la degradación del biodiésel debido a la formación de especies de menor tamaño molecular [38, 55], pero este hecho no se ha manifestado en la presente experimentación.

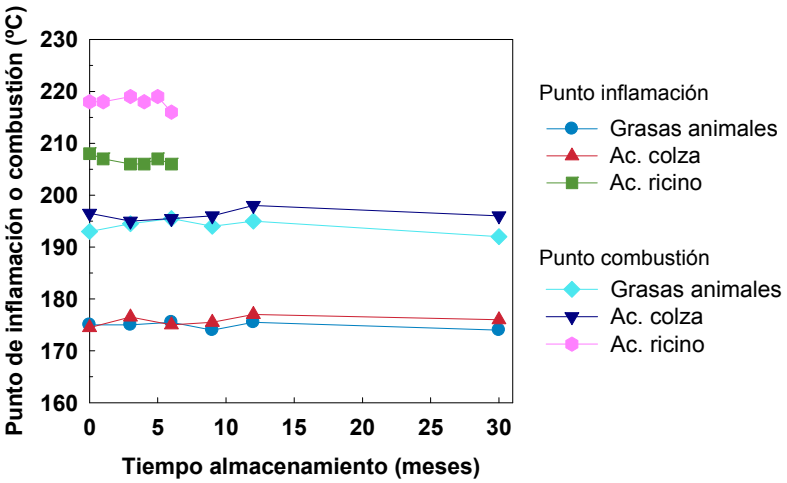


Figura 5.10. *Variación del punto de inflamación y combustión del biodiésel a lo largo del tiempo de almacenamiento*

2.10. Punto de obstrucción de filtro en frío

El punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), es la temperatura a la cual un combustible provoca una obstrucción en un filtro debido a su cristalización o gelificación, de ahí la importancia de este parámetro en el rendimiento del motor diésel. En este sentido, la norma EN 14214:2013 V2 establece un límite para clima moderado y otro para clima ártico, de manera que

cada país pueda elegir entre ambas opciones. Adicionalmente, se establecen diferentes clases de biodiésel en función de la estación del año en que se utilice [56].

De trabajos con diferentes materias primas se ha desprendido que el valor del POFF resulta más elevado cuanto mayor es la saturación de los combustibles [1, 57]. Muestra de ello es el POFF de 8 ºC para el biodiésel de grasas animales y de –6 ºC para biodiésel de aceite de colza (tabla 5.3). En una situación diferente se encuadra el biodiésel de aceite de ricino. El POFF se establece a la temperatura a la cual un combustible no fluye a través de un filtro de malla de alambre estandarizado dentro de un tiempo determinado. El inconveniente que presenta el biodiésel de ricino es que posee elevada viscosidad que con la bajada de las temperaturas se incrementa, por lo que el biodiésel fluye a baja velocidad a través del filtro llegando a sobrepasar el tiempo establecido, aunque sin haber obstruido el filtro. Este es el hecho que justifica un POFF de 14 ºC como le ocurre a este tipo de biodiésel (tabla 5.3).

Se midió este parámetro para todas las muestra tomadas a lo largo del tiempo de cada biodiésel almacenado, pero no se produjeron variaciones respecto a los valores iniciales; por lo que se decidió no mostrar los resultados. De modo que el único biodiésel que según su POFF podría utilizarse sería el procedente de aceite de colza, cumpliendo la norma EN 14214:2013 V2 como un biodiésel de clase A, B y C para climas templados (tabla 5.1).

3. PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL. CUMPLIMIENTO DE LA NORMATIVA CORRESPONDIENTE

En este apartado se ha querido recopilar el cumplimiento o no de las diferentes especificaciones que se establecen en la norma EN 14214:2013 V2 para las tres muestras preparadas de biodiésel. Así como las opciones posibles para la utilización de cada biodiésel en caso de no cumplir la normativa.

El biodiésel procedente de aceite de colza cumpliría todos los parámetros analizados en este estudio, excepto la estabilidad a la oxidación, cuyo periodo de inducción fue de 5.11 h, mientras que el mínimo es de 6 h. Una posible solución sería añadir una carga adecuada de aditivos antioxidantes que aumentaran la estabilidad de este combustible [40, 48]. Por otro lado, sería conveniente tener precauciones especiales durante el almacenamiento como el limitar la exposición del biodiésel a la humedad, puesto que en la prueba realizada, a los 3 meses de

almacenamiento se sobrepasó el límite establecido (figura 5.2). Estas precauciones, deberían repercutir en el cambio del contenido en ésteres, permitiendo que este también se mantuviera dentro de los límites legales.

En cuanto al biodiésel procedente de grasas animales, los principales inconvenientes los muestra en la estabilidad a la oxidación y el comportamiento a bajas temperaturas. La estabilidad a la oxidación, al igual que en el caso del biodiésel de aceite de colza, se solventa con la introducción de antioxidantes como podrían ser el 3–tert–butil–4–hidroxianisol o pirogalol que dieron buenos resultados con biodiésel de sebo de vaca [48]. En cuanto a las propiedades a bajas temperaturas, es posible su mejora con la mezcla de este tipo de biodiésel con aquellos procedentes de aceites vegetales con mayor grado de insaturación. Muestras de biodiésel procedente de sebo de vaca y pollo mostraron puntos de obstrucción de filtro en frío de 14 y 3 ºC, respectivamente; mientras que en una mezcla con un 80 % de biodiésel de soja o colza se conseguiría un POFF menor de –1 ºC. Además, la inclusión de aditivos mejoradores de las propiedades en frío disminuyeron los POFF anteriores en 2–3 ºC [58]. Por último, también habría que tener precaución con la exposición a la humedad, pues este biodiésel también aumentó su contenido en agua en los primeros meses de almacenamiento (figura 5.2), y se espera que con estas medidas el contenido en ésteres no baje del valor permitido en un tiempo prudencial.

En último lugar se trata de comentar las propiedades del biodiésel procedente de aceite de ricino. Este biodiésel, por tener un elevado porcentaje del ricinoleato de metilo en su composición (tabla 5.3), presenta un valor excepcionalmente elevado de densidad y viscosidad, que, por ejemplo, repercute directamente en el valor del POFF. Las posibles soluciones para corregir estos elevados valores pasarían por la utilización de mezclas de diferentes tipos de biodiésel o la mezcla con el diésel mineral. La utilización de una mezcla 20/80 de biodiésel de ricino y de palma, cártamo, algodón o soja, lograría que la viscosidad se mantuviese en un valor aceptado por la normativa europea [54, 59]. Así como, una mezcla 50/50 de biodiésel de ricino y soja daría lugar a un biodiésel con una densidad dentro de los límites establecidos [13]. En cuanto a las mezclas con diésel N. 2, la mezcla formada debería cumplir la normativa establecida para el diésel mineral, para España, el Real Decreto 61/2006. La densidad debería encontrarse entre 820 y 845 $kg \cdot m^{-3}$, para lo cual no se podría añadir más de un 12 % de biodiésel [60]. El rango establecido para la viscosidad del diésel es de 2.0 a 4.5 cSt a 40 ºC, por lo que mezclas de hasta 30 % de biodiésel se encontrarían dentro del rango marcado [60, 61]. Sobre el punto de obstrucción de filtro en frío en mezclas con diésel, resultó haber menos restricciones que en las dos propiedades anteriores. Solo al alcanzarse un porcentaje de ésteres metílicos mayor al 50 %

se identificó el efecto del biodiésel de ricino y con un 70 % de este último el POFF no había superado aún –10 ºC [60], el máximo de este parámetro para España durante el invierno. Por último, destacar con más énfasis la precaución que se debe tener con este biodiésel en cuanto al contacto con la humedad. Su carácter higroscópico se ve incrementado por la presencia del grupo hidroxilo, por lo que cabría la posibilidad de que en poco tiempo de almacenamiento este parámetro no cumpliera con la normativa establecida para el biodiésel [18].

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Martínez, G., Sánchez, N., Encinar, J.M., González, J.F. 2014 "Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution" *Biomass and Bioenergy*, 63, 22-32.

[2] Karavalakis, G., Stournas, S., Karonis, D. 2010 "Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends" *Fuel*, 89, 2483-2489.

[3] Bondioli, P., Gasparoli, A., Lanzani, A., Fedeli, E., Veronese, S., Sala, M. 1995 "Storage stability of biodiesel" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72, 699-702.

[4] Thompson, J.C., Peterson, C.L., Reece, D.L., Beck, S.M. 1998 "Two-year storage study with methyl and ethyl esters of rapeseed" *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 41, 931-939.

[5] Simkovsky, N.M., Ecker, A. 1999 "Effect of antioxidants on the oxidative stability of rapeseed oil methyl esters" *Erdoel Erdgas Kohle*, 115, 317-318.

[6] Mittelbach, M., Gangl, S. 2001 "Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 573-577.

[7] Monyem, A., Canakci, M., Van Gerpen, J.H. 2000 "Investigation of biodiesel thermal stability under simulated in-use conditions" *Applied Engineering in Agriculture*, 16, 373-378.

[8] Martínez, G. 2012 "Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. Nuevos métodos de síntesis. Catálisis heterogénea. Radiación microondas" Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

[9] Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J. 2007 "Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils" *Fuel*, 86, 2596-2602.

[10] Das, L.M., Bora, D.K., Pradhan, S., Naik, M.K., Naik, S.N. 2009 "Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil" *Fuel*, 88, 2315-2318.

[11] Knothe, G. 2006 "Analyzing biodiesel: Standards and other methods" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 823-833.

[12] Moser, B.R. 2009 "Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 699-706.

[13] Dantas, M.B., Albuquerque, A.R., Soledade, L.E.B., Queiroz, N., Maia, A.S., Santos, I.M.G., Souza, A.L., Cavalcanti, E.H.S., Barro, A.K., Souza, A.G. 2011 "Biodiesel from soybean oil, castor oil and their blends - Oxidative stability by PDSC and rancimat" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106, 607-611.

[14] Dinkov, R., Hristov, G., Stratiev, D., Boynova Aldayri, V. 2009 "Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability" *Fuel*, 88, 732-737.

[15] Knothe, G. 2007 "Some aspects of biodiesel oxidative stability" *Fuel Processing Technology*, 88, 669-677.

[16] Prakash, C.B. 1998 "A critical review of biodiesel as a transportation fuel in Canada" *A Technical Report. GCSI - Global Change Strategies International, Canada*,

[17] Avellaneda, F.A. 2010 "Producción y caracterización de biodiésel de palma y aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal" Tesis doctoral. Universidad Rovira i Virgili.

[18] Scholz, V., da Silva, J.N. 2008 "Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel" *Biomass and Bioenergy*, 32, 95-100.

[19] Mittelbach, M., Remschmidt, C. 2004 "Biodiesels-The Comprehensive Handbook" Karl-Franzens University Press Graz, Austria.

[20] Fang, H., McCormick, R. 2006 "Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways" *SAE Tecnical Paper*, 2006-01-3300.

[21] Rizwanul Fattah, I.M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Hazrat, M.A., Masum, B.M., Imtenan, S., Ashraful, A.M. 2014 "Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 356-370.

[22] Encinar, J.M., González, J.F., Rodríguez-Reinares, A. 2005 "Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5491-5499.

[23] Dzida, M., Prusakiewicz, P. 2008 "The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel" *Fuel*, 87, 1941-1948.

[24] Tat, M.E., Van Gerpen, J.H. 2000 "Specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 115-119.

[25] Alptekin, E., Canakci, M. 2008 "Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends" *Renewable Energy*, 33, 2623-2630.

[26] Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Monteiro, S.C., Lima, A.S., Coutinho, J.A.P. 2010 "Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 3983-3990.

[27] Pratas, M.J., Freitas, S., Oliveira, M.B., Monteiro, S.C., Lima, A.S., Coutinho, J.A.P. 2011 "Densities and viscosities of minority fatty acid methyl and ethyl esters present in biodiesel" *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 2175-2180.

[28] Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., Armas, O. 2010 "Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index" *Chemistry and Physics of Lipids*, 163, 720-727.

[29] Ramírez-Verduzco, L.F., Rodríguez-Rodríguez, J.E., Jaramillo-Jacob, A.D.R. 2012 "Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition" *Fuel*, 91, 102-111.

[30] Conceição, M.M., Candeia, R.A., Dantas, H.J., Soledade, L.E.B., Fernandes, V.J., Souza, A.G. 2005 "Rheological behavior of castor oil biodiesel" *Energy & Fuels*, 19, 2185-2188.

[31] Knothe, G., Steidley, K.R. 2007 "Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures" *Fuel*, 86, 2560-2567.

[32] Knothe, G., Steidley, K.R. 2005 "Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components" *Fuel*, 84, 1059-1065.

[33] Joshi, R.M., Pegg, M.J. 2007 "Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures" *Fuel*, 86, 143-151.

[34] Knothe, G., Steidley, K.R. 2011 "Kinematic viscosity of fatty acid methyl esters: Prediction, calculated viscosity contribution of esters with unavailable data, and carbon-oxygen equivalents" *Fuel*, 90, 3217-3224.

[35] Allen, C.A.W., Watts, K.C., Ackman, R.G., Pegg, M.J. 1999 "Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition" *Fuel*, 78, 1319-1326.

[36] Berman, P., Nizri, S., Wiesman, Z. 2011 "Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel" *Biomass and Bioenergy*, 35, 2861-2866.

[37] Ogunniyi, D.S. 2006 "Castor oil: A vital industrial raw material" *Bioresource Technology*, 97, 1086-1091.

[38] Ndana, M., Garba, B., Hassan, L.G., Faruk, U.Z. 2012 "Effect of storage on stability of boidiesel produced from selected seed oils" *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, 13, 10-18.

[39] Cvengroš, J. 1998 "Acidity and corrosiveness of methyl esters of vegetable oils" *Lipid / Fett*, 100, 41-44.

[40] Karavalakis, G., Hilari, D., Givalou, L., Karonis, D., Stournas, S. 2011 "Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants" *Energy*, 36, 369-374.

[41] Yaakob, Z., Narayanan, B.N., Padikkaparambil, S., Unni K, S., Akbar P, M. 2014 "A review on the oxidation stability of biodiesel" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 136-153.

[42] Chen, Y.-H., Chen, J.-H., Luo, Y.-M., Shang, N.-C., Chang, C.-H., Chang, C.-Y., Chiang, P.-C., Shie, J.-L. 2011 "Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants" *Energy*, 36, 4415-4421.

[43] Bondioli, P., Gasparoli, A., della Bella, L., Tagliabue, S., Lacoste, F., Lagardere, L. 2004 "The prediction of biodiesel storage stability. Proposal for a quick test" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, 822-830.

[44] Formo, M.W., Jungermann, E., Noris, F., Sonntag, N.O.V. 1979 "Baley's industrial oil and fat products" John Wiley and Son, New York.

[45] Ciria, J.I., "Propiedades y características de combustibles diésel y biodiésel" www.wearcheckiberica.es.

[46] McCormick, R.L., Ratcliff, M., Moens, L., Lawrence, R. 2007 "Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests" *Fuel Processing Technology*, 88, 651-657.

[47] Waynick, A.J. 2005 "Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products" CRC Project No. AVFL-2b.

[48] Mittelbach, M., Schober, S. 2003 "The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 817-823.

[49] Dittmar, T., Ondruschka, B., Haupt, J., Lauterbach, M. 2004 "Ermittlung des einflusses von fettrohstoff und prozesstechnologie auf die oxidationsstabilität von fettsäuremethylester" *Chemie Ingenieur Technik*, 76, 1170-1179.

[50] Zuleta, E.C., Rios, L.A., Benjumea, P.N. 2012 "Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends" *Fuel Processing Technology*, 102, 96-101.

[51] Serrano, M., Martínez, M., Aracil, J. 2013 "Long term storage stability of biodiesel: Influence of feedstock, commercial additives and purification step" *Fuel Processing Technology*, 116, 135-141.

[52] Conceição, M.M., Fernandes, V.J., Araújo, A.S., Farias, M.F., Santos, I.M.G., Souza, A.G. 2007 "Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel" *Energy & Fuels*, 21, 1522-1527.

[53] Boog, J.H.F., Silveira, E.L.C., de Caland, L.B., Tubino, M. 2011 "Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point" *Fuel*, 90, 905-907.

[54] Mejía, J.D., Salgado, N., Orrego, C.E. 2013 "Effect of blends of Diesel and Palm-Castor biodiesels on viscosity, cloud point and flash point" *Industrial Crops and Products*, 43, 791-797.

[55] Lin, C.-Y., Chiu, C.-C. 2010 "Burning characteristics of palm-oil biodiesel under long-term storage conditions" *Energy Conversion and Management*, 51, 1464-1467.

[56] Knothe, G. 2005 "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters" *Fuel Processing Technology*, 86, 1059-1070.

[57] Park, J.-Y., Kim, D.-K., Lee, J.-P., Park, S.-C., Kim, Y.-J., Lee, J.-S. 2008 "Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties" *Bioresource Technology*, 99, 1196-1203.

[58] Echim, C., Maes, J., Greyt, W.D. 2012 "Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks" *Fuel*, 93, 642-648.

[59] Thomas, T.P., Birney, D.M., Auld, D.L. 2012 "Viscosity reduction of castor oil esters by the addition of diesel, safflower oil esters and additives" *Industrial Crops and Products*, 36, 267-270.

[60] Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., García-Contreras, R. 2010 "Fatty acid methyl esters (FAMEs) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties" *Renewable Energy*, 35, 208-217.

[61] Valente, O.S., Pasa, V.M.D., Belchior, C.R.P., Sodré, J.R. 2011 "Physical-chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends" *Fuel*, 90, 1700-1702.

Capítulo 6

Análisis económico de la obtención de biodiésel

1. INTRODUCCIÓN

Un análisis económico preliminar es una buena herramienta para determinar la viabilidad o no de un proceso así como para poder decidir entre diferentes alternativas a la hora de elaborar un mismo producto [1]. Para llevar a cabo este análisis, será necesaria la descripción del diagrama de flujo del proceso sobre el que posteriormente se puedan obtener el balance de masa y de energía correspondientes. Para ello, se llevó a cabo la simulación del proceso mediante el programa Unisim Design. Tras ello se dimensionaron los equipos principales y, como se viene haciendo en otros trabajos recogidos en bibliografía, se utilizaron principios y elementos característicos de métodos de estimación por parámetros para la determinación del coste de la planta, así como del proceso de producción final [2-7].

Se ha estudiado la obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino y de grasas animales. En el caso del aceite de ricino, se utilizó el proceso de dos etapas de transesterificación básica y el proceso en condiciones subcríticas de metanol. Para las grasas animales el proceso estudiado fue la esterificación ácida seguida de transesterificación básica. Se estudiaron dos capacidades de planta, la primera de ellas fue 50000 $t \cdot año^{-1}$ de aceite o grasas. Sin embargo, según datos publicados por Anagrasa, la asociación nacional de industrias transformadoras de grasas y subproductos animales [8], que reúne un 90 % de los transformadores nacionales, la producción anual española de grasas animales de categoría C1 y C2, las cuales no pueden utilizarse para la industria de fabricación de piensos animales, es de 53000 t. Por esta razón, se estudió el coste de producción de biodiésel para una planta de menor capacidad: 16000 t de alimento al año, que representaría aproximadamente un tercio de la producción de grasas. Para cada uno de los procesos, inicialmente, se simuló la planta con capacidad de tratar 50000 $t \cdot año^{-1}$ de aceite o grasas y se estimó su coste. A partir de este, con ecuaciones que correlacionan la capacidad de la planta con su coste (ecuación 6.1) se obtuvo el coste de la planta de menores dimensiones.

2. OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO MEDIANTE EL PROCESO EN DOS ETAPAS

2.1. Simulación del proceso

El proceso a simular consiste en dos etapas en serie de transesterificación básica, que es conocido como proceso base–base. En la industria del biodiésel es habitual encontrar

producción por cargas debido a la heterogeneidad de los alimentos que se utilizan. Sin embargo, el proceso de separación y purificación de los productos suelen llevarse a cabo en régimen continuo. Además, cuando se trata de plantas de grandes dimensiones lo habitual también es trabajar en régimen continuo [9]. Por lo tanto se simuló un proceso continuo que constaba de una primera etapa de reacción con separación de la fase rica en glicerina y una segunda etapa en la que se recuperaba el metanol no reaccionado, se purificaba el biodiésel y se obtenía glicerina con diferente grado de pureza. En nuestro caso no se consideró la purificación de la corriente de glicerina, únicamente se recuperó el alcohol no reaccionado.

En la figura 6.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso, realizado con el programa Unisim Design, y en la tabla 6.1 se recoge la principal información de las corrientes que se han considerado más trascendentes. En la simulación del proceso no se realizó estudio de integración energética, por lo que los intercambiadores de calor no se optimizaron. Además, no se tuvo en cuenta la caída de presión real que se puede sufrir en los diferentes equipos, por lo que la colocación y potencia de las bombas también debería revisarse a la hora de pasar a una estimación económica más exhaustiva.

Para la simulación, el primer paso fue la definición de los compuestos químicos. Se consideraron metanol, glicerol, NaOH y H_2O de la biblioteca del programa. El NaOH se consideró, en lugar del KOH porque este último no se encontraba definido en la biblioteca del programa y ambos presentan propiedades similares. En cuanto al aceite y al biodiésel, se consideró que el primero estaba compuesto únicamente por el triglicérido del ácido ricinoleico y el segundo por ricinoleato de metilo. Ambos componentes no se encontraban descritos en la biblioteca del programa y se definieron como componentes hipotéticos introduciendo parte de sus propiedades y su estructura UNIFAC [10, 11].

Definidos los componentes del sistema, se eligió un modelo termodinámico que permitiera la estimación de las propiedades físico–químicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que se darían en el proceso. Teniendo en cuenta la presencia de componentes altamente polares como metanol y glicerol, así como la presencia de hidróxido de sodio, el modelo recomendado desde las guías del propio programa fue el modelo de actividad "Extended NRTL (Non Random Two–Liquids)". Además se comprobó que el modelo reproducía fielmente los datos de equilibrio líquido–líquido de las fases metanol–glicerol–biodiésel para el ricino [12, 13], un aspecto importante en este proceso.

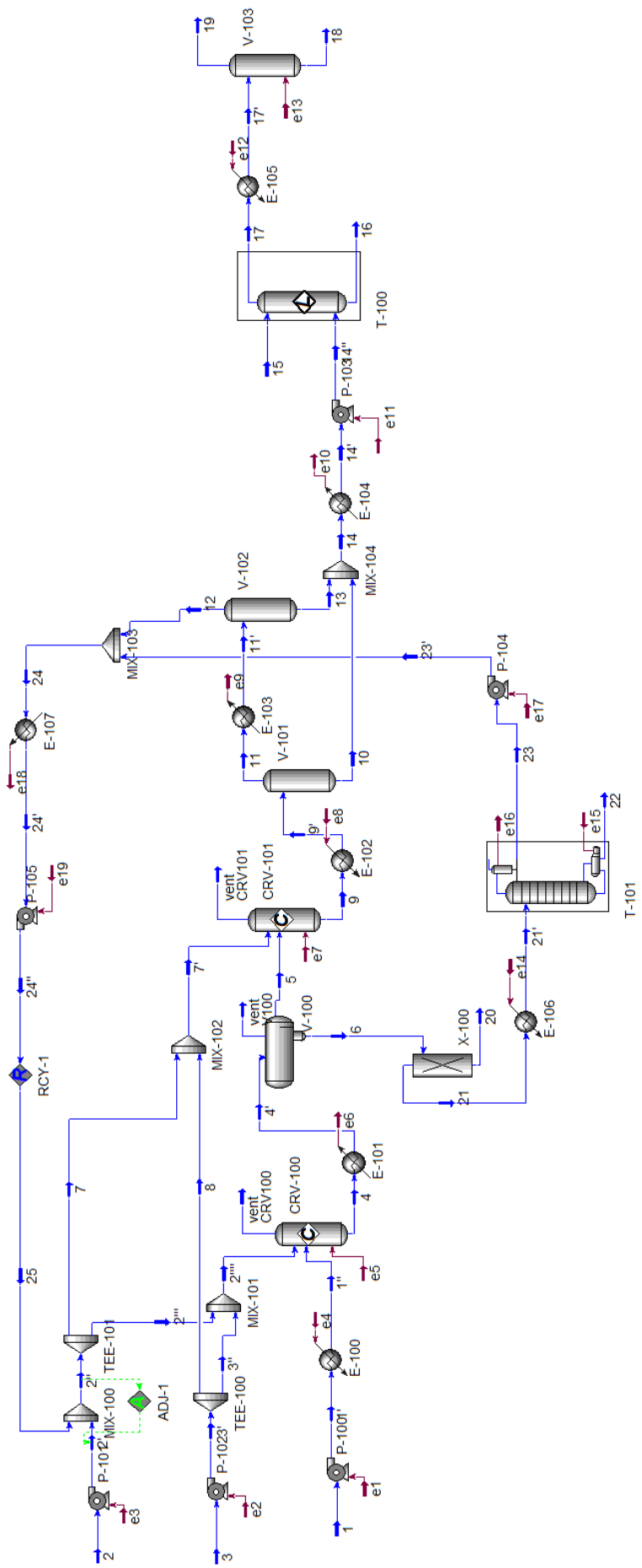


Figura 6.1. Diagrama de flujo del proceso de obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino mediante dos etapas de catálisis básica (Proceso I)

Tabla 6.1. *Información de las principales corrientes del proceso I*

Nombre de la corriente	1''	2	3	4	5	6	7'
Temperatura, °C	45.0	20.0	20.0	45.0	25.0	25.0	20.0
Presión, kPa	250	101	101	250	250	250	250
Flujo molar, kmol·h^{-1}	6.69	20.5	3.88	42.9	30.5	12.5	20.3
Flujo másico, kg·h^{-1}	6250	656	132	7418	6449	970	652
Fracción másica							
Triglicérido de ricinoleato	1.000	0.000	0.000	0.091	0.078	0.177	0.000
Metanol	0.000	1.000	0.700	0.075	0.057	0.200	0.993
NaOH	0.000	0.000	0.300	0.005	0.004	0.009	0.006
Ricinoleato de metilo	0.000	0.000	0.000	0.755	0.859	0.060	0.000
Glicerol	0.000	0.000	0.000	0.074	0.002	0.554	0.000
H_2O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabla 6.1. *(Continuación)*

Nombre de la corriente	9	12	15	17	18	19
Temperatura, °C	45.0	50	40.0	40.1	150.0	150.0
Presión, kPa	250	50	101	101	20	20
Flujo molar, kmol·h^{-1}	50.8	26.9	49.4	19.3	19.2	0.0285
Flujo másico, kg·h^{-1}	7100	863	890	6017	6016	0.942
Fracción másica						
Triglicérido de ricinoleato	0.016	0.001	0.000	0.019	0.019	0.032
Metanol	0.137	0.999	0.000	0.001	0.001	0.964
NaOH	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ricinoleato de metilo	0.836	0.000	0.000	0.980	0.980	0.002
Glicerol	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H_2O	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.003

Tabla 6.1. *(Continuación)*

Nombre de la corriente	22	23	25
Temperatura, °C	138.8	47.5	20.0
Presión, kPa	60	50	250
Flujo molar, kmol·h^{-1}	6.74	5.50	32.2
Flujo másico, kg·h^{-1}	784	176	1031
Fracción másica			
Triglicérido de ricinoleato	0.273	0.000	0.000
Metanol	0.080	1.000	1.000
NaOH	0.000	0.000	0.000
Ricinoleato de metilo	0.027	0.000	0.000
Glicerol	0.864	0.000	0.000
H_2O	0.000	0.000	0.000

Habiéndose establecido que la capacidad de la planta a analizar sería de 50000 t·año^{-1} de aceite de ricino, se procesarían 6.25 t·h^{-1} que equivaldrían a 8000 h de operación al año [14, 15]. Como se observa en la figura 6.1, el aceite se incorporaría al sistema por la corriente 1, el metanol fresco por la corriente 2 y el catalizador por la 3, en disolución al 30 % en metanol [15]. En la tabla 6.1 se muestran las condiciones y composición de estas corrientes. Junto al metanol fresco se incorpora una corriente de metanol recirculado correspondiente al 89.2 % del metanol no reaccionado; de modo que a cada uno de los reactores llega la cantidad deseada de alcohol y catalizador, para cumplir con 0.08 mol·L^{-1} y 0.01 mol·L^{-1} de KOH; así como 5.25:1 y 3:1 de relación molar metanol:aceite para el primer y segundo reactor, respectivamente (exp. 39, tabla 4.12, capítulo 4). En estas condiciones se estimó la conversión para cada uno de los reactores teniendo en cuenta el contenido en ésteres predicho por el modelo propuesto en el apartado 6 del capítulo 4, así como los resultados obtenidos en la primera reacción del proceso de dos etapas de dicho apartado (no mostrados en la presente memoria). Las conversiones resultaron ser de 89 % para el primer reactor (CRV–100) y 77.5 % para el segundo (CRV–101), sin haberse tenido en cuenta que la reacción de transesterificación en realidad está constituida por un sistema de tres reacciones en serie (apartado 3.2.2, capítulo 1). Por lo tanto como producto de reacción solamente se obtuvieron ésteres metílicos del ácido ricinoleico y glicerol. Esta suposición fue hecha previamente por otros autores, tras haber comprobado en el laboratorio que el porcentaje de mono– y diglicéridos era muy bajo a conversiones elevadas [7]. La temperatura en ambos reactores fue de 45 °C, la utilizada en la experimentación previa.

La corriente de salida del primer reactor estaba compuesta por dos fases que en la simulación se separaron en el decantador (V–100), pero para la estimación económica se utilizó una centrífuga de platos [16, 17], debido a la baja velocidad de decantación de la fase rica en glicerina que según cálculos preliminares necesitaría casi 12 h [18]. Como se observa en la tabla 6.1, la fase rica en biodiésel con 5.7 % de MeOH y aproximadamente 0.4 % de KOH pasaría al segundo reactor, añadiéndose también las cantidades correspondientes de MeOH y KOH frescos necesarias para la segunda reacción. Después de esta reacción la mezcla obtenida constituyó un líquido de una sola fase, por lo que se pasó directamente a la recuperación del metanol presente. Para ello se utilizaron dos destiladores a vacío colocados en serie (V–101 y V–102) que trabajaron a la misma presión, 50 kPa, y diferente temperatura 150 °C el primero y 50 °C el segundo. De esta manera se recuperó la corriente de metanol con una pureza de 99.9 %.

Las dos corrientes líquidas procedentes de los separadores (corrientes 10 y 13) se condujeron a una torre de lavado (T–100) con agua caliente (40 °C). Se trata de una columna de 4 etapas teóricas a presión atmosférica [7, 9]. El agua generada (corriente 16) deberá someterse a

tratamiento antes de su vertido. Finalmente el biodiésel se secó mediante destilación a vacío de forma que se cumpliesen las especificaciones de la norma EN 14214:2013 V2 de un contenido en agua y metanol menor de 0.05 % y 0.20 %, respectivamente. La cantidad de biodiésel obtenida en la corriente 18 fue de 6016 $kg \cdot h^{-1}$ que se corresponde con un rendimiento respecto al aceite alimentado de 96.3 %.

Por otro lado, en la fase rica en glicerina se simuló la neutralización del catalizador con H_3PO_4 mediante la herramienta "Component Splitter" (X–100) que permite la separación del NaOH del medio sin necesidad de simular una operación real. En un proceso real se requeriría de un reactor para que se produjera la reacción entre H_3PO_4 y KOH y un separador para desechar las sales formadas [9, 17]. En último lugar la corriente de glicerina se sometió a una destilación fraccionada (T–101) para recuperar el metanol que quedaba en dicha corriente. Para su planteamiento se consultó bibliografía [3, 7] y se utilizó la herramienta "Short Cut Distillation" del propio programa. La glicerina restante quedaría con una pureza aproximada de 86.4 % peso (corriente 22) por lo que debería determinarse el uso más adecuado que se le pudiera dar.

2.2. Evaluación de costes

Una vez establecido el proceso de producción, para desarrollar la evaluación de costes fue necesaria una identificación de los equipos principales del proceso con un dimensionamiento de estos. Una vez dimensionados se estimaron los costes de los equipos, para conseguir la estimación del coste total de la planta de producción (CTP). Por último, para la estimación final del precio del biodiésel se sumaron los costes de operación.

El coste de un equipo depende fuertemente de su tamaño o capacidad, por lo que existen ecuaciones que permiten relacionar el coste de dos equipos en función de su capacidad. En este trabajo se aplicó la regla exponencial de economía de escala [1], dada por la expresión:

$$Cs = Cs_0 \left(\frac{S}{S_0} \right)^{\delta} \tag{6.1}$$

donde S_0 y Cs_0 son la capacidad y el coste del equipo conocido, respectivamente; mientras que S y Cs son la capacidad y el coste del equipo cuyo coste no conocemos y δ es un exponente menor que uno, característico de cada tecnología. Se toma un valor de δ = 0.65 para la estimación de tanques, reactores y columnas; y un valor de δ = 0.80 para la estimación de las bombas [19].

Los datos de costes obtenidos no siempre están actualizados, por lo que se suelen utilizar factores de actualización que tienen en cuenta la inflación sufrida en los costes de inversión de plantas químicas. De entre estos factores destaca el índice publicado desde el año 1959 por la revista *Chemical Engineering*, conocido como CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index) que se aplicaría según la ecuación 6.2 [1]:

$$C_{ACT} = C_B \frac{CEPCI_{ACT}}{CEPCI_B} \tag{6.2}$$

donde C_{ACT} y C_B son el coste actual del equipo y el coste en el año que se tomó como base, respectivamente; así como $CEPCI_{ACT}$ y $CEPCI_B$ corresponden a los valores del índice publicado por la revista *Chemical Engineering* actualmente y en el año base, respectivamente.

Aplicando las dos correlaciones descritas con anterioridad, en la tabla 6.2 se recogen los equipos principales del proceso y una estimación de su coste para las dos capacidades de planta a estudiar. Los precios se actualizaron para el año 2013 y, aunque inicialmente los precios de los equipos se obtuvieron en dólares americanos, se convirtieron a euros con un valor medio del cambio para el año 2013 (1 $ = 0.750 €).

Tabla 6.2. *Estimación de costes de los equipos principales (Proceso I)*

Equipo	**Coste estimado año 2013, miles de €**	
	50000 t·año^{-1}	**16000 t·año^{-1}**
Reactor de transesterificación (CRV-100)	102.74	48.99
Reactor de transesterificación (CRV-101)	99.54	47.46
Centrífuga (V-100)	19.74	9.41
Destilador a vacío (V-101)	56.31	26.85
Destilador a vacío (V-102)	33.27	15.87
Destilador a vacío (V-103)	19.58	9.34
Torre de lavado (T-100)	334.28	159.39
Neutralizador y eliminación de catalizador (X-100)	87.13	41.54
Torre de destilación (T-101)	77.46	36.93
Intercambiadores de calor	289.56	138.07
Bombas y válvulas	50.13	23.90
Tanques	1450.00	691.38
Coste total de equipos año 2013, miles de €	**2619.74**	**1249.13**

Como llevaron a cabo otros autores, para una estimación preliminar del proceso, la capacidad de los reactores de transesterificación se determinó considerando el flujo volumétrico que entra al reactor, los 10 min de tiempo de residencia y un factor de llenado de equipo de 0.5 [7, 15]. Conociendo dicha capacidad se estimó su coste en base a trabajos previos [6, 7] y las

ecuaciones 6.1 y 6.2. Para la separación de fases se propuso una centrífuga de discos cuyo coste fue estimado en base al caudal a separar y las ecuaciones mencionadas de escalado y actualización de costes [17]. Los destiladores a vacío se diseñaron en base a los criterios establecidos por Silla [18]. El destilador V–101, será un evaporador vertical con forma cilíndrica, con un volumen total de 4.5 m^3 y una relación longitud/diámetro (L/D) de 3. El destilador V–102 presenta unas características especiales de diseño por tratar una corriente con muy alto porcentaje de vapor, por lo que se establece una relación L/D de 2 y en base a ello el volumen final sería de 0.70 m^3. En cuanto al destilador V–103, lo más adecuado sería la utilización de un separador horizontal con un tiempo de residencia del líquido de 10 min y un nivel de líquido del 50 % en el recipiente. Bajo estas restricciones el volumen final resultó de 2.7 m^3. Para la estimación económica se utilizó el trabajo de Zapata y col. [20] quienes presentaron datos tanto de evaporadores verticales como horizontales.

Para la estimación de coste de la torre de lavado (T–100), no se llevó a cabo dimensionamiento por existir varios tipos de columnas de lavado y no tener información específica de la que mejor se adecuaba a nuestro sistema [21]. Por lo tanto, se consideró el caudal a tratar por la columna en nuestro caso y el caudal procesado en el sistema de referencia, así como el coste estimado en dicho sistema [6, 7]. De igual manera, la neutralización y eliminación del catalizador se estimó en función a los caudales tratados [6, 7]. En cuanto a la columna de destilación para la separación del metanol contenido en la corriente de glicerina (T–101), se aplicaron los criterios de diseño de columnas de rectificación [21, 22] y se estableció que debía diseñarse una columna empacada en lugar de una columna de platos, por las pequeñas dimensiones que esta requería. Para el dimensionamiento y la estimación de costes de la columna empacada se decidió utilizar sillas INTALOX® de 1''. Considerando un 65 % de eficiencia se determinó una columna de 0.30 m de diámetro y 5.2 m de longitud [18, 21, 23]. El coste de la caldera y el condensador se consideró dentro del apartado de intercambiadores de calor.

El coste tanto de intercambiadores de calor como de bombas, válvulas y tanques se estimó en función de la capacidad total de la planta tomándose como modelo el proceso desarrollado por Hervé [15], por ser uno de los que más similitudes tenía con nuestro proceso. De esta manera, la estimación del coste total de los equipos principales resultó en 2619740 € para la planta de 50000 $t \cdot año^{-1}$ de aceite y 1249130 € para la de 16000 $t \cdot año^{-1}$.

Una vez evaluados los costes de los equipos principales se estableció el capital total a invertir para la construcción completa de la planta. Lang [24] desarrolló un método de factores para

determinar la inversión total de un proceso a partir del coste de sus equipos principales. Este método, refinado por Peter y Timmerhaus [25], fue el que utilizamos, y en la tabla 6.3 se recogen tanto los factores para cada partida como la inversión total de la planta que resultó ser de 12496170 € para la planta de 50000 t·año^{-1} y 5958330 € para la de 16000 t·año^{-1}.

Tabla 6.3. *Estimación del coste total de la planta (Proceso I)*

	Factor, %	Coste estimado año 2013, miles de €	
		50000 t·año^{-1}	16000 t·año^{-1}
Coste de los equipos	100	2619.74	1249.13
Instalación	47	1231.28	587.09
Instrumentación y control (instalado)	18	471.55	224.84
Tuberías (instaladas)	66	1729.03	824.42
Sistemas eléctricos (instalados)	11	288.17	137.40
Construcciones (incluyendo servicios)	18	471.55	224.84
Obra civil	10	261.97	124.91
Infraestructura de servicios auxiliares (instalados)	70	1833.82	874.39
Coste directo total, miles de €		**8907.12**	**4247.03**
Ingeniería y supervisión	33	864.51	412.21
Gastos de construcción	41	1074.09	512.14
Coste indirecto total, miles de €		**1938.61**	**924.35**
Tarifa del contratista (sobre 5 % de los costes directos e indirectos)	21	550.14	262.32
Contingencia (sobre 10 % de los costes directos e indirectos)	42	1100.29	524.63
Coste total de la planta (CTP), miles de €		**12496.17**	**5958.33**

Una vez estimado el coste total de la planta, el coste de producción del biodiésel correspondió con la suma de los costes variables y los costes fijos de operación, que se recogen en la tabla 6.4.

Los costes variables son aquellos relacionados con la materia prima, solventes, catalizadores, energía, etc. Además, se tendrá en cuenta el posible beneficio que supondría la comercialización del fosfato de potasio. Actualmente el precio del aceite de ricino depende de su principal productor, India. El precio promedio del aceite de ricino para el año 2009, teniendo en cuenta la producción mundial, fue de 0.23 €·kg^{-1} representando la India un 62 % de la producción [26]. Para julio del año 2014, el precio del aceite establecido por la bolsa de productos básicos y derivados de la India (National Commodity & Derivatives Exchange Ltd., NCDEX) varió entre 0.96 y 1.05 €·kg^{-1} [27]. Como las variaciones de precio son tan pronunciadas se decidió realizar la estimación del coste del biodiésel considerando el precio más bajo de 2009 y el precio más desfavorable de 2014.

Por otro lado, los costes fijos son aquellos en los que se tiene en cuenta tanto el coste de capital como el coste de personal. El primero incluye la depreciación, el mantenimiento, tasas… y se calcula como un porcentaje del coste total de la planta [4]. La mano de obra directa se podría incluir dentro de los costes variables pero en este caso se considerará toda la mano de obra dentro de los costes fijos. Tomándose como base salarios establecidos en convenios para plantas químicas y empleando 400000 € anuales, se contará con 8 operarios de planta, 2 mecánicos, 2 químicos y 2 jefes de planta.

De la estimación del coste de producción de biodiésel se llega a que en el caso de llevarse a cabo una política favorable al cultivo de aceite de ricino y no depender únicamente del mercado indio [26, 28, 29], habría posibilidad de que el biodiésel procedente de esta materia prima presentara un precio competitivo.

Tabla 6.4. *Estimación del coste total de producción de biodiésel (Proceso I) [6, 30-33]*

	Precio unitario, €·kg^{-1}	**Coste estimado, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$**	
		50000 t·año^{-1}	**16000 t·año^{-1}**
Aceite de ricino	0.234 1.05	0.2431 1.091	
Metanol	0.354	0.0441	
KOH	1.40	0.0152	
H_3PO_4	0.30	0.0004	
Agua	0.00127	0.0002	
Coste materias primas		**0.3030 1.1508**	
K_3PO_4	0.48	0.0013	
Beneficio venta de subproductos		**0.0013**	
Tratamiento de residuos líquidos	**0.16**	**0.0325**	
Corrientes energéticas	0.018	0.0108	
Electricidad	0.118	0.0221	
Coste energía		**0.0329**	
Costes variables, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.3672 1.2149**	
Depreciación	0.10·CTP	0.0260	0.0387
Reparaciones	0.10·CTP	0.0078	0.0116
Tasas	0.10·CTP	0.0078	0.0116
Personal	400000 €·año^{-1}	0.0083	0.0260
Costes fijos, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.0499**	**0.0879**
Coste total de producción, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.4170 1.2648**	**0.4550 1.3028**
Coste total de producción, €·L$^{-1}_{biodiesel}$		**0.3837 1.1636**	**0.4186 1.1986**

3. OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS DE METANOL

3.1. Simulación del proceso

Además del proceso en dos etapas, se ha estudiado el proceso en condiciones subcríticas de metanol. El contenido de ésteres más elevado que se alcanzó fue de 94.7 %, con 8.7 mmol·L^{-1} de CH_3OK, una relación molar MeOH:aceite de 24:1, 220 ºC y 4 h de reacción. Bajo estas condiciones la presión que se alcanzaría en el interior del reactor sería cercana a 40 bar (figura 4.12b, capítulo 4). En este caso el contenido en ésteres del biodiésel no cumpliría con el límite establecido en la norma EN 14214:2013 V2, de 96.5 %; aunque teniendo en cuenta lo cercano que se encuentra se podría pensar en añadir una etapa de destilación del biodiésel, que llevaría elevado coste, pero se obtendría un biodiésel con la pureza deseada.

Por otro lado, existe la posibilidad de reducir el tiempo y la temperatura de reacción, y con ello la presión que debe resistir el reactor y sus dimensiones. En estas condiciones se alcanzaría un contenido en ésteres algo menor. Según el experimento 12 (tabla 4.4, capítulo 4), utilizando 8.7 mmol·L^{-1} de CH_3OK, una relación molar MeOH:aceite de 24:1, 150 ºC y 1 h de reacción, se conseguiría un biodiésel con 91.9 % de contenido en ésteres. En este caso se establecería una segunda etapa de transesterificación a presión atmosférica para alcanzarse la pureza deseada en la corriente de salida.

De las dos opciones planteadas, se llevó a cabo el estudio de la segunda, puesto que se comprobó que solo el coste de fabricación del reactor para la primera opción, teniendo en cuenta que el tiempo de residencia era de 4 h y necesita resistir mayor presión, se aproximaría al coste total de los equipos principales para la segunda propuesta.

En la figura 6.2 se representa el diagrama de flujo del proceso, para cuya simulación se utilizaron los mismos componentes y el mismo paquete termodinámico que en el caso de calefacción convencional. Se consideró KOH para las dos etapas, porque en la experimentación previa no se había observado gran diferencia en los resultados respecto a CH_3OK. Las condiciones del segundo reactor fueron 0.01 mol·L^{-1} de KOH, relación molar MeOH:aceite de 3:1, 45 ºC y 10 min de reacción, las condiciones utilizadas en el proceso anterior. De este modo, en el primer reactor se alcanzaba una conversión de 91.9 % y en el segundo 77.5 % de los triglicéridos restantes. Como paso intermedio se separaba el metanol no reaccionado y la glicerina. Y el tratamiento que se le hizo a la corriente de glicerina así como a la corriente de salida del segundo reactor fue el mismo que en el proceso I.

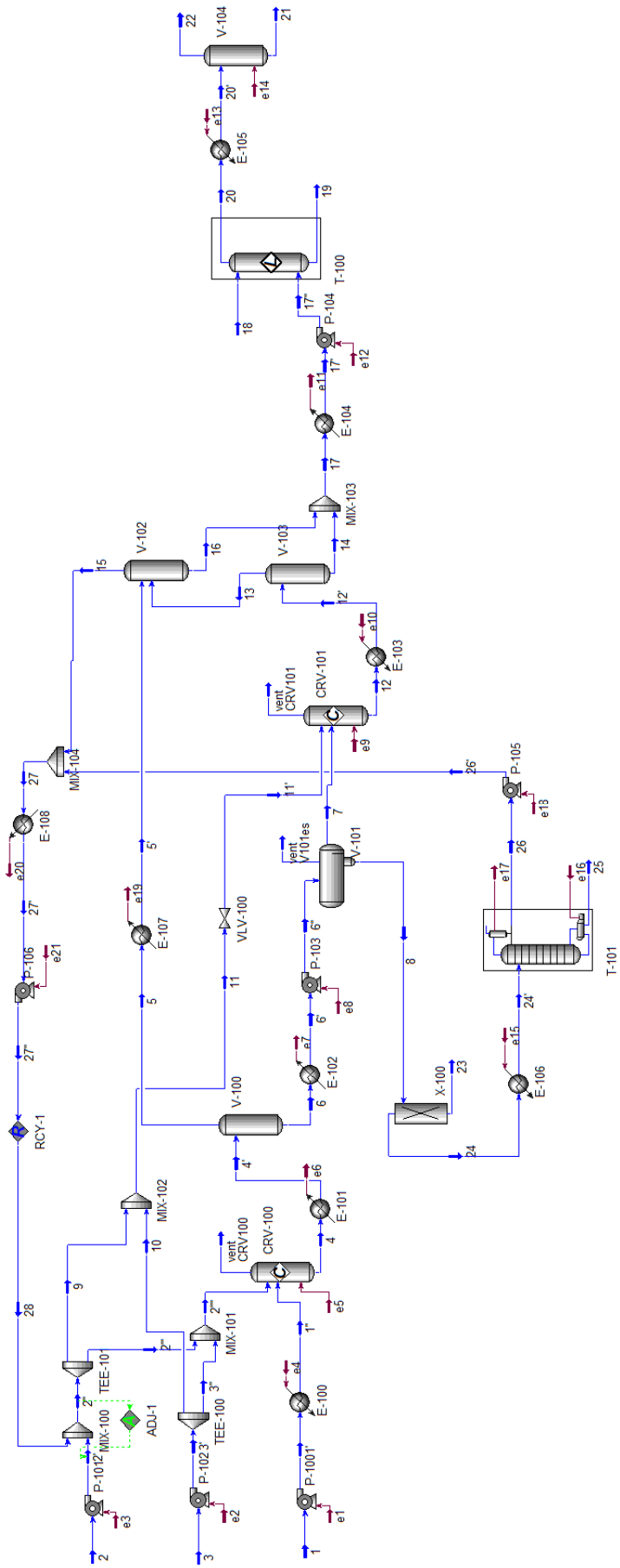


Figura 6.2. Diagrama de flujo del proceso de obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino mediante condiciones subcríticas de metanol (Proceso II)

3.2. Evaluación de costes

La estimación de costes de los equipos se llevó a cabo como en el proceso anterior, utilizando la ecuación 6.1 para adaptar el coste según la capacidad del equipo y los índices CEPCI (ecuación 6.2) para su actualización al año 2013. El coste de cada uno de los equipos se muestra en la tabla 6.5.

El primero de los reactores se dimensionó utilizando las ecuaciones de diseño de recipientes con un tiempo de residencia de 1 h y un factor de llenado de 0.5 [15, 34]. Para estimar su valor se tuvieron en cuenta las ecuaciones de coste de Guthrie y sus factores para recipientes de presión [35], además del coste base de un reactor para la obtención de biodiésel [6, 7]. Teniendo en cuenta todo lo anterior, el coste estimado del reactor a presión ascendió a 1303470 €.

El segundo reactor trabaja prácticamente con el mismo volumen de reactivos y en las mismas condiciones que en el proceso I, por lo tanto, su coste fue prácticamente el mismo (tablas 6.2 y 6.5). Para la estimación del coste del destilador a vacío V–100 y la centrífuga representada por el equipo V–101, se utilizaron las mismas especificaciones que para V–101 y V–100 del proceso I, respectivamente. Así mismo, las especificaciones de V–102 y V–103 del proceso II fueron similares a las de V–101 y V–102 del proceso I, respectivamente. La columna de lavado con agua en este caso es algo mayor por el mayor volumen a tratar. Y, por último, el destilador a vacío para el secado del biodiésel, la unidad de neutralización de catalizador de la corriente de glicerina y la columna de destilación para la glicerina tendrían el mismo tamaño y coste para ambos procesos.

En la tabla 6.5 también se recoge el coste total de la planta que, como en el apartado anterior, se utilizó el método de factores tomando como base el coste total de los equipos principales [25]. Los factores considerados fueron los mostrados en la tabla 6.3 y el global de la inversión alcanzó un valor de 21112130 € para la planta de 50000 $t \cdot año^{-1}$ y 10066530 € para la de 16000 $t \cdot año^{-1}$. Estos valores representaron casi un 70 % más del CTP para el proceso I.

Conocido el coste total de la planta se estimó el coste de producción del biodiésel, englobando los costes variables y costes fijos, recogidos en la tabla 6.6. En este caso también se contemplaron los dos precios del aceite de ricino.

Tabla 6.5. *Estimación de costes de los equipos principales (Proceso II)*

Equipo	Coste estimado año 2013, miles de €	
	50000 t·año^{-1}	**16000 t·año^{-1}**
Reactor de transesterificación (CRV-100)	1303.47	621.51
Reactor de transesterificación (CRV-101)	99.77	47.57
Centrífuga (V-101)	20.05	9.56
Destilador a vacío (V-100)	219.62	104.72
Destilador a vacío (V-102)	33.27	20.87
Destilador a vacío (V-103)	43.77	15.87
Destilador a vacío (V-104)	19.58	9.34
Torre de lavado (T-100)	339.56	161.91
Neutralizador y eliminación de catalizador (X-100)	87.13	41.54
Torre de destilación (T-101)	77.46	36.93
Intercambiadores de calor	535.33	255.25
Bombas y válvulas	54.66	26.06
Tanques	1592.35	759.25
Coste total de equipos año 2013, miles de €	**4426.02**	**2110.38**
Coste total de la planta (CTP), miles de €	**21112.13**	**10066.53**

Tabla 6.6. *Estimación del coste total de producción de biodiésel (Proceso II) [6, 30-33]*

	Precio unitario, €·kg^{-1}	Coste estimado, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$	
		50000 t·año^{-1}	**16000 t·año^{-1}**
Aceite de ricino	0.234 1.05	0.2441 1.095	
Metanol	0.354	0.0719	
KOH	1.40	0.0056	
H_3PO_4	0.30	0.0001	
Agua	0.00127	0.0002	
Coste materias primas		**0.3220 1.1733**	
K_3PO_4	0.48	0.0004	
Beneficio venta de subproductos		**0.0004**	
Tratamiento de residuos líquidos	**0.16**	**0.0222**	
Corrientes energéticas	0.018	0.0109	
Electricidad	0.118	0.0299	
Coste energía		**0.0407**	
Costes variables, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.3845 1.2358**	
Depreciación	0.10·CTP	0.0440	0.0656
Reparaciones	0.10·CTP	0.0132	0.0197
Tasas	0.10·CTP	0.0132	0.0197
Personal	400000 €·año^{-1}	0.0083	0.0261
Costes fijos, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.0788**	**0.1311**
Coste total de producción, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.4633 1.3146**	**0.5207 1.3845**
Coste total de producción, €·L$^{-1}_{biodiesel}$		**0.4263 1.2094**	**0.4790 1.2737**

Comparando los valores recogidos en la tabla 6.6 con los del proceso I (tabla 6.4), se observa como el proceso en condiciones subcríticas conlleva un coste derivado del metanol 63 % mayor al proceso anterior. A pesar de que el coste derivado del hidróxido potásico fue 63 % menor en el proceso II y el del ácido fosfórico 75 % veces menor, el coste de materias primas para el proceso II resultó algo mayor. Teniendo en cuenta que también se consumió más energía y el coste total de la planta fue mayor, el precio final del biodiésel fue de 11 a 14 % mayor para el proceso en condiciones subcríticas cuando se consideraba el coste menor del aceite de ricino y de 3.9 a 6.3 % mayor cuando se consideraba el coste más elevado.

4. OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE GRASAS ANIMALES MEDIANTE ESTERIFICACIÓN ÁCIDA SEGUIDA DE TRANSESTERIFICACIÓN BÁSICA

4.1. Simulación del proceso

En el capítulo 3 de la presente tesis doctoral se estudió la obtención de biodiésel a partir de grasas animales. De todos los procesos, con el que se consiguió un biodiésel con un contenido en ésteres mayor al límite establecido en la norma UNE EN 14214:2013 V2 fue el llevado a cabo en dos etapas (apartado 4, capítulo 3). El proceso en condiciones subcríticas también dio lugar a altos contenidos de ésteres metílicos; sin embargo, se ha decidido no hacer su estimación económica para las grasas bajo estas condiciones porque el coste del biodiésel de aceite de ricino resultó más elevado para este caso.

En primer lugar se procedía a la esterificación con catalizador ácido de los ácidos grasos libres presentes en la materia prima y, a continuación, se procedía a la transesterificación con catalizador básico de las grasas esterificadas. Las condiciones más favorables de la esterificación fueron 0.035 $mol \cdot L^{-1}$ de H_2SO_4, una relación molar MeOH:grasas de 6:1, 65 °C y 2 h de reacción. Por su parte, las condiciones utilizadas en la reacción de esterificación fueron: 0.06 $mol \cdot L^{-1}$ de KOH, una relación molar MeOH:grasas esterificadas de 6:1, 65 °C y 1 h de reacción (exp. 3, tabla 3.5, capítulo 3). El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 6.3.

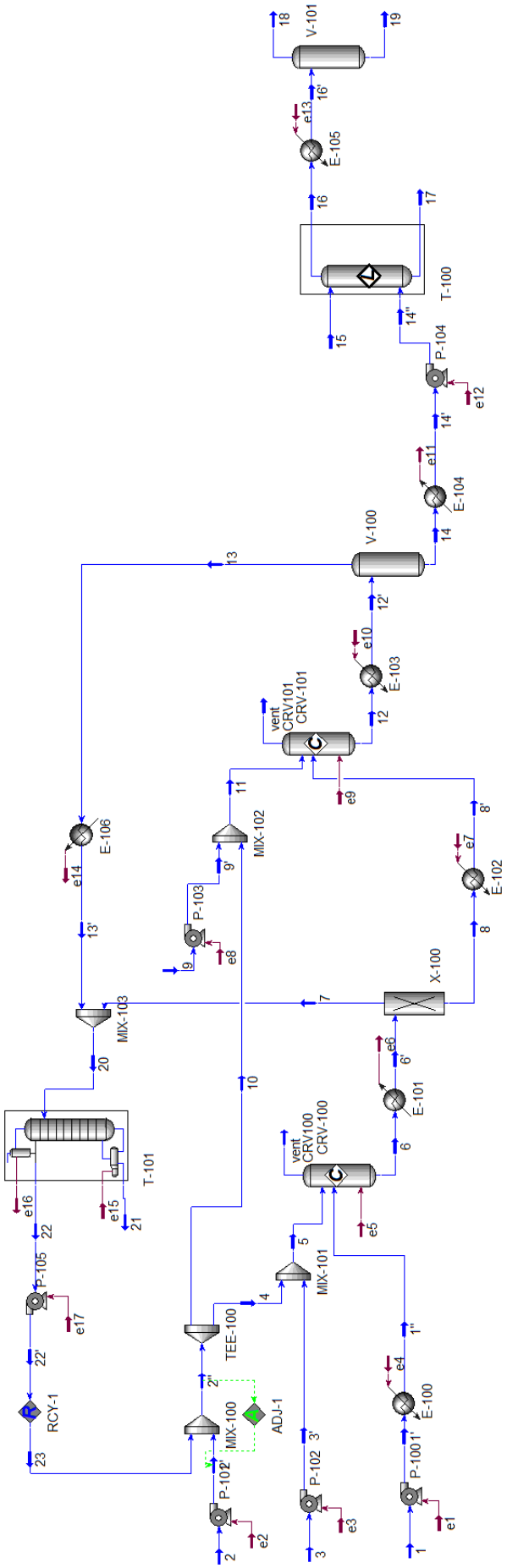


Figura 6.3. *Diagrama de flujo del proceso de obtención de biodiésel a partir de grasas animales mediante esterificación ácida seguida de transesterificación básica (Proceso III)*

Como en los casos anteriores se llevó a cabo la simulación del proceso. Se utilizó el triglicérido del ácido oleico (trioleína) y el propio ácido oleico para la simulación de las grasas animales. El primero tuvo que añadirse a la base de datos del programa como un componente hipotético mediante la introducción de algunas de sus propiedades y su estructura UNIFAC [11]. Por su parte el biodiésel quedó representado por el oleato de metilo. Solo se consideraron la reacción de esterificación de ácidos grasos libres y la global de transesterificación de triglicéridos, sin tener en cuenta la posible formación de jabones, pues experimentalmente se había observado que no tenía gran importancia en el proceso. Por último, el paquete termodinámico elegido fue el mismo que en los dos casos anteriores, "Extended NRTL".

Según el diagrama mostrado, las grasas se incorporarían al sistema por la corriente 1, el metanol fresco por la 2 y el ácido sulfúrico por la corriente 3. Se incorporan al proceso dos corrientes de recirculación, la primera procedente de la separación del alcohol no reaccionado durante la esterificación y la segunda procedente del alcohol no reaccionado durante la transesterificación. En total se consigue recuperar 86.5 % del alcohol no reaccionado.

En el primero de los reactores (CRV–100) se consideró una conversión de ácidos grasos libres de 90.1 % para que a la salida el índice de acidez quedara en ~2 $mg_{KOH}\cdot g^{-1}$ (exp. 3, tabla 3.5). Por otro lado en el reactor CRV–101, la conversión de triglicéridos a ésteres metílicos fue de 97.0 %. En ambos casos la temperatura de reacción fue de 65 °C.

Tras la reacción de esterificación se separarían las dos fases obtenidas mediante centrifugación, aunque en la simulación se ha optado por un "Component Splitter" (X–100) como utilizaron otros autores previamente [36]. La fase rica en metanol se lleva a una columna de destilación (T–101) para su purificación y recirculación; mientras que la fase rica en triglicéridos se pasa al reactor de transesterificación. A dicho reactor se alimenta una corriente de metanol y catalizador básico (corriente 11); y tras la reacción, se recupera por destilación a vacío el metanol que se añadió en exceso (V–100). Este equipo trabajaría a 70 °C y 50 kPa y el vapor obtenido se llevaría, junto con la corriente 7 a la columna de destilación. Para la determinación del número de etapas teóricas de la columna y sus condiciones de trabajo se utilizó la herramienta "Short Cut Distillation" del propio programa y se consultó bibliografía [3, 7, 36], llegando a la propuesta de una columna de 10 etapas con una relación de reflujo igual a 1.5 y unas presiones de trabajo de 20 y 30 kPa en condensador y caldera, respectivamente.

Como en los procesos anteriores, la fase rica en biodiésel se lava en la torre de 4 etapas (T–100), que trabaja a presión atmosférica y con agua caliente (40 °C) [7, 9]. El agua generada

(corriente 17) deberá someterse a tratamiento antes de su vertido y el biodiésel lavado, se seca por destilación a vacío cumpliéndose las especificaciones de contenido de metanol y agua (norma UNE EN 14214:2013 V2). En todo el proceso se obtuvieron 6306 $kg \cdot h^{-1}$ de biodiésel (corriente 19).

4.2. Evaluación de costes

Para este proceso, igual que para los dos anteriores se estimó el coste de producción de biodiésel. En primer lugar, se llevó a cabo la estimación de costes de los equipos principales, utilizando la ecuación 6.1 para adaptar el coste a la capacidad del equipo y los índices CEPCI (ecuación 6.2) para actualizar los costes al año 2013. Los resultados se muestran en la tabla 6.7. Y, seguidamente, se estimó el coste total de la planta.

Tabla 6.7. *Estimación de costes de los equipos principales (Proceso III)*

Equipo	Coste estimado año 2013, miles de €	
	50000 $t \cdot año^{-1}$	16000 $t \cdot año^{-1}$
Reactor de esterificación (CRV-100)	710.07	338.57
Reactor de transesterificación (CRV-101)	385.05	183.60
Centrífuga (X-100)	19.93	9.50
Destilador a vacío (V-100)	54.55	26.01
Destilador a vacío (V-101)	19.70	9.39
Torre de lavado (T-100)	525.75	250.69
Torre de destilación (T-101)	375.67	179.13
Intercambiadores de calor	282.68	134.79
Bombas y válvulas	47.14	18.95
Tanques	1597.30	761.61
Coste total de equipos año 2013, miles de €	**4017.85**	**1912.23**
Coste total de la planta (CTP), miles de €	**19165.14**	**9121.33**

La capacidad de los reactores de esterificación y transesterificación se determinaron del mismo modo que en los procesos anteriores para los reactores de transesterificación. Se utilizaron como coste base, respectivamente, el coste de un reactor de esterificación ácida y el de uno de transesterificación básica de aceites de fritura de un diseño previo [6, 7]. Para el dimensionamiento y la estimación de costes de la centrífuga y la torre de lavado se utilizaron las mismas especificaciones que para el proceso I, teniéndose en cuenta los caudales a tratar. También, los destiladores de vacío V-100 y V-101 se estimaron de manera similar a los destiladores V-102 y V-103 del proceso I, respectivamente. Y para la estimación del coste de intercambiadores, bombas, válvulas y tanques se tomó como base el mismo trabajo que en el

proceso I pues también presentaban una etapa previa de esterificación ácida que para el proceso I no se había tenido en cuenta [15].

Una vez que se tuvo el coste de los equipos principales, se utilizó, nuevamente, el método de factores, para el cual se consideraron los factores mostrados en la tabla 6.3 para el proceso I [25]. De este modo se llegó a que el global de la inversión de la planta en las nuevas condiciones ascendería a 19165140 € para la planta de 50000 t·año^{-1} y 9121330 € para la de 16000 t·año^{-1}.

Con el objetivo de conseguir el coste de producción del biodiésel se estimaron los costes variables y los costes fijos del proceso. El precio de las grasas fue un precio medio suministrado por una empresa de tratamiento de grasas para el año 2014. En este caso no se considera el beneficio de la venta de K_3PO_4 porque no se produce una corriente de glicerina con carácter básico, sino que el agua de lavado arrastraría la glicerina formada y el catalizador. La estimación del precio del biodiésel producido a partir de grasas animales se muestra en la tabla 6.8.

El bajo coste de las grasas animales permitió que, aun cuando el coste de la planta de producción fue más elevado que para el proceso I a partir de aceite de ricino, el precio final estimado para el biodiésel fuera similar.

Tabla 6.8. *Estimación del coste total de producción de biodiésel (Proceso III) [6, 30-33, 37]*

	Precio unitario, €·kg^{-1}	**Coste estimado, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$**	
		50000 t·año^{-1}	**16000 t·año^{-1}**
Grasas animales	0.225	0.2230	
Metanol	0.354	0.0575	
H_2SO_4	0.07	0.0003	
KOH	1.40	0.0072	
Agua	0.00127	0.0002	
Coste materias primas		**0.2882**	
Tratamiento de residuos líquidos	**0.16**	**0.0494**	
Corrientes energéticas	0.018	0.0130	
Electricidad	0.118	0.0243	
Coste energía		**0.0373**	
Costes variables, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.3749**	
Depreciación	0.10·CTP	0.0380	0.0565
Reparaciones	0.10·CTP	0.0114	0.0169
Tasas	0.10·CTP	0.0114	0.0169
Personal	400000 €·año^{-1}	0.0079	0.0248
Costes fijos, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.0687**	**0.1152**
Coste total de producción, €·kg$^{-1}_{biodiesel}$		**0.4436**	**0.4901**
Coste total de producción, €·L$^{-1}_{biodiesel}$		**0.3873**	**0.4278**

5. COMPARACIÓN DEL COSTE DEL BIODIÉSEL PARA LOS DIFERENTES PROCESOS

A lo largo de los apartados anteriores se ha ido haciendo una ligera comparación entre los diferentes resultados obtenidos. En este momento, con la ayuda de las figuras 6.4 y 6.5, se comparan más detalladamente los resultados obtenidos para cada proceso y para las dos capacidades de planta analizadas.

En la figura 6.4 se muestra la contribución del coste del aceite, de otras materias primas, del tratamiento de aguas, de la energía y de los costes fijos para los diferentes procesos, considerando la capacidad de planta de 50000 t·año^{-1}. En todos los casos el aceite o grasa supone el principal gasto, desde un 84.6 % del total cuando se considera el precio más elevado del aceite de ricino y el proceso I; hasta 50.3 % para las grasas animales. La segunda contribución más importante fue el coste fijo para los procesos II y III, mientras que el resto de materias primas supusieron un mayor porcentaje para el proceso I.

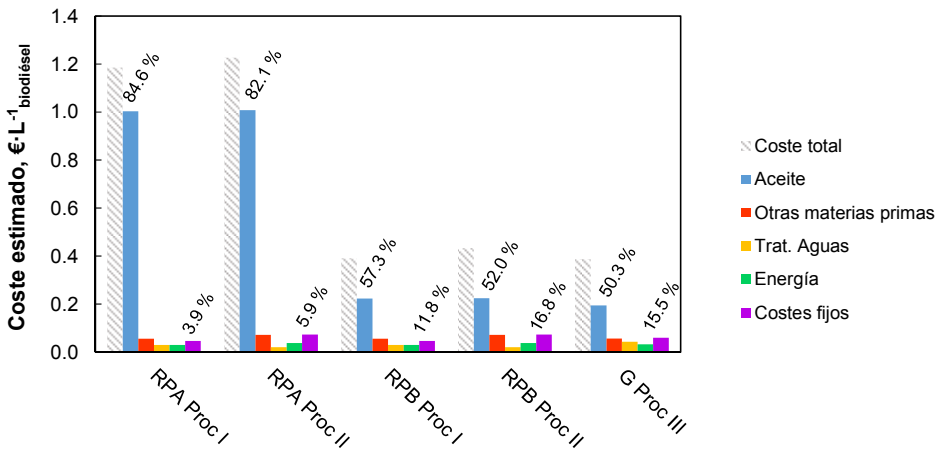


Figura 6.4. *Contribución de costes variables y fijos en el coste del biodiésel para los diferentes procesos considerando una planta de 50000 t·año^{-1} (RPA Proc I: aceite de ricino precio alto, proceso I; RPA Proc II: aceite de ricino precio alto, proceso II; RPB Proc I: aceite de ricino precio bajo, proceso I; RPB Proc II: aceite de ricino precio bajo, proceso II; G Proc III: grasas animales, proceso III)*

Cuando se analizan los resultados de la planta de 16000 t·año^{-1} de aceite o grasa se encuentran resultados similares a los anteriores. Los costes fijos suponen porcentajes mayores del coste total, pero el gasto en aceite o grasas representa la contribución principal en todos los casos. La utilización de esta planta de menor capacidad respecto a la anterior analizada supondría un coste del biodiésel final sobre un 10 % más elevado para las grasas animales y el aceite de ricino a precio bajo, y alrededor de un 3–4 % más cuando el aceite de ricino se vende a su precio más elevado.

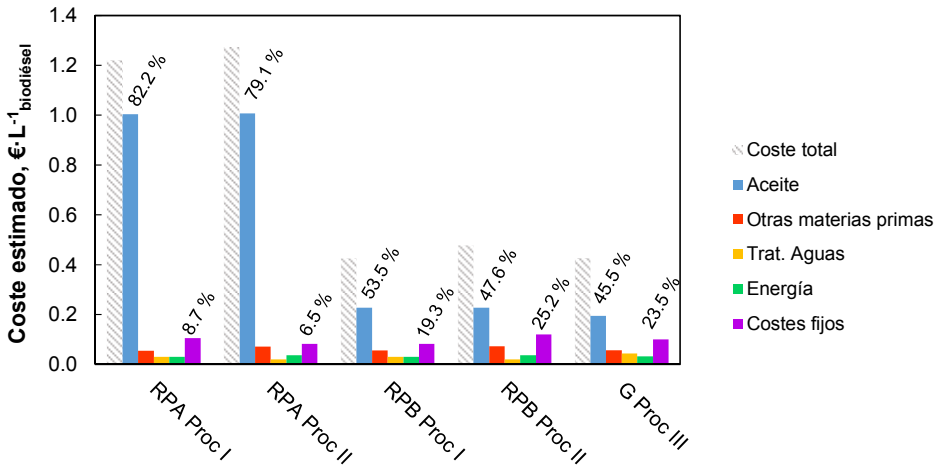


Figura 6.5. *Contribución de costes variables y fijos en el coste del biodiésel para los diferentes procesos considerando una planta de 16000 t·año^{-1} (RPA Proc I: aceite de ricino precio alto, proceso I; RPA Proc II: aceite de ricino precio alto, proceso II; RPB Proc I: aceite de ricino precio bajo, proceso I; RPB Proc II: aceite de ricino precio bajo, proceso II; G Proc III: grasas animales, proceso III)*

Actualmente, el precio del petróleo desde mediados de 2014 hasta principios de 2015 está experimentando una caída extremadamente pronunciada debido a la agresiva política de precios que están llevando los países de la Organización de Países Exportadores de Petróleo. El precio del diésel en España, de alcanzar 1.34 €·L^{-1} en julio de 2014 pasó a 1.06 €·L^{-1} en enero de 2015. Libre de impuestos tendría un precio de 0.542 €·L^{-1} (enero 2015) [38]. Por lo tanto, desarrollando un modelo adecuado en el cultivo, producción y comercialización del aceite de ricino o utilizando grasas animales, se podrían conseguir precios competitivos para el biodiésel. Sin considerar los casos en los que el aceite de ricino presenta el precio más elevado, el coste total estimado para el biodiésel no superó 0.48 €·L^{-1}. Hay que tener siempre en cuenta que se ha llevado a cabo un análisis económico preliminar que debe profundizarse para obtener un valor más cercano al real, pero que resulta muy útil para la comparación de diferentes procesos como se ha utilizado para este caso.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Jiménez-Gutiérrez, A. 2003 "Diseño de procesoso en ingeniería química" Editorial Reverté S.A., Barcelona.

[2] You, Y.-D., Shie, J.-L., Chang, C.-Y., Huang, S.-H., Pai, C.-Y., Yu, Y.-H., Chang, C.H. 2008 "Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil†" *Energy & Fuels*, 22, 182-189.

[3] West, A.H., Posarac, D., Ellis, N. 2008 "Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant" *Bioresource Technology*, 99, 6587-6601.

[4] Sakai, T., Kawashima, A., Koshikawa, T. 2009 "Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts" *Bioresource Technology*, 100, 3268-3276.

[5] Jegannathan, K.R., Eng-Seng, C., Ravindra, P. 2011 "Economic assessment of biodiesel production: Comparison of alkali and biocatalyst processes" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 745-751.

[6] Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. 2003 "Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis" *Bioresource Technology*, 90, 229-240.

[7] Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. 2003 "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment" *Bioresource Technology*, 89, 1-16.

[8] http://www.anagrasa.org Asociación Nacional de Industrias Transformadoras de Grasas y Subproductos Animales. Fecha de consulta: enero 2015.

[9] Santori, G., Di Nicola, G., Moglie, M., Polonara, F. 2012 "A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining" *Applied Energy*, 92, 109-132.

[10] Santana, G.C.S., Martins, P.F., de Lima da Silva, N., Batistella, C.B., Maciel Filho, R., Wolf Maciel, M.R. 2010 "Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil" *Chemical Engineering Research and Design*, In Press, Corrected Proof,

[11] Sales-Cruz, M., Aca-Aca, G., Sánchez-Daza, O., López-Arenas, T. 2010 "Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols and methyl esters by group contribution methods" 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE20.

[12] França, B.B., Pinto, F.M., Pessoa, F.L.P., Uller, A.M.C. 2008 "Liquid-Liquid Equilibria for Castor Oil Biodiesel + Glycerol + Alcohol" *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, 2359-2364.

[13] Machado, A.B., Ardila, Y.C., de Oliveira, L.H., Aznar, M.n., Wolf Maciel, M.R. 2011 "Liquid−Liquid Equilibrium Study in Ternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol and Quaternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol + NaOH Systems at (298.2 and 333.2) K" *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 2196-2201.

[14] Coronado, C.R., Tuna, C.E., Zanzi, R., Vane, L.F., Silveira, J.L. 2014 "Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. Part II: Manufacture exergetic cost and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a Brazilian case study" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 565-572.

[15] Hervé, J. 2007 "Diseño conceptual de una planta de biodiesel" Trabajo de grado. Universidad de Chile.

[16] Geankoplis, C.J. 1998 "Procesos de transporte y operaciones unitarias" 3ª Edición. Ed. CECSA, México.

[17] Mejía, H.A., Rocha, Z. 2006 "Producción de biodiésel" Proyecto terminal. Universidad Autónoma Metropolitana.

[18] Silla, H. 2003 "Chemical process engineering. Design and economics" Ed. Marcel Dekker, Inc., New York.

[19] Institution Chemical Engineering 1985 "A new guide to capital cost estimating" Ed. I Chem E Services, Rugby, Warkwicksire, England.

[20] Zapata, C.D., Martínez, I.D., Arenas, E., Henao, C.A. 2007 "Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 2. Evalación económica" *Dyna*, 74, 83-96.

[21] Treybal, R.E. 1988 "Operaciones de transferencia de masa" 2ª Edición. Ed. McGraw Hill.

[22] Palacios, L.A., Tapias, H., Saldarriaga, C. 2005 "Métodos y algoritmos de diseño en ingeniería química" Editorial Universidad de Antioquía, Medellín, Colombia.

[23] Loh, H.P., Lyons, J., 2002 "Process equipment cost estimation. Final Report" DOE/NETL-2002/1169.

[24] Lang, H.J. 1948 "Simplified approach to preliminary cost estimates" *Chemical Engineering*, 76, 114.

[25] Peters, M.S., Timmerhaus, K.D. 1991 "Plant design and economics for chemical engineers" 4th edition. Ed. McGraw Hill, New York.

[26] Ferrari, F., Macini, N., Ludwig, R. 2014 "Análisis de la cadena de ricino para la producción de biodiésel" *Revista de Ciencia y Tecnología*, 16, 53-57.

[27] http://castoroil.in Castor Oil Industry Reference & Resources. Fecha de consulta: septiembre 2014.

[28] http://www.bnamericas.com BNB destina US$24mn a producción de aceite de ricino. Lunes 05 de febrero, 2007. Fecha de consulta: septiembre 2014.

[29] Rodríguez, D.E., Duque, J.S. 2010 "Plan de negocios para el cultivo de higuerilla, estudio de caso municio de Balboa (Risaralda)" Trabajo de grado. Universidad Tecnológica de Pererira.

[30] Martínez, G. 2012 "Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. Nuevos métodos de síntesis. Catálisis heterogénea. Radiación microondas" Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

[31] http://www.methanex.com, Methanex Methanol Price Sheet. December 31, 2014.

[32] Boletín oficial de la provincia "Aprobación de modificación de la Ordenanza fiscal reguladora de la tasa por la prestación del servicio provincial de abastecimiento domiciliario de agua potable" Boletín número 185, 26 de septiembre de 2012.

[33] http://ec.europa.eu/eurostat/ Código de datos: ten00117. Fecha de consulta: enero 2015.

[34] Viguri, J.R., 2011 "Chemical process design. Subject 7. Equipment sizing and costing" Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.

[35] Guthrie, K.M. 1969 "Data and techniques for preliminary cost estimating" *Chemical Engineering*, 76, 114-142.

[36] Lee, S., Posarac, D., Ellis, N. 2011 "Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol" *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 2626-2642.

[37] Argus FMB Sulphuric Acid, 2014 Published by Argus Media Ltd. ISSN: 2051-4395 http://www.argusmedia.com.

[38] https://ec.europa.eu/energy/en/staitstics/weekly-oil-bulletin Weekly Oil Bulletin, Energy, Eurpean Commission. Fecha de consulta: febrero 2015.

Capítulo 7

Reformado de glicerina con vapor de agua

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Reformado de glicerina con vapor de agua

Como quedó expuesto en el capítulo 1, en el proceso de reformado con vapor de agua (SMR) se hace reaccionar un sustrato ($C_nH_mO_p$) con vapor de agua, para producir un gas rico en H_2, CO_2 y CO. Este proceso es altamente endotérmico y se puede representar por la siguiente reacción [1, 2]:

$$\text{Sustrato } (C_nH_mO_p) + H_2O \rightleftharpoons CO_x + H_2 \qquad \Delta H > 0 \qquad (1.2)$$

Cuando el sustrato utilizado es glicerina [3, 4], como es nuestro caso, la reacción global toma la forma mostrada en la ecuación 7.1, y no es más que la combinación de la descomposición de la glicerina (ecuación 7.2) y la reacción agua–gas, más conocida con su término en inglés, reacción Water–Gas Shift (WGS).

Reformado de la glicerina con vapor de agua:

$$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 7H_2 + 3CO_2 \qquad \Delta H_{298K} = 127.6\ kJ{\cdot}mol^{-1} \qquad (7.1)$$

Descomposición de la glicerina:

$$C_3H_8O_3 \rightleftharpoons 4H_2 + 3CO \qquad \Delta H_{298K} = 251.2\ kJ{\cdot}mol^{-1} \qquad (7.2)$$

Reacción Water–Gas Shift:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_{298K} = -41.2\ kJ{\cdot}mol^{-1} \qquad (7.3)$$

Además de las reacciones principales, durante el reformado de la glicerina se producen una serie de reacciones secundarias como son las reacciones de metanación a partir de CO y CO_2, que a su vez son reacciones de reformado con vapor de metano. Adicionalmente, se puede producir la reacción de reformado de metano con CO_2:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_{298K} = -206.1\ kJ{\cdot}mol^{-1} \qquad (7.4)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H_{298K} = -164.9\ kJ{\cdot}mol^{-1} \qquad (7.5)$$

$$CO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO \qquad \Delta H_{298K} = 247.3\ kJ{\cdot}mol^{-1} \qquad (7.6)$$

Por último, se pueden producir las reacciones de formación de coque en función de las condiciones de operación:

$$CO + H_2 \rightleftharpoons C(s) + H_2O \quad \Delta H_{298K} = -131.3\ kJ{\cdot}mol^{-1} \quad (7.7)$$

$$CH_4 \rightleftharpoons C(s) + 2H_2 \quad \Delta H_{298K} = 74.9\ kJ{\cdot}mol^{-1} \quad (7.8)$$

$$2CO \rightleftharpoons C(s) + CO_2 \quad \Delta H_{298K} = -172.4\ kJ{\cdot}mol^{-1} \quad (7.9)$$

El SMR de la glicerina, de forma general, se ha estudiado mediante procesos continuos en los que el reactor se encuentra dentro de un horno, se alimenta una mezcla glicerina/agua mediante bomba, manteniendo el sistema, generalmente, a presión atmosférica, y se inyecta un gas inerte como gas de arrastre, como puede ser N_2. Cabe la posibilidad de llevar a cabo la reacción en presencia o no de catalizador pero siempre se suele utilizar un material de relleno, que ayude a una distribución uniforme de los reactivos y mayor uniformidad en la transferencia de calor [5].

Los reactores utilizados en los diferentes trabajos publicados sobre el reformado de la glicerina con vapor de agua presentan diámetros internos del orden de 0.8 a 1.9 cm [6-12]. Chen y col. [13] consideraron su instalación de escala planta piloto cuando las dimensiones de su reactor eran de 4.1 cm de diámetro interno y 110 cm de longitud. En la presente tesis doctoral el trabajo experimental se ha desarrollado en un sistema de dos reactores en serie de 5.2 cm de diámetro interno y con un total de 66 cm de longitud, por lo tanto se puede considerar un paso adelante en el escalado de instalaciones respecto a lo utilizado habitualmente en el laboratorio para este tipo de trabajos. Por esta razón el primer estudio que se realizó fue utilizando únicamente material de relleno, sin la presencia de catalizador con el objetivo de establecer las condiciones más favorables en dicho sistema experimental.

1.2. Reformado de glicerina con vapor de agua y adsorción simultánea de CO_2

El proceso de reformado con vapor da lugar a un gas que, generalmente, presenta un alto contenido en H_2 y CO_2. El reformado con vapor mejorado por adsorción (sorption enhanced steam reforming, SE–SMR) nace como respuesta al alto porcentaje de dióxido de carbono generado en el proceso, y con el fin de hacer del SMR un proceso más limpio que genere menores emisiones de gases de efecto invernadero. De forma convencional, para eliminar el CO_2 de la corriente de H_2, se utiliza el lavado con amina, lo que lleva asociado altos costes y mayor complejidad tecnológica. El SE–SMR consiste en introducir en el reactor de SMR un material sólido aceptor de CO_2, además del catalizador [14-16]. La adsorción del CO_2 por parte del

adsorbente establece un nuevo estado de equilibrio basado en el principio de Le Châtelier, acelerando la conversión de CO a CO_2 por la reacción WGS (reacción 7.3), que a su vez disminuye el hidrógeno consumido en la reacción de metanación (reacción 7.5) y favorece la conversión de glicerina a H_2 (reacción 7.1). Una ventaja adicional es la disminución de la temperatura de reacción, que para SMR de metano suele estar en 800–1000 ºC, mientras que con la inclusión del adsorbente la temperatura de reacción baja a 450–750 ºC. Una vez concluido el reformado, el adsorbente se somete a un proceso de regeneración, que, en general, consiste en un aumento de la temperatura, de forma que el CO_2 adsorbido es liberado y se encuentra en condiciones adecuadas para proceder a su captura y almacenamiento [17].

Los adsorbentes utilizados son óxidos metálicos que reaccionan con el CO_2 para formar carbonatos. Muchos óxidos metálicos tienen esta capacidad, sin embargo, no todos ellos son apropiados para la captura de CO_2 bajo condiciones adecuadas para el SMR de la glicerina. Los óxidos tienen que satisfacer los siguientes criterios:

- Deben exhibir alta reactividad en el reformado de glicerina a un rango de temperaturas de 500–650 ºC,
- Las temperaturas de descomposición deben ser mayores que las temperaturas de reformado,
- Las partículas de adsorbente deben tener buena resistencia al deterioro físico debido a la atrición y sinterización,
- Las partículas de adsorbente deben resistir la disminución de la reactividad a través de múltiples reacciones de eliminación y desprendimiento de CO_2,
- Las velocidades de reacción y regeneración del adsorbente deben ser altas,
- Y el coste del adsorbente debe ser lo más bajo posible.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones se identifican como posibles adsorbentes los que se encuentran recogidos en la tabla 7.1, junto con su capacidad estequiométrica de adsorción y su temperatura de regeneración.

Las capacidades de adsorción más elevadas son para el CaO y la dolomita, que, además, tienen la ventaja de ser relativamente abundantes y baratos, por lo que son de los adsorbentes más utilizados. La reacción en la que se produciría la adsorción de CO_2 es la siguiente:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H_{298K} = 179\ kJ \cdot mol^{-1} \quad (7.10)$$

Tabla 7.1. *Capacidades de adsorción y temperaturas de regeneración para varios adsorbentes [18, 19]*

	Adsorbente	Capacidad estequiométrica de adsorción, mol·kg^{-1}	Temperatura de regeneración, ºC
Adsorbentes Naturales	Óxido de calcio, CaO	17.96	900
	Dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (con calcinación previa)	10.54	900
	Huntita, $CaCO_3 \cdot 3MgCO_3$ (con calcinación previa)	5.68	900
	Hidrotalcita, modificada con K (con calcinación previa)	0.65	400
Adsorbentes Sintéticos	Ortosilicato de litio, Li_4SiO_4	8.4	750
	Zirconato de litio, Li_2ZrO_3	6.5	690
	Zirconato de sodio, Na_2ZrO_3	5.5	790

Esta reacción se produce en sentido directo y, dado su carácter reversible, también en sentido inverso. El hecho de que prevalezca uno u otro sentido es función de la presión parcial de CO_2 y la temperatura. En la etapa de regeneración la temperatura es mucho mayor a la de adsorción y la atmósfera está libre de CO_2. El someter al adsorbente a ciclos de adsorción–regeneración puede provocar la pérdida de actividad de este a lo largo de los ciclos [20].

Diferentes autores han probado el SE–SMR con glicerina y con glicerina cruda (procedente del proceso de obtención de biodiésel, sin purificarse) utilizando dolomita como adsorbente, y obteniendo buenos resultados [10, 21, 22]. Por ejemplo, Dou y col. [22] obtuvieron una pureza de H_2 de 97 % a una temperatura de 500 ºC utilizando glicerina cruda y Fermoso y col. [10] obtuvieron un rendimiento de H_2 de 88 % a temperaturas de 550 a 600 ºC. Por otro lado, con CaO como adsorbente se han llevado a cabo estudios termodinámicos que han sido comparados con datos experimentales, comprobándose que se puede obtener una corriente de 95 % de H_2 con únicamente un 5 % de CH_4 como impureza, a temperaturas cercanas a los 550 ºC y que los resultados experimentales no difieren en gran medida de los obtenidos en el análisis termodinámico [4]. Además, el CaO se ha utilizado exitosamente en el reformado de otras materias primas para la producción de hidrógeno, como son metano [23-25] y etanol [26].

1.3. Reformado catalítico de glicerina con vapor de agua

El SMR es principalmente aplicado a hidrocarburos como es el caso del metano con el objetivo de obtener gas de síntesis para la producción de compuestos químicos como amoniaco o metanol o una corriente con muy alto contenido de hidrógeno. Para lograr los objetivos en cada uno de los casos se utilizan diferentes tipos de catalizadores que favorecen una u otra composición de los gases de salida [27].

En general, en el reformado de glicerina con vapor de agua se utilizan catalizadores constituidos por metales de transición como fase activa, siendo los del grupo VIIIB los más

activos. Estos se soportan sobre óxidos metálicos que le confieran suficiente resistencia mecánica y térmica, como pueden ser Al_2O_3 o TiO_2, y pueden modificarse con aditivos o promotores que mejoren la actividad del catalizador o prevengan su desactivación [3, 28, 29].

Inicialmente se probó el reformado de glicerina cruda con un catalizador comercial de Ni, alcanzándose un rendimiento de H_2 de 70 % [30]. Tanto Ni como Ir y Co resultaron muy efectivos sobre CeO_2 llegando a conversiones totales de glicerina y selectividad de H_2 mayor del 90 % a temperaturas de 550 ºC [31]. También se comparó la efectividad del Ni frente al Pt sobre SiO_2 mostrando ambos excelente actividad en el reformado de glicerina, con selectividades de H_2 similares, 70 %, y menor contenido de CO en el caso del Ni (3.0 % frente a 6.4 % para Pt/SiO_2) [32]. Otras veces, los resultados no son muy comparables, desde el punto de vista de que se impregna un 16 % de Ni frente a un 2 % de Pt, sobre Al_2O_3 modificada con La_2O_3, obteniéndose rendimientos de H_2 con el catalizador de Ni casi cuatro veces mayores [33]. Para el caso del rodio, Rh/Al_2O_3 resultó ser más selectivo con el H_2 que Ni/Al_2O_3, a la vez que más estable con el tiempo, probablemente por la mayor deposición de coque que sufrió el catalizador basado en Ni. Por otro lado también se demostró que Ni sobre Al_2O_3 es más estable y activo que sobre MgO y CeO_2 [34]. En cambio, en experimentos con Co/Al_2O_3 solamente se alcanzó un máximo de 60 % de conversión de glicerina [35]. De los trabajos que se han llevado a cabo con diferentes metales como fase activa, se deduce que el Ni no es siempre el más activo de los metales; sin embargo, los resultados que se alcanzan son muy satisfactorios [1, 8, 12, 29, 32, 33, 36-42] y es un metal barato comparado con otros metales nobles que se podrían utilizar para el mismo propósito. Por lo tanto, los catalizadores compuestos por Ni son los más comercializados para los procesos de SMR [28, 42]. A modo de ejemplo se ha confeccionado la tabla 7.2 donde se recogen los precios, a escala de laboratorio, de los precursores de los metales que podrían utilizarse como catalizadores (En todos los casos se da el precio del nitrato del metal, excepto para Pt e Ir, cuyos precursores considerados han sido $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot xH_2O$ y $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$, respectivamente, por ser utilizados en bibliografía [31, 32]).

Tabla 7.2. *Precios de precursores metálicos para la síntesis de catalizadores del SMR en 2013 [43]*

Metal	Precio, €·g^{-1}
Ni	0.074
Fe	0.086
Co	0.388
Pd	52.0
Pt	96.0
Ir	112
Rh	593

Las propiedades de los soportes también son importantes, no solo de cara a la resistencia mecánica, sino de cara a la efectividad del catalizador. El mecanismo de actuación de los catalizadores metálicos habitualmente está constituido por dos etapas importantes, la primera sería la activación de las moléculas orgánicas por parte de los centros activos metálicos, logrando su fragmentación, y a continuación la reacción de estos fragmentos con los grupos OH del agua cuyas moléculas han sido activadas por el soporte [44-46]. Por lo tanto, las propiedades del soporte afectarán a la morfología, reactividad y estabilidad del catalizador. Un soporte muy utilizado es la alúmina, por su resistencia mecánica y química bajo las condiciones de reacción típicas del SMR. Además, por su carácter ácido promueve la disociación de las moléculas de agua, favoreciendo su reacción con la glicerina. Sin embargo, estos soportes ácidos, como Al_2O_3, ZrO_2 o SiO_2, también tienden a promover la deshidratación de la glicerina, formando hidrocarburos insaturados, como etileno, que son precursores de coque [7, 8]. Por esta razón también se piensa en los materiales básicos, como MgO, pero que, en realidad, no han garantizado mejor funcionamiento que los ácidos [36]. Por ejemplo, Ru soportado sobre MgO mostró una conversión pobre de glicerina, posiblemente por la dificultad de reducción de dicho catalizador [47], y Pt soportado en MgO/ZrO_2, un catalizador de alto carácter básico, sufrió una desactivación más rápida que Pt/Al_2O_3 [48]. Por lo tanto, con el objetivo de mejorar las propiedades de los soportes, en numerosos casos se añaden aditivos o promotores, en pequeñas cantidades, que mejoran las propiedades catalíticas del conjunto, como pueden ser la actividad y estabilidad [49]. Mediante la incorporación de aditivos a la alúmina se han conseguido soportes con propiedades muy deseables para el SMR de la glicerina. Por ejemplo la incorporación de un pequeño porcentaje de MgO al soporte, mejoró sustancialmente los resultados obtenidos con el catalizador Ni/Al_2O_3; aunque sin llegar a obtenerse la conversión completa de la glicerina y tampoco muy alta selectividad de H_2 [36]. La incorporación de CeO_2 y ZrO_2 mejoró la selectividad de H_2 y CO_2 disminuyendo la de CO [39, 50, 51] y la incorporación de La_2O_3 tuvo doble efecto, aumentando la actividad catalítica y la selectividad a H_2, además de mejorar considerablemente la estabilidad de los catalizadores Ni/Al_2O_3 y Pt/Al_2O_3 [33, 51]. El catalizador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ ha propiciado buenos resultados en el SMR de glicerina [33], ácido acético [52, 53], acetol (1–hidroxi–2–propanona) [54], tolueno [55], n–dodecano [56], etanol [57, 58], bioaceite [59], biomasa [60] y mezclas glicerina/etanol [61], por lo tanto se ha creído oportuno estudiar los resultados que se pueden obtener con este catalizador en el reformado de glicerina en el sistema experimental del que se dispone, que supone un salto hacia el uso de dicho catalizador en sistemas de mayor escala.

2. REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA EN PRESENCIA DE ALÚMINA COMO MATERIAL DE RELLENO

La instalación empleada y el procedimiento seguido para llevar a cabo el SMR de la glicerina se describen en detalle en el apartado 1.6 del capítulo 2 de esta memoria. El proceso de reformado de glicerina da lugar a tres fases, una fase minoritaria sólida y dos fases mayoritarias líquida y gaseosa. La fase líquida, en los experimentos en los que se alcanzó elevada conversión de la glicerina a gases, se espera que estuviera constituida principalmente por agua, como se demostró en trabajos previos y como se deducía por su aspecto [5]. En trabajos anteriores llevados a cabo en condiciones parecidas, sin catalizador, solamente con cuarzo como material de relleno y con una conversión a gases de 75 % a 95 %, el porcentaje en peso de agua en el líquido recogido fue de 98 a 99.5 %; el resto fue metanol, acetona y ácido acético [5]. La fase gaseosa, además de ser la principal, es la de mayor interés puesto que será el gas producido el que pueda utilizarse para la obtención de energía o como gas de síntesis en otros procesos. Por lo tanto, esta fase se analiza a lo largo del proceso determinando el volumen total de gases producidos y la composición de los mismos mediante cromatografía gaseosa. Con los datos obtenidos se calculan determinados parámetros como es el porcentaje de glicerina convertido a gases, como tanto por ciento de carbono convertido (%C), los moles de hidrógeno obtenidos por cada mol de glicerina (H_2/glic.), la composición en base libre de inerte del gas producido y el volumen total de los gases producidos en condiciones normales de presión y temperatura (CNPT); mostrándose en el apartado 4.1 del capítulo 2 las fórmulas utilizadas para su cálculo. Estos parámetros son importantes para determinar si los resultados obtenidos son favorables o no.

En la tabla 7.3 se muestra el listado de los experimentos llevados a cabo para el estudio del SMR de la glicerina utilizando alúmina como material de relleno y las condiciones experimentales empleadas en cada caso. Las condiciones de operación estudiadas fueron la presencia o no de material de relleno, la cantidad de relleno, la colocación del material de relleno en el primer, segundo o ambos reactores, el tamaño de las partículas de alúmina, la temperatura de operación, el caudal de la mezcla alimentada glicerina/agua, la relación molar agua/carbono (S/C) de dicha mezcla y la relación molar entre el caudal de gas de arrastre y el caudal de glicerina alimentada (N_2/glic.). El efecto de cada una de las variables se presenta y discute en los siguientes apartados.

Tabla 7.3. *Condiciones experimentales utilizadas en el estudio del SMR de glicerina usando Al_2O_3 como material de relleno*

Exp.	Relleno	Distribución relleno	Tamaño partícula, Ømm	T, °C	Caudal alimento, $g \cdot min^{-1}$	Relación molar S/C	Relación molar N_2/glic.
1	–	–	–	800	1.15	5.7	1.3
2	α–Al_2O_3	~340 g 1º reactor	18–19	800	1.15	5.7	1.3
3	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	5.7	1.3
4	α–Al_2O_3	~690 g 2º reactor	18–19	800	1.15	5.7	1.3
5	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor ~690 g 2º reactor	18–19	800	1.15	5.7	1.3
6	α–Al_2O_3	~550 g 1º reactor	24–25	800	1.15	5.7	1.3
7	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	850	1.15	5.7	1.3
8	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	750	1.15	5.7	1.3
9	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	700	1.15	5.7	1.3
10	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	0.58	5.7	1.3
11	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.74	5.7	1.3
12	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	2.30	5.7	1.3
13	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	5.7	0.7
14	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	5.7	2.5
15	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	5.7	4.8
16	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	3.0	2.5
17	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	9.0	2.5
18	α–Al_2O_3	~690 g 1º reactor	18–19	800	1.15	15.3	2.5

2.1. Influencia de la distribución del material de relleno

El sistema experimental consta de dos reactores colocados en serie, se dispone a su vez de dos cestillas que posibilitan la incorporación de material de relleno en el primer reactor, en el segundo o en ambos a la vez. En este apartado se muestran los resultados obtenidos si no se coloca material de relleno en el interior del sistema (exp. 1, tabla 7.3), si se llena hasta la mitad la cestilla del primer reactor (exp. 2, tabla 7.3), si se llena por completo la cestilla del primer reactor (exp. 3, tabla 7.3), si se llena por completo la cestilla del segundo reactor (exp. 4, tabla 7.3) y si se llenan por completo las cestillas de ambos reactores (exp. 5, tabla 7.3). En la figura 7.1 se representa la composición del gas de salida, sin tener en cuenta el gas de arrastre, para cada uno de los casos. A continuación, en la tabla 7.4 se recogen otros parámetros claves que muestran los resultados obtenidos en el proceso: porcentaje de carbono de la glicerina convertido a gases (%C), moles de hidrógeno obtenidos por cada mol de glicerina (H_2/glic.), volumen total (CNTP) del gas producido y su poder calorífico superior (PCS), estos dos últimos en función de los gramos de glicerina alimentados y del tiempo de reacción.

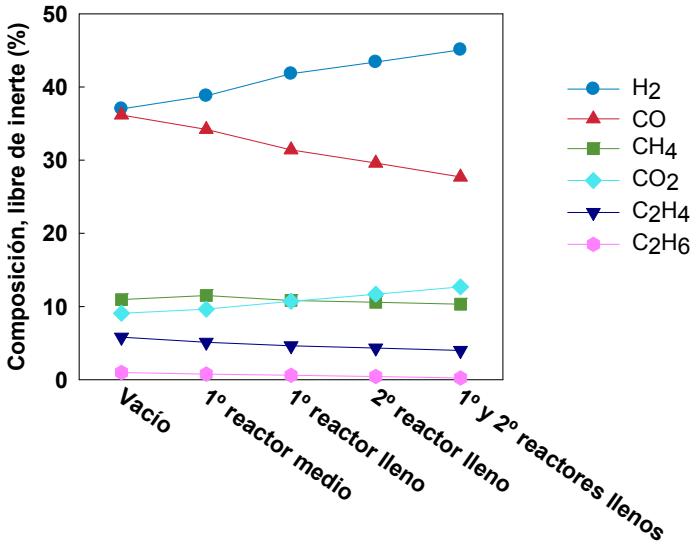


Figura 7.1. *Composición del gas de salida del reactor en función de la distribución del material de relleno (α–Al_2O_3, 18–19 mm Ø, 800 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

Tabla 7.4. *Influencia de la distribución del material de relleno, resultados experimentales*

Exp.	Distribución relleno	%C	H_2/glic.	Volumen gases (CNPT)		PCS	
				mL·$g_{glic.}^{-1}$	mL·min^{-1}	MJ·$kg_{glic.}^{-1}$	MJ·min^{-1}
1	–	73.8	1.17	843	223	13.9	3.7
2	~340 g 1º reactor	82.1	1.42	975	258	15.7	4.2
3	~690 g 1º reactor	87.1	1.72	1094	290	17.0	4.5
4	~690 g 2º reactor	83.0	1.76	1078	282	13.6	3.6
5	~690 g 1º reactor ~690 g 2º reactor	78.6	1.80	1058	274	13.2	3.4

En la figura 7.1 se observa como el gas generado cambia su composición según la distribución del relleno. En el caso de que ambos reactores estén vacíos, el porcentaje de CO y de H_2 se iguala; lo que lleva a pensar que la reacción de descomposición de glicerina a estos gases (ecuación 7.2) tiene gran importancia, produciéndose en poca medida la reacción de reformado con vapor del sustrato (ecuación 7.1). En esta situación la mezcla alimentada encuentra pocos obstáculos en el interior del reactor, minimizándose el contacto entre glicerina y agua.

En cambio, al aumentar la cantidad de relleno, aumenta el porcentaje de H_2 y CO_2, disminuyendo el de CO, CH_4, C_2H_4 y C_2H_6. Además, se observa como la relación H_2/glic. (tabla 7.4) aumenta conforme lo hace el porcentaje de H_2 en el gas de salida. Esta situación se produce al aumentarse el contacto entre los reactivos por la mayor presencia de relleno en el reactor. Por su parte, el %C, el volumen de gases generados y su PCS muestran un máximo cuando el relleno se sitúa en el primer reactor y se mantiene el segundo vacío.

Se ha demostrado que la alúmina, cuando se usa como soporte de un catalizador, actúa absorbiendo en forma disociada las moléculas de agua, gracias a su carácter ácido [8]. En el presente trabajo, la presencia de Al_2O_3 como relleno favoreció el contacto entre reactivos. Cuando se utilizó rellenando el primer reactor (exp. 3) se favoreció el contacto en la fase inicial de la reacción, lo que dio lugar a que se maximizara la producción de gases. En cambio, al mantener lleno el segundo reactor (exp. 4) el contacto glicerina/agua sería más pobre inicialmente y se fomentarían las reacciones de craqueo de la glicerina [36]. Los productos del craqueo pasarán al segundo reactor y, al ser moléculas más pequeñas, su contacto con el resto de reactivos, como el agua, resultaría más difícil, dificultando el reformado de hidrocarburos, alcoholes y aldehídos, repercutiendo en un menor porcentaje de gases producidos [8].

Por otro lado, la alúmina, además de promover la activación de la molécula de agua favoreciendo la reacción entre esta y las especies orgánicas, también favorece la deshidratación de hidrocarburos, como etano y etileno, precursores de la formación de coque. La mayor formación de coque favorece la conversión total de los hidrocarburos liberando más H_2 al medio, pero disminuye la capacidad del material de relleno para activar nuevas moléculas de agua y conseguir mayores conversiones [57, 62]. Este hecho, podría ser el causante de que los experimentos con más relleno presenten mayor conversión a H_2 pero no mayor conversión total de glicerina. Por lo tanto, con el objetivo de maximizar la producción de gases se llevaron a cabo las siguientes etapas de este estudio con el primer reactor lleno de alúmina y el segundo vacío.

2.2. Influencia del tamaño de partícula del material de relleno

El material de relleno utilizado son bolas de α–Al_2O_3 y se dispone de dos tamaños diferentes de dichas partículas, 18–19 mm (exp. 3) y 24–25 mm de diámetro (exp. 6). En la figura 7.2 y tabla 7.5 se estudia el efecto de esta variable en el SMR de la glicerina.

Los resultados obtenidos muestran como la composición de los gases producidos no varía, se use un tamaño de partícula u otro (figura 7.2); en cambio, con las partículas de menor tamaño se obtiene mayor porcentaje de carbono convertido a gases, relación H_2/glic. y volumen de gases generados (tabla 7.5). Por lo tanto, la composición del gas es idéntica, pero la cantidad generada es mayor lo que también repercute en una corriente con mayor PCS por gramo de glicerina alimentada y por minuto.

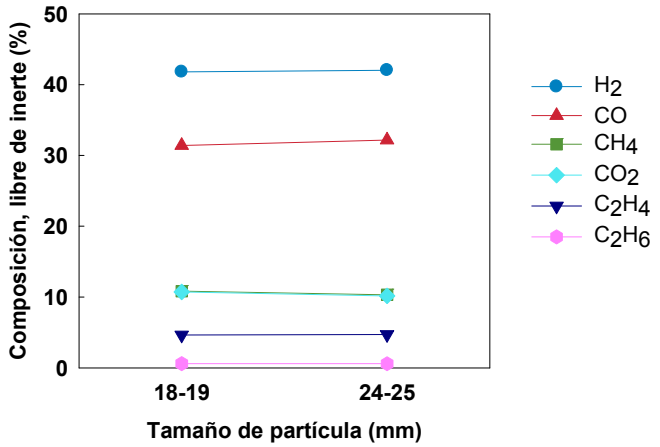


Figura 7.2. *Composición del gas de salida del reactor en función del tamaño de partícula del material de relleno (α–Al_2O_3, 1º reactor lleno, 800 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

Tabla 7.5. *Influencia del tamaño de partícula del material de relleno, resultados experimentales*

Exp.	Tamaño partícula, Ømm	%C	H_2/glic.	Volumen gases (CNPT)		PCS	
				mL·$g_{glic.}^{-1}$	mL·min^{-1}	MJ·$kg_{glic.}^{-1}$	MJ·min^{-1}
3	18–19	87.1	1.72	1094	290	17.0	4.5
6	24–25	80.3	1.60	1012	268	15.7	4.2

La disminución del tamaño de partícula del lecho ofrece mayor resistencia al flujo de reactivos, así como aumenta los puntos de contacto entre las partículas y el reactivo. Esto permite mejor distribución y contacto de los reactivos [5] y se ve favorecida la reactividad de la glicerina, llegando a un mayor grado de conversión de esta a gases. En otros trabajos se ha variado el tamaño de partícula del material de relleno para llevar a cabo la pirólisis de la glicerina siendo los diámetros mayores diez veces más grandes que los menores. Ante esta diferencia de tamaños, además de la producción de gas, varió la composición del gas generado [63]. En el presente trabajo la diferencia de diámetros es mucho menor, lo que lleva a pensar que no sea suficiente para observar una variación en la composición. De todo ello se concluye que para el reformado de la glicerina es más recomendable el uso de las partículas de relleno de 18–19 mm de diámetro ante las de 24–25 mm, por lo que fueron las utilizadas para los siguientes experimentos.

2.3. Influencia de la temperatura de reacción

La temperatura de reacción se ha estudiado en el rango 700–850 ºC; en la figura 7.3 se muestra la variación de la composición de los gases de salida del reactor según la temperatura y en la tabla 7.6 se recogen el resto de parámetros evaluados.

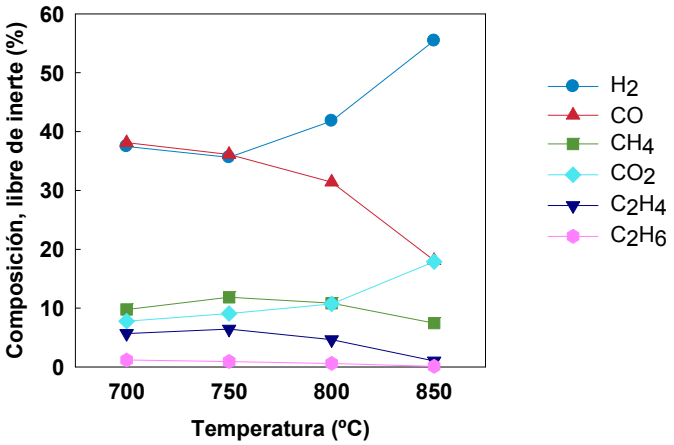


Figura 7.3. *Composición del gas de salida del reactor en función de la temperatura de reacción (α–Al_2O_3, 18–19 mm Ø, 1º reactor lleno, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

Tabla 7.6. *Influencia de la temperatura de reacción, resultados experimentales*

Exp.	T, ºC	%C	H_2/glic.	Volumen gases (CNPT)		PCS	
				mL·$g_{glic.}^{-1}$	mL·min^{-1}	MJ·$kg_{glic.}^{-1}$	MJ·min^{-1}
7	850	100	3.58	1727	454	19.6	5.2
3	800	87.1	1.72	1094	290	17.0	4.5
8	750	79.8	1.19	887	235	15.0	4.0
9	700	69.4	1.12	797	211	13.1	3.5

Con el aumento de la temperatura se observa mayor selectividad a H_2 y CO_2 en detrimento del CO e hidrocarburos. Por otro lado, tanto el %C, como la relación H_2/glic., el volumen de gases producido y el PCS de la corriente generada aumentan con esta variable; lo que quiere decir que, en general, el aumento de la temperatura favorece el reformado de la glicerina.

En un estudio puramente termodinámico del SMR [64], un aumento de temperatura conlleva un aumento en el porcentaje de H_2 y de CO. Esto es debido a la endotermicidad de la reacción SMR de la glicerina (ecuación 7.1) y la exotermicidad de la reacción WGS (ecuación 7.3). Una vez alcanzado el equilibrio, para cada relación S/C hay una temperatura óptima que propicia el mayor rendimiento de H_2; resultados consistentes con diversos estudios experimentales [2, 6, 44, 65]. Termodinámicamente, el aumento de temperatura también conlleva una disminución de la concentración de CH_4 en la corriente de salida, por ser exotérmicas las reacciones de metanación [6, 13, 64]. En cambio lo que se ha observado en el presente estudio es que al aumentar la temperatura el CO_2 aumentó y CO, junto con los hidrocarburos, disminuyeron.

Las diferencias entre las tendencias observadas en estudios termodinámicos y las observadas en esta experimentación pueden deberse a que en las condiciones en las que se está trabajando (conversión parcial de glicerina) no se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. Chen y col. [20], para una relación S/C de 4:1, mostraron como resultado de un estudio termodinámico 100 % de conversión de glicerina y una composición: 62.7 % de H_2, 27.7 % CO_2, 0.3 % CO y 0.5 % CH_4. Estos resultados distan considerablemente de los mostrados en la figura 7.3, por lo tanto, habrá que pensar en aspectos cinéticos [42]. El hecho de que al aumentar la temperatura disminuya el porcentaje de CO puede deberse a que las condiciones se están acercando al equilibrio termodinámico, en el cual el valor de monóxido es muy bajo, lo mismo ocurriría con el CH_4 y, de forma inversa, con el CO_2, cuyo valor es mucho mayor en las condiciones de equilibrio al obtenido en los experimentos 3, 7–9. Los hidrocarburos como etileno y etano, en las condiciones experimentales muestran porcentajes relativamente altos que van disminuyendo conforme aumenta la temperatura pues en las condiciones de equilibrio no se observan dichos hidrocarburos y su descomposición para dar coque e hidrógeno se ve favorecida a altas temperaturas (ecuación 7.11).

$$C_nH_x \longrightarrow nC(s) + \frac{x}{2} H_2 \qquad (7.11)$$

En general, la temperatura favorece la conversión de la glicerina a gases (%C), produciéndose mayor porcentaje de H_2 y mayor volumen de gases. Si se calcula el PCS por mL de gas generado se obtendrían 16.7, 17.0, 15.5 y 11.4 $J \cdot mL^{-1}$ para 700, 750, 800 y 850 °C, por lo tanto, a mayor temperatura no se llega a un gas con mayor PCS por unidad de volumen, puesto que la concentración de hidrocarburos disminuye con la temperatura, pero debido al aumento en la producción de gases la capacidad energética de la corriente generada es mayor al aumentar la temperatura (tabla 7.6).

Por todo ello, lo ideal sería trabajar a temperaturas de 850 °C o incluso mayores, pero la instalación experimental, en el momento de desarrollar el trabajo no permitía trabajar de forma continuada a dicha temperatura por lo que se decidió seguir con el estudio utilizando 800 °C.

2.4. Influencia del caudal de alimento

Cuando se tiene un sistema experimental es importante determinar el caudal de alimento adecuado que no provoque sobre–alimentación que conlleva reducida eficiencia, ni caudal muy bajo que conlleva bajo rendimiento de gases [66]. El rango de caudal alimento estudiado ha ido de 0.58 a 2.30 $g \cdot min^{-1}$ de mezcla glicerina/agua con una relación S/C de 5.7. En la figura 7.4 se

representa la variación en la composición de los gases y el caudal generado de cada uno de los gases en mmol·min^{-1}. En la tabla 7.7 se recogen el resto de parámetros utilizados para evaluar los resultados.

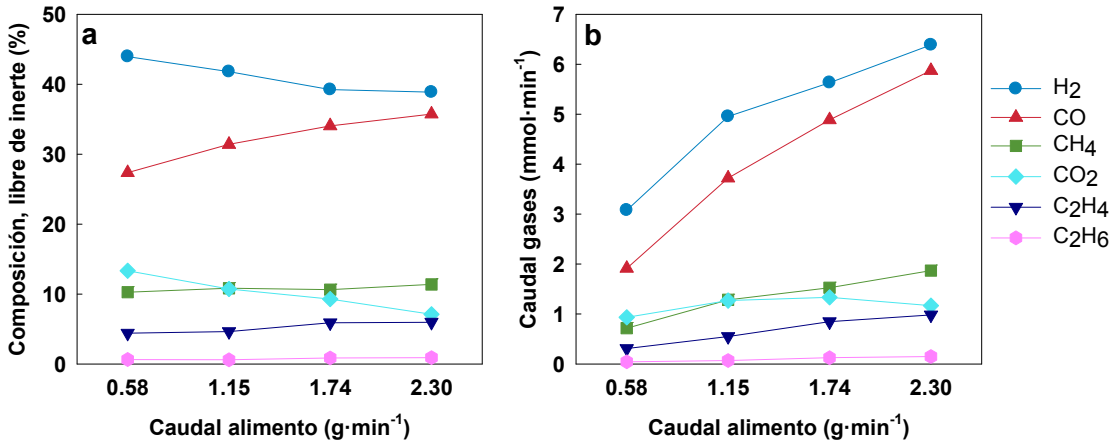


Figura 7.4. *Composición del gas de salida del reactor (a) y caudal de cada gas (b) en función del caudal de alimento (α–Al_2O_3, 18–19 mm Ø, 1º reactor lleno, 800 ºC, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

Tabla 7.7. *Influencia del caudal de alimento, resultados experimentales*

Exp.	Caudal alimento, g·min^{-1}	%C	H_2/glic.	Volumen gases (CNPT)		PCS	
				mL·$g_{glic.}^{-1}$	mL·min^{-1}	MJ·$kg_{glic.}^{-1}$	MJ·min^{-1}
10	0.58	98.5	2.13	1284	171	19.3	2.6
3	1.15	87.1	1.72	1094	290	17.0	4.5
11	1.74	74.4	1.30	878	351	14.4	5.7
12	2.30	64.5	1.11	755	402	12.7	6.8

La variación en la composición del gas de salida al aumentar el caudal de alimento (figura 7.4a), muestra la misma tendencia que cuando se disminuye la cantidad de relleno utilizada en los reactores (figura 7.1). Al aumentar el caudal se produce una disminución del porcentaje de H_2 y CO_2, a la vez que aumentan el de CO y ligeramente, el de los hidrocarburos. Por lo tanto, un aumento del caudal alimento repercutirá en una menor disponibilidad del material de relleno por cada unidad alimentada. Además, el caudal de alimento está relacionado directamente con la velocidad espacial, es decir, con el tiempo de residencia de la mezcla alimentada, a mayor caudal, mayor velocidad, por lo que los reactivos tendrán menos tiempo para reaccionar y llegar a convertirse en gases.

La mayor velocidad espacial dificulta el reformado tanto de la glicerina como de productos intermedios como los hidrocarburos, lo que explica el menor porcentaje de H_2 y el ligero ascenso de hidrocarburos. Este mismo comportamiento se ha observado en trabajos anteriores, llegando

a la conclusión de que cuando se utilizan altas velocidades espaciales, la reacción principal es la formación de CO e H_2 a partir de glicerina (ecuación 7.2) y la producción de CO_2 mediante la reacción WGS (ecuación 7.3) es una reacción secundaria [48]. Para que la reacción WGS se lleve a cabo sería necesario disponer de sitios activos que permitan el contacto del CO con una molécula de agua durante cierto periodo de tiempo y suficiente energía para sobrepasar la energía de activación [2]. Al aumentar el caudal alimentado, esta reacción no se verá favorecida pues será menor el contacto entre los reactivos y el material de relleno, siendo la alúmina la fuente de sitios activos para la disociación del H_2O [8]. En cambio, las reacciones de metanación no necesitan el contacto con sitios activos del relleno, por lo que resulta lógico que la formación de CH_4 no se vea afectada con el aumento del caudal alimento [2].

El volumen de gas producido por unidad de tiempo es mayor conforme aumenta el caudal de mezcla glicerina/agua alimentado. Este hecho resulta lógico desde el punto de vista de que se dispone de más cantidad de materia prima de la que obtener gas de síntesis. Por esta razón también aumenta el PCS en $MJ \cdot min^{-1}$ del gas de salida. Sin embargo, si se contabilizan por gramo de glicerina alimentada o se observa la relación H_2/glic. y %C (tabla 7.7), la tendencia es la contraria. Es necesario llegar a una solución de compromiso entre una mayor producción de gases con menor eficiencia o un proceso más eficiente pero con menor caudal total de salida. En la figura 7.4b se representan los caudales de cada uno de los gases que van aumentando conforme lo hace la corriente alimentada de glicerina/agua. Como se observa, el mayor incremento porcentual se produce al pasar de 0.58 a 1.15 $g \cdot min^{-1}$, por lo que se ha considerado 1.15 $g \cdot min^{-1}$ como el caudal que lleva al equilibrio buscado, ya que mayores caudales conllevan menor conversión, desperdiciando un elevado porcentaje de glicerina, y un caudal de 0.58 $g \cdot min^{-1}$, aunque permite mayor conversión, da lugar a baja producción de gases y pobre aprovechamiento de la energía consumida.

2.5. Influencia de la relación gas de arrastre/glicerina, N_2/glic.

En el presente trabajo se utiliza una corriente de nitrógeno constante a lo largo de toda la reacción, con el objetivo de facilitar la distribución de reactivos en el relleno del reactor y favorecer la salida de los gases generados. Además, por la característica que tiene de ser inerte, se ha usado como base de cálculo para determinar la conversión de la glicerina a gas y la composición del gas. En esta serie experimental se estudia el efecto del caudal de gas de arrastre como la relación molar N_2/glic. Se mantuvo constante el caudal de mezcla alimento, en 1.15 $g \cdot min^{-1}$ y la relación S/C en 5.7, y se fue variando el caudal de gas de arrastre cumpliendo las

relaciones molares N_2/glic. de 0.7 (exp. 13), 1.3 (exp. 3), 2.5 (exp. 14) y 4.8 (exp. 15). Los resultados experimentales se muestran en la figura 7.5 y tabla 7.8.

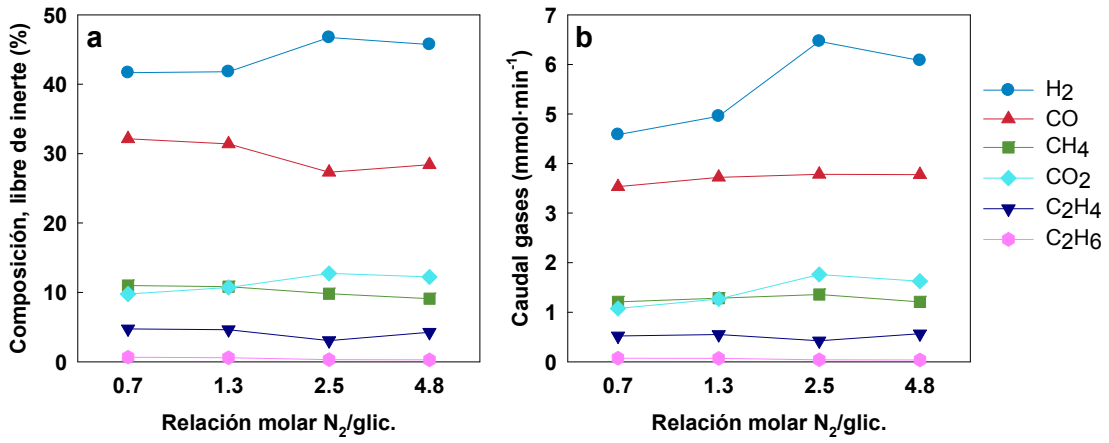


Figura 7.5. Composición del gas de salida del reactor (a) y caudal de cada gas (b) en función de la relación molar N_2/glic. (α–Al_2O_3, 18–19 mm Ø, 1º reactor lleno, 800 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C)

Tabla 7.8. Influencia del caudal de gas de arrastre, resultados experimentales

Exp.	Relación molar N_2/glic.	%C	H_2/glic.	Volumen gases (CNPT)		PCS	
				mL·$g_{glic.}^{-1}$	mL·min^{-1}	MJ·$kg_{glic.}^{-1}$	MJ·min^{-1}
13	0.7	81.3	1.59	1016	269	16.0	4.2
3	1.3	87.1	1.72	1094	290	17.0	4.5
14	2.5	90.8	2.25	1277	338	18.1	4.8
15	4.8	90.4	2.11	1225	325	17.9	4.7

Como se observa en las figuras 7.5a y b, al aumentar la relación N_2/glic., hasta 2.5, el porcentaje de H_2 y CO_2 en los gases de salida aumenta, así como sus caudales. En cambio, el porcentaje de CO e hidrocarburos va disminuyendo, manteniéndose sus caudales invariantes. Por lo tanto, se produce una subida del porcentaje de carbono convertido, de la relación H_2/glic., del volumen de gases producidos y del PCS de la corriente de salida (tabla 7.8). En contra, cuando la relación N_2/glic. es mayor de 2.5, no se observan cambios significativos, en todo caso cierto empeoramiento de la selectividad a hidrógeno (tabla 7.8).

El gas de arrastre permite controlar el tiempo que se encuentran los reactivos en el reactor [5]. Al aumentar su caudal, el tiempo de residencia será menor llegando a poder ser insuficiente para que se produzca adecuadamente la reacción [2]. Este efecto fue observado por otros investigadores cuando se utilizaron relaciones N_2/glic. de 47.6 a 111, obteniendo mayor producción de gases a menores caudales de gas inerte [67].

Por otro lado, en análisis termodinámicos acompañados de estudios experimentales [13, 20], se observó que una mayor proporción de gas de arrastre aumentaba la conversión a gases y la selectividad a H_2 y CO_2. Para explicar este comportamiento utilizaban el llamado *efecto dilución*, que de acuerdo al principio de Le Châtelier, cuando el gas inerte se añade a un sistema en equilibrio, a una presión constante, las presiones parciales de los gases reactivos decrecen (*efecto dilución*); de modo que el sistema evolucionará en el sentido en el que se forme un mayor número de moles, es decir, hacia la producción de H_2 y CO_2. El estudio experimental que presentaron estos autores se encontraba en el rango 26.7 a 80.0 mol N_2/mol glic. y se ajustaba correctamente a los resultados del análisis termodinámico [13, 20].

En la presente serie experimental se utilizaron relaciones N_2/glic. mucho menores a las recogidas en bibliografía y no se llegó al equilibrio termodinámico. En estas condiciones la modificación del tiempo de residencia debido a los diferentes caudales de N_2 es muy pequeña y lo que se ha observado es que existe un porcentaje óptimo de gas de arrastre (N_2/glic.: 2.5) que llevó a la máxima producción de gases y selectividad a hidrógeno.

2.6. Influencia de la relación agua/carbono en el alimento, S/C

La proporción de agua y glicerina que se alimenta al reactor se mide como la relación agua/carbono de la mezcla alimento, que se ha denominado con la abreviatura S/C. En la figura 7.6 y la tabla 7.9 se muestran los resultados obtenidos al variar esta relación.

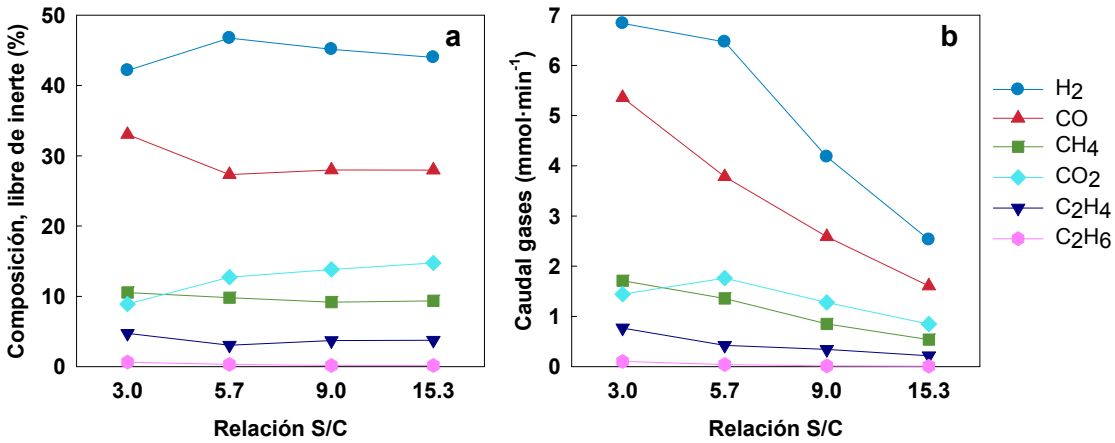


Figura 7.6. *Composición del gas de salida del reactor (a) y caudal de cada gas (b) en función de la relación S/C del alimento (α–Al_2O_3, 18–19 mm Ø, 1º reactor lleno, 800 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 2.5 N_2/glic.)*

Tabla 7.9. *Influencia de la relación S/C del alimento, resultados experimentales*

Exp.	Relación molar S/C	%C	H_2/glic.	Volumen gases (CNPT)		PCS	
				$mL \cdot g_{glic.}^{-1}$	$mL \cdot min^{-1}$	$MJ \cdot kg_{glic.}^{-1}$	$MJ \cdot min^{-1}$
16	3.0	74.4	1.49	938	396	14.8	6.2
3	5.7	90.8	2.25	1277	338	18.1	4.8
17	9.0	92.5	2.14	1256	226	17.7	3.2
18	15.3	94.7	2.09	1260	140	17.7	2.0

En bibliografía, se ha comprobado que el exceso de vapor de agua en el SMR favorece la reacción de reformado aumentando además la selectividad a hidrógeno [1], una relación S/C de 1 se correspondería con la relación estequiométrica, como se deduce de la ecuación 7.1. Una práctica común en el reformado de metano es la de utilizar una relación S/C de 3.5 a 4.5 [68]. En el reformado de glicerina, se han obtenido buenos resultados tanto con la relación S/C de 3 [69], como 4 [70, 71]; en nuestro caso las relaciones estudiadas fueron 3, 5.7, 9 y 15.3.

Como se puede observar en la figura 7.6a, la relación 5.7 presentó la máxima concentración de H_2 en la corriente de salida; además de elevado caudal de H_2 (figura 7.6b) y los máximos de relación H_2/glic., volumen de gases generados y PCS por unidad de glicerina (tabla 7.9). Para una relación S/C menor, 3.0, la conversión a H_2 y CO_2 disminuyeron, obteniéndose mayor porcentaje de CO. Este mismo efecto se encuentra en otros trabajos recogidos en bibliografía y se debe a que un mayor porcentaje de vapor promueve la reacción de reformado de glicerina (ecuación 7.1), la reacción de reformado de CH_4 (ecuación 7.4 y 7.5) y la reacción WGS (ecuación 7.3), obteniéndose concentraciones máximas de H_2 y CO_2 [17, 20, 42, 64, 67]. Si se continúa aumentando la relación S/C, de 5.7 a 15.3, se observa una ligera disminución en la selectividad del H_2, aunque un aumento en la conversión del carbono (tabla 7.9). Este efecto, en general, no suele ser observado, posiblemente porque se suelen estudiar valores de 3 a 5 para la relación S/C. En el caso de Wang y col. [67], ampliaron el rango de estudio hasta una relación S/C de 7.5 y se observó la disminución de la selectividad del H_2. Por otro lado, en el SMR de metano, Lee y col. [72] observaron una disminución de la conversión de CH_4 al pasar de 2.5 a 3.0 de relación S/C. En este caso, el efecto se atribuyó a la posible oxidación del catalizador por la elevada concentración de agua dentro del reactor. En nuestro caso, esta disminución de la selectividad de H_2, podría venir causada porque tan elevado exceso de agua pueda dificultar el efecto positivo de la alúmina en la conversión de la glicerina a H_2 [8].

Otro aspecto a tener en cuenta es que el aumento de la proporción vapor/glicerina requerirá un gran consumo energético, implicando la necesidad de manipular volúmenes de agua y de gas mayores y necesitando un reactor de mayores dimensiones. La corriente de hidrógeno producida

estaría más diluida por el exceso de agua utilizado y, aunque la separación del agua después del reformado no tiene dificultades técnicas, se aumentaría globalmente el coste del proceso [44, 67, 73]. Por lo tanto, la relación S/C 5.7 puede ser la que proporcione los mejores resultados considerando todos los aspectos sobre los que afecta esta variable.

Además de todo lo anterior, pensando en los siguientes estudios con catalizador hay que tener en consideración el coque que se pueda depositar sobre el relleno. Altas concentraciones de vapor conducen a la eliminación efectiva del coque de la superficie de los catalizadores y mejora la transferencia de masa y calor [30]. Los experimentos 16, 3, 17 y 18 presentaron las siguientes cantidades de coque acumulado en la cestilla: 0.12, 0.04, 0.04 y 0.02 g, respectivamente. Cuyos resultados van en consonancia con los estudios previos e indican que una relación S/C de 5.7 es adecuada para obtenerse baja tasa de deposición de coque, a la vez de buenos resultados, en lo que a gases se refiere.

3. REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA Y ADSORCIÓN SIMULTÁNEA DE CO_2

Hasta el momento se ha llevado a cabo el reformado de glicerina con vapor de agua en presencia de alúmina como material de relleno. El gas obtenido, aunque con una proporción razonable de hidrógeno, presenta también elevado porcentaje de hidrocarburos y óxidos de carbono que habría que eliminar para la utilización del gas como fuente de hidrógeno. El reformado con vapor mejorado por adsorción de CO_2 (SE–SMR), en general, se suele proponer como solución al elevado porcentaje de CO_2 generado en el SMR; en este caso, además, se propone con el objetivo de aumentar la conversión del CO en la reacción WGS para generar mayor proporción de H_2 y potenciar el reformado también de los hidrocarburos.

Para este estudio se han utilizado óxido de calcio y dolomita como adsorbentes, ya que previamente habían demostrado buena actividad como adsorbentes en el SE–SMR de glicerina [10, 21, 22]. La dolomita es un mineral compuesto por carbonato de calcio y carbonato de magnesio. La dolomita utilizada se obtuvo en yacimientos de Gilena (Sevilla), manteniendo una proporción aproximada de 54 y 45 % de $CaCO_3$ y $MgCO_3$, respectivamente. Tanto el CaO como el MgO se pueden someter a ciclos de carbonatación–calcinación que dependerán tanto de la atmósfera en la que se encuentren como de la temperatura [74]. Para el caso del CaO, en atmósfera de CO_2 puro se ha comprobado que adsorbe CO_2 a elevada velocidad desde los 225

ºC hasta los 600 ºC y que su velocidad se aminora hasta alcanzar los 900 ºC, a partir de cuya temperatura comienza la liberación de CO_2 por la calcinación del material [74]. Sin embargo, la calcinación del carbonato de magnesio, que forma parte de la dolomita, ocurre a 385 ºC, lo que imposibilita la utilización del MgO como adsorbente de CO_2 en las condiciones del SMR [74].

La utilización de dolomita tendría su justificación en que durante la descomposición del $MgCO_3$ se generan microporos en la estructura de la dolomita que facilitan el contacto del CO_2 con las capas más internas de CaO [75]. Además, la presencia de MgO mejoraría la estabilidad del adsorbente reduciendo la sinterización que pueda sufrir el CaO [76]. Por otro lado, se han realizado experimentos con MgO puro con la intención de comparar los resultados obtenidos tanto con los dos adsorbentes anteriores, como con alúmina. Se va a hacer mención de este como "adsorbente" para facilitar la expresión de los resultados, aunque en realidad no presente características que lo definan como tal.

Como se explica en el apartado 1.6.2 del capítulo 2, en este conjunto de experimentos, en la cestilla del reactor superior se colocaron los diferentes materiales a probar como adsorbentes: CaO, dolomita y MgO. Estos compuestos se encontraban en estado pulverulento, soportados sobre lana de cuarzo. Las cantidades añadidas de cada sustancia fueron las mismas en número de moles para los tres compuestos (0.75 mol). En base a los experimentos a 700, 800 y 850 ºC con alúmina como relleno (figura 7.3, tabla 7.6), la capacidad estequiométrica de adsorción del CaO sería suficiente para adsorber el CO_2 generado durante 1116, 590 y 224 min, respectivamente.

Para poder relacionar estos experimentos con los anteriores llevados a cabo con alúmina, en la cestilla se colocó el adsorbente y bolas de α–Al_2O_3 de un diámetro de 18–19 mm hasta su llenado. La mezcla alimento cumplió una relación S/C de 5.7 y el caudal alimentado fue de 1.15 $g \cdot min^{-1}$ en todos los casos. La relación N_2/glic. también se mantuvo constante, en 1.3, y se fue variando la temperatura por ser una de las variables más influyentes en este proceso [20].

En la tabla 7.10 se muestran los experimentos llevados a cabo en este estudio, de los cuales el 1 y el 5 se corresponden con los experimentos 7 y 9 del apartado 2.3 del presente capítulo. Se llevaron a cabo reacciones sin adsorbente, con óxido de calcio, con dolomita y con óxido de magnesio a 850, 700 y 600 ºC. Adicionalmente, también se probó la utilización de CaO a 800 y 500 ºC (experimentos 13 y 14).

Tabla 7.10. Condiciones experimentales utilizadas en el estudio del SE–SMR de glicerina

Exp.	Adsorbente	T, ºC
1	–	850
2	CaO	850
3	Dolomita	850
4	MgO	850
5	–	700
6	CaO	700
7	Dolomita	700
8	MgO	700
9	–	600
10	CaO	600
11	Dolomita	600
12	MgO	600
13	CaO	800
14	CaO	500

3.1. Producción de H_2

En la figura 7.7 se muestra la relación H_2/glic. que se alcanzó en cada uno de los experimentos llevados a cabo a diferentes temperaturas y en presencia de diferentes adsorbentes de CO_2. Estos resultados se comparan con los obtenidos en experimentos realizados sin adsorbente, es decir, únicamente con α–Al_2O_3 como material de relleno.

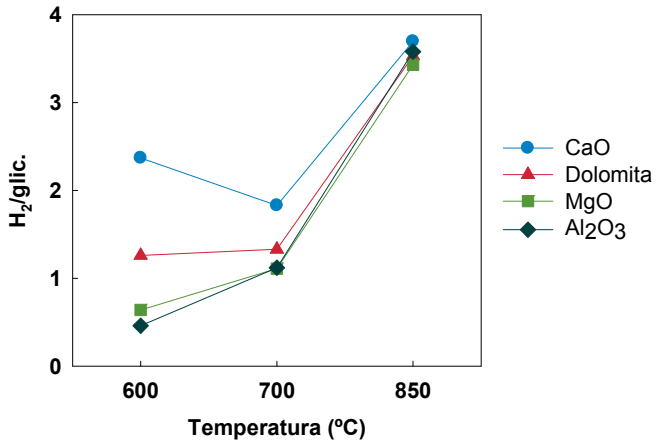


Figura 7.7. Relación H_2/glic. para los experimentos con CaO, dolomita, MgO y Al_2O_3 en función de la temperatura de reacción (1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)

Como se pone de manifiesto, 600 ºC fue la temperatura a la que se observó una diferencia más notable entre los experimentos con y sin adsorbente. La dolomita y especialmente el CaO mostraron los mayores valores de producción de H_2. La presencia de MgO provocaría menor capacidad de adsorción para la dolomita activada, que también mostró menor conversión a H_2.

Por lo tanto, estos resultados que estuvieron en consonancia con los recogidos en bibliografía, ratificarían que la producción de H_2 aumenta mediante la adsorción de CO_2 [20, 74].

El aumento de temperatura a partir de los 600 ºC lleva consigo dos efectos contrarios. Por un lado se origina una mejora en la producción de H_2 por la reacción del SMR, como se observó en el apartado 2.3 del presente capítulo, y, por otro, el equilibrio $CaCO_3$–CaO se desplaza en mayor medida hacia el CaO produciéndose en menor medida la adsorción de CO_2. La situación final depende de cada sistema. Un análisis termodinámico de un sistema con CaO mostró que la temperatura favorecía la adsorción de CO_2 hasta temperaturas cercanas a 600 ºC, a partir de cuyo valor comenzaba a desactivarse el adsorbente. [4, 20]. En cambio, en un estudio experimental de SE–SMR de metano, la temperatura óptima fue de 725 ºC [77]. Así pues, resulta conveniente estudiar cada caso con el objetivo de obtener los mejores resultados. En nuestro caso, 600 ºC fue la temperatura óptima a la que se observó el máximo efecto de la adsorción de CO_2. Aunque a temperaturas mayores (850 ºC) y sin necesidad de adsorbente, las producciones de H_2 fueron mayores. Por lo tanto, habría que llegar a un equilibrio entre la energía consumida, el H_2 obtenido y la cantidad de CO_2 liberada, según el sistema.

Dado los resultados alcanzados con CaO, se llevaron a cabo dos reacciones adicionales a 500 y 800 ºC. A la menor temperatura, la reacción prácticamente no progresó, alcanzándose una relación H_2/glic. media de 0.18, que fue disminuyendo rápidamente con el tiempo. En cambio, a 800 ºC se alcanzó una relación H_2/glic. de 2.41, mayor a la obtenida con Al_2O_3 a igual temperatura, 1.72 (exp. 3, apartado 2.3) y cercana a la que se había obtenido a 600 ºC, 2.37. Estos resultados muestran que a 800 ºC aún se estaría produciendo adsorción de CO_2, aunque en menor proporción.

En cuanto al óxido de magnesio, como era de esperar, dio lugar a resultados más parecidos a los alcanzados con Al_2O_3 que con CaO o dolomita. El MgO no presentaba características adsorbentes, pero se diferenciaba con la alúmina en su tamaño de partícula y su mayor carácter básico [78]. El menor tamaño de partícula explicaría mayor porcentaje de H_2 generado como ocurrió a 600 ºC [5, 63, 79]. Sin embargo a mayores temperaturas no se observó dicha mejora en la producción de H_2, incluso a 850 ºC, la relación H_2/glic. fue menor para MgO que para Al_2O_3, mostrando diferente composición de los gases de salida (figura 7.10). En estudios catalíticos en los que se empleó MgO como modificador de Ni/Al_2O_3, se comprobó que afectaba negativamente a la actividad cuando su carga sobrepasaba un pequeño valor [67, 78]. Esto se justificaba por un posible efecto negativo en la exposición y dispersión del níquel, que en

nuestro caso no tendría aplicación, pero que nos lleva a pensar que los diferentes resultados obtenidos en el SMR con MgO vendrían causados por sus características químicas.

3.2. Composición de los gases de salida

A continuación se muestra la composición de los gases de salida para los experimentos efectuados a 600 ºC con diferentes rellenos (figura 7.8). La presencia de MgO repercutió en dicha composición, presentado mayor porcentaje de H_2, CO_2 y menor de CO e hidrocarburos que con Al_2O_3; como se ha mencionado, esto sería resultado de la disminución del tamaño de partícula del relleno, por la promoción de la reacción WGS [63, 79]. En mayor grado se favoreció la reacción WGS con CaO y dolomita, produciéndose, además, una disminución del porcentaje de CO_2 producido. En trabajos anteriores del proceso SE–SMR, se observaron estas mismas tendencias aunque también hubo un periodo inicial de la reacción durante el cual el porcentaje de CO_2 fue prácticamente igual a cero [4, 20, 21]. En nuestro caso no se ha conseguido este efecto, posiblemente por la lentitud del proceso de adsorción como consecuencia de la formación inicial de una capa superficial de $CaCO_3$ sobre las partículas de CaO, a través de la cual se tenían que difundir las moléculas de CO_2 para poder ser adsorbidas por el sólido [80, 81].

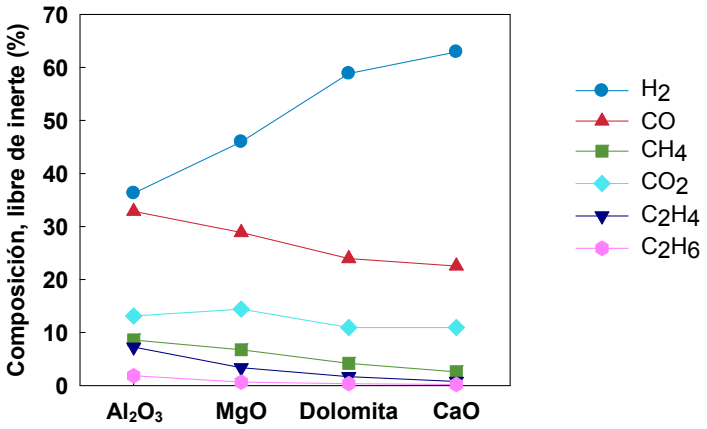


Figura 7.8. *Composición del gas de salida del reactor en función del relleno utilizado (600 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

En la figura 7.9 se representan los resultados obtenidos a 700 ºC. Para Al_2O_3, y MgO, el porcentaje de CO aumentó en gran medida, probablemente porque la reacción WGS se ve desfavorecida a mayores temperaturas. Este efecto unido a que el equilibrio carbonato–óxido de calcio posiblemente esté más desplazado hacia el CaO a 700 que a 600 ºC, hacen que los resultados para dolomita y CaO no sean tan favorables como a 600 ºC [4, 74].

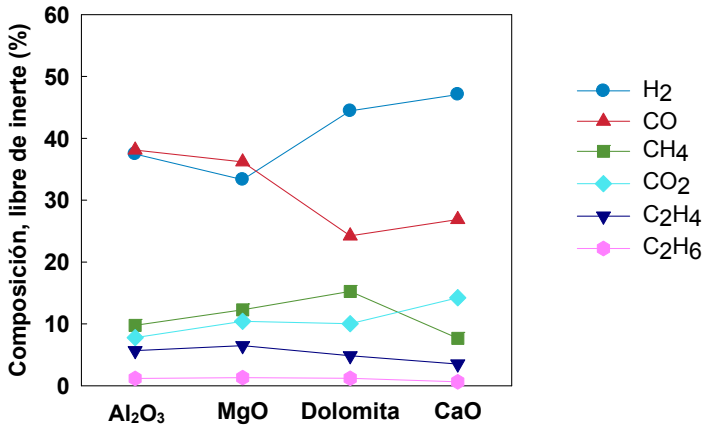


Figura 7.9. *Composición del gas de salida del reactor en función del relleno utilizado (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

En cuanto a los resultados obtenidos a 850 ºC, estos no están relacionados con la capacidad de adsorción del CaO y la dolomita, puesto que a dicha temperatura el equilibrio $CaCO_3$–CaO se encontrará desplazado hacia la formación de CaO sin capacidad sustancial para adsorber CO_2 [74]. La composición del gas de salida fue la misma para MgO, dolomita y CaO; con un porcentaje de H_2 mayor al obtenido con Al_2O_3 y un porcentaje menor de CO (figura 7.10). Todos los rellenos excepto la alúmina presentaban similar tamaño de partícula (polvo), posible causa de este cambio en la composición de los gases obtenidos [63]. Sin embargo, también resultaría lógico que se obtuviera una mayor relación H_2/glic. al reducir el tamaño de partícula, cosa que no sucedió (figura 7.7). Por lo tanto, podría pensarse en que la basicidad del relleno pudiera afectar negativamente a la conversión total de la glicerina a gases [67, 78] o que la disminución del tamaño de partícula tuviese menor efecto al aumentar la temperatura del sistema y este efecto solo se reflejase en la composición de los gases.

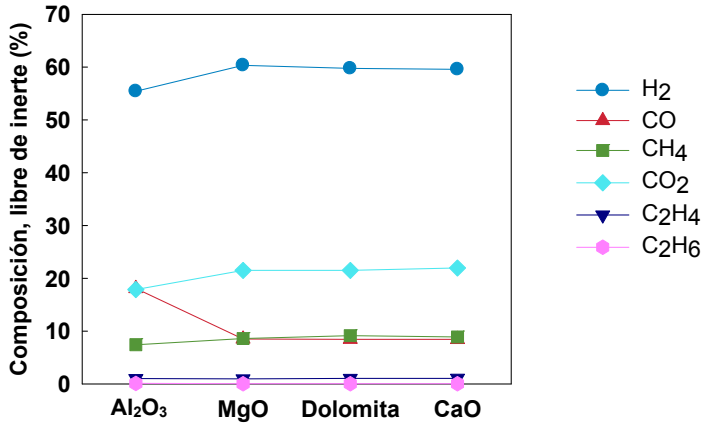


Figura 7.10. *Composición del gas de salida del reactor en función del relleno utilizado (850 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

Por último, se representa la composición de los gases de salida cuando la temperatura de reacción fue de 800 °C (figura 7.11). Como se ha indicado, bajo estas condiciones la conversión a gases fue mayor para CaO que para Al_2O_3 y, por su parte, el porcentaje de H_2 y CO_2 aumentaron, mientras que disminuyó el de CO. Por lo tanto, es muy probable que a esta temperatura el CaO mantuviese cierta capacidad de adsorción.

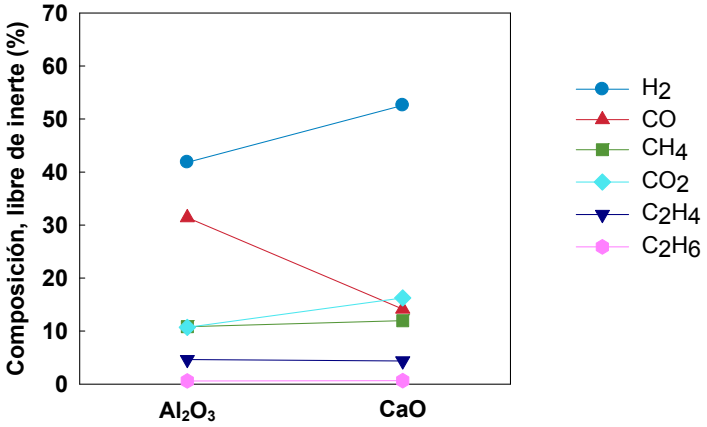


Figura 7.11. *Composición del gas de salida del reactor en función del relleno utilizado (800 °C, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 1.3 N_2/glic.)*

Del estudio realizado con adsorbentes de CO_2, se llega a la conclusión de que el CaO presenta la mayor capacidad de adsorción, que se obtuvo a 600 °C. Por otra parte, se comprobó que la estabilidad de este adsorbente se mantiene inalterada, al menos, durante 200 min que fue el tiempo que se mantuvieron los experimentos.

4. REFORMADO CATALÍTICO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA

4.1. Caracterización del catalizador

En base a la bibliografía consultada se consideró como lo más adecuado el trabajar con el catalizador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$. Este catalizador se había utilizado en trabajos previos en un micro reactor y los resultados fueron muy satisfactorios al utilizar cargas de NiO de 16 % y de La_2O_3 de 5% [33, 39]. Por esta razón sería muy interesante su aplicación en el sistema experimental con el que se cuenta de 52 mm de diámetro y 1060 mm de longitud total (apartado 1.6, capítulo 2). Inicialmente se consideró oportuno emplear el catalizador sin óxido de lantano, para luego

comprobar si la modificación del soporte con dicho óxido realmente mejoraba los resultados previamente obtenidos.

Anillos de γ–Al_2O_3 se utilizaron como soporte, en parte por su elevada área superficial, aspecto imprescindible para un soporte catalítico [82]. De forma adicional, el uso de catalizadores estructurados, en lugar de los pellets esféricos o el polvo había resultado beneficioso en el reformado de glicerina por presentar menor tendencia al bloqueo de los poros por la formación de coque [12]. En las plantas industriales de reformado se emplean, generalmente, velocidades espaciales muy elevadas, lo que requiere que el catalizador se fabrique con un tamaño y formas adecuadas para evitar caídas de presión excesivas. En este sentido, la utilización de anillos está generalizada puesto que es una forma que maximiza la fracción vacía del lecho para favorecer el paso de los gases [44].

4.1.1. Método de secado

El primer catalizador preparado fue Ni/γ–Al_2O_3, pretendiendo una carga de NiO de aproximadamente 16 %. Para ello se impregnaron los anillos de γ–Al_2O_3 con una disolución de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, siguiendo el método de impregnación húmeda (designado como H en el nombre del catalizador). Posteriormente se procedió al secado del mismo, de acuerdo con los procedimientos descritos en el apartado 1.6.3 del capítulo 2. En esencia, los dos métodos de secado fueron: secado durante 12 h en un horno convencional (muestra Ni H HC), y secado durante 30 min en horno microondas a una potencia de 100 W (muestra Ni H MW). Como se ha mencionado, una vez secos, se sometieron al proceso de calcinación con el fin de transformar el precursor de níquel en óxido de níquel. Una vez calcinados, se comprobó por diferencia de pesada un aumento de peso de un 25.4 % para Ni H HC y un 25.2 % para Ni H MW, que corresponderían al óxido de níquel añadido al soporte. La discrepancia entre este valor y el 16 % que se pretendía alcanzar podría deberse a que existiera discrepancia entre el volumen de poro real del soporte y el valor considerado, que se había considerado un valor estándar suministrado por el fabricante.

El área superficial de las muestras se determinó por el método BET, mediante ensayo de adsorción de N_2 (apartado 5.1, capítulo 2). Como se observa en la tabla 7.11, el área superficial del soporte fue mayor al de los catalizadores. Esta disminución probablemente fue debida a que las partículas del óxido del metal pueden bloquear los poros del soporte, como se constató en trabajos anteriores al utilizar el mismo catalizador [42, 83, 84]. Sin embargo, cuando se utilizó el

horno microondas para el secado, la disminución del área específica fue menor, pensándose que el bloqueo de poros pudo mitigarse por este método de secado.

Tabla 7.11. *Superficie específica del soporte y los catalizadores secados mediante horno convencional y horno microondas*

Sustancia	S_{BET}, $m^2 \cdot g^{-1}$
γ-Al_2O_3	159
Ni H HC	111
Ni H MW	137

Del análisis por difracción de rayos X de γ–Al_2O_3 y los catalizadores preparados se obtuvieron los difractogramas mostrados en la figura 7.12. Como se puede observar, todas las muestras presentan los principales picos de difracción asignables a Al_2O_3 (JCPDS 86–1410), lo que podría significar que los catalizadores mantuvieron la estructura del soporte tras los tratamientos de impregnación y calcinación [85]. En cuanto al níquel, las dos especies más probables para que se encuentre son el óxido de níquel (NiO) y el aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$). En los difractogramas se diferencian picos que se corresponderían con el NiO con sistema cristalino, como son 43.3º, 62.9º, 75.4º y 79.4º (JCPDS 78–0643), y otros picos como el encontrado a 37.5º, que podría corresponder tanto al NiO como al $NiAl_2O_4$ y γ–Al_2O_3 [84]. La especie predominante observada en los catalizadores parece ser el óxido de níquel; sin embargo, no se podría descartar la presencia de $NiAl_2O_4$, puesto que sus picos característicos (19.5, 31.7, 37.5, 45.3, 60.2, 65.8º, JCPDS 78–1601) están muy cercanos a los de γ–Al_2O_3 pues su estructura de pseudo–espinela presentaría características muy similares al aluminato de níquel [86].

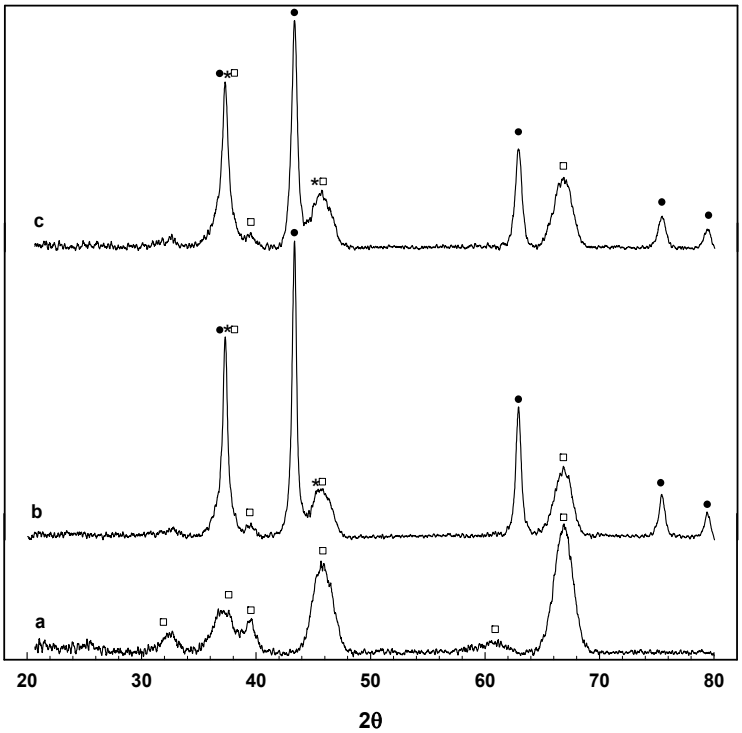


Figura 7.12. *Difractograma de DRX del soporte (a), del catalizador Ni H HC (b) y del catalizador Ni H MW (c). Fases cristalinas:* □ Al_2O_3, ● *NiO,* ∗ $NiAl_2O_4$

Con los resultados del análisis DRX se estimó el tamaño medio de los cristales de NiO para ambos catalizadores, mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.33), utilizando el pico correspondiente al plano (2 0 0) de NiO ($2\theta = 43.3^{o}$). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.12, donde se puede comprobar que el diámetro estimado de cristal resultó ser mayor para el catalizador secado mediante horno convencional que con radiación microondas. Este hecho también está, en cierto modo, representado en el difractograma de DRX, puesto que las reflexiones asignables a NiO de Ni/Al_2O_3 MW son más anchas que las del catalizador Ni H HC, indicando un menor tamaño de cristal que posibilitaría la obtención de un área específica mayor [44]. Tanto la mayor área superficial como el menor tamaño de cristal de NiO parecen indicar que se ha alcanzado una mayor dispersión del óxido metálico mediante la utilización de radiación microondas para el secado del catalizador [83].

Tabla 7.12. *Tamaño medio de los cristales de NiO en los catalizadores secados mediante horno convencional y horno microondas*

Catalizador	D_{NiO}, nm
Ni H HC	19.0
Ni H MW	14.0

Los dos catalizadores preparados también se analizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los espectros completos se muestran en el Anexo D, adicionalmente se realizaron los espectros por zona de mayor interés: Al 2s, O 1s, Ni 2p y C 1s. Los espectros por zona se han analizado para lograr la cuantificación superficial de los porcentajes atómicos superficiales de cada especie empleando como línea base el método de Shirley e integrando el área bajo cada uno de los picos. Los resultados de dicha cuantificación se muestran en la tabla 7.13, junto con las relaciones atómicas en cada uno de los casos.

Tabla 7.13. *Porcentaje atómico superficial de cada una de las especies mediante XPS del soporte y los catalizadores secados mediante horno convencional y horno microondas*

Especie	γ–Al_2O_3	Ni H HC	Ni H MW
Ni 2p	–	5.60	20.34
Al 2s	39.29	36.99	28.42
O 1s	54.44	51.65	43.34
C 1s	6.27	5.75	7.43
Relación Ni/O/Al	0/1.39/1 (0/1.5/1)	0.15/1.40/1 (0.23/1.73/1)	0.72/1.54/1 (0.23/1.73/1)

Como queda reflejado en la tabla 7.13, el porcentaje de Ni superficial detectado varió de forma sustancial con el método de secado del catalizador. Este hecho podría indicar una mayor disponibilidad de esta especie en el catalizador Ni H MW. La relación Ni/Al para este catalizador fue mayor a la relación atómica nominal Ni/Al, por lo que probablemente gran parte de los átomos de Ni se encontrarían soportados sobre la superficie. En cambio en el caso del

secado en horno convencional la relación atómica superficial fue menor a la nominal lo que parece indicar que estas especies se difundieron hacia el interior del soporte.

Por último, se realizó un análisis morfológico del soporte y ambos catalizadores. Para ello se utilizó la microscopía electrónica de barrido y las imágenes más representativas se muestran en la figura 7.13.

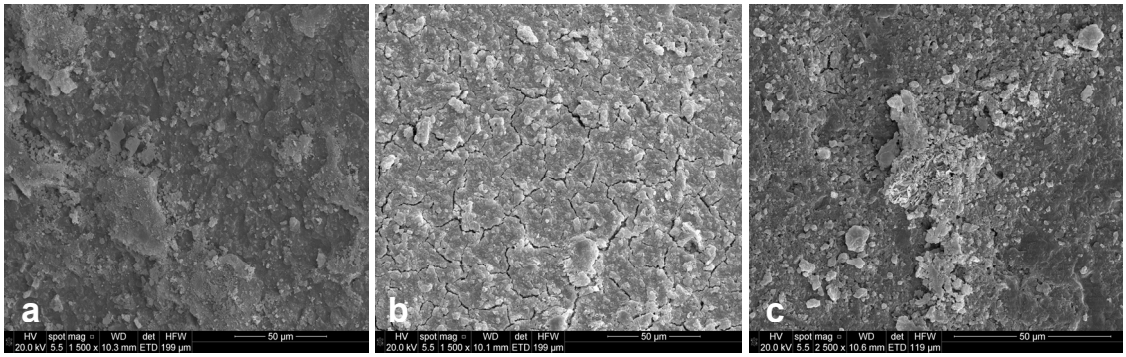


Figura 7.13. *Micrografías obtenidas por MEB del soporte (a), del catalizador Ni H HC (b) y del catalizador Ni H MW (c)*

Como se observa en la primera micrografía (figura 7.13a), la superficie del soporte se caracterizaba por ser una superficie poco regular y sin una apariencia muy cristalina. La adición de precursor del óxido de níquel, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, y los posteriores secado y calcinación de las muestras modificaron la morfología superficial del soporte. La muestra Ni H HC (figura 7.13b) presentó una morfología tipo compacta con la presencia de cavidades y fracturas. Estas cavidades y canales se podrían haber formado por la acumulación y escape de gases de la estructura del precursor [87]. Este efecto también se podía observar en la muestra Ni H MW (figura 7.13c) donde se encuentran pequeños orificios repartidos por toda la superficie y una zona de menor importancia en la esquina superior izquierda de la imagen, en la que se intuye la producción de cierta fractura de la parte más superficial del catalizador. Al mismo tiempo, en ambas muestras de catalizador parecen identificarse pequeños aglomerados de partículas que podrían tener un carácter más cristalino en el caso de Ni H MW.

En el análisis por XPS se ha comprobado que el catalizador secado en horno convencional tenía una menor relación superficial Ni/Al, esto parece indicar que el propio precursor se habría difundido en mayor medida hacia el interior del sólido. Si esto hubiese sido así, la liberación de los grupos nitrato y el agua de hidratación desde las fases más internas podría haber dado lugar a una superficie más fracturada y con cavidades.

El secado de un catalizador en un horno convencional se produciría a través de la evaporación de la humedad desde la superficie de las partículas hacia el interior. La evaporación

del agua más externa podría provocar un gradiente de humedad desde el interior del sólido al exterior, que podría impulsar la migración del agua hacia el exterior, pudiendo ocasionar movimiento de los iones de níquel. En cambio, la radiación microondas se absorbería en mayor magnitud en las zonas con mayor humedad y la evaporación se produciría casi sin gradiente térmico, lo que llevaría a pensar que no se estaría produciendo redistribución de los iones de níquel [88, 89]. La redistribución de los iones de níquel podría ser la causante del mayor tamaño de partícula de los cristales NiO, por la posible formación de aglomerados. Aunque, también cabría esperar que las partículas del metal hubiesen quedado más concentradas en la superficie del catalizador [89]. El que la relación atómica Ni/Al fuera menor para el catalizador secado en horno convencional (tabla 7.13), podría indicar que el secado fue lo suficientemente lento, como para que el posible movimiento de los iones de níquel fuera de baja importancia.

En trabajos previos se propuso que la activación de metano sobre catalizadores de Ni se producía a través de siete átomos del metal, mientras que la de etano precisaba de 12 átomos metálicos, por lo tanto la dispersión del metal y su accesibilidad serán parámetros clave en el SMR [44]. Los resultados de la caracterización de los catalizadores parecen indicar que estas propiedades se ven favorecidas mediante el secado por radiación microondas; además el tiempo de secado se reduce de 12 h a 30 min, por lo tanto, este fue el método que se utilizó para la preparación de los catalizadores utilizados para el SMR de la glicerina.

4.1.2. Método de impregnación

Se utilizaron dos métodos diferentes de impregnación, impregnación húmeda (H) e impregnación por humedad incipiente (HI). La muestra preparada por el primer método se ha designado como Ni H MW y el catalizador preparado mediante impregnación por humedad incipiente se denominó Ni HI MW. En ambos casos, como ha quedado indicado, el secado se llevó a cabo en horno microondas.

Por el método de impregnación húmeda la cantidad de NiO que pareció haberse impregnado fue un 25.2 % (Ni H MW), probablemente por la posible discrepancia entre el volumen de poro real del soporte y el valor considerado. Sin embargo, en el caso de impregnación por humedad incipiente el catalizador mostró un aumento de peso que correspondería a un 16.5 % de NiO (Ni HI MW), un valor más cercano al porcentaje deseado, de 16 %. También por humedad incipiente se preparó el catalizador modificando el soporte con óxido de lantano (Ni/La HI MW). En este caso, los incrementos en el peso del sólido corresponderían a un 16.3 % de NiO y un 5.2 % de La_2O_3.

La medida de la superficie específica por el método BET mostró que la incorporación del óxido de níquel al soporte sin modificar provocaba, en todos los casos, pérdida de área superficial (tabla 7.14). La variación del método de impregnación para Ni H MW y Ni HI MW no repercutió de forma significativa en la S_{BET}; en cambio, el catalizador modificado con óxido de lantano mostró mayor superficie específica que el propio soporte (Ni/La HI MW). En trabajos previos también se había observado que la incorporación de este óxido a la alúmina incrementaba el área superficial de esta y la impregnación posterior del níquel no modificaba el valor anterior [39, 57]. Este efecto se relacionaba con la capacidad de los iones lantano de formar una capa atómica dispersada sobre la alúmina que solo ocurría cuando la carga de lantano era menor de 8.5 μmolLa·m^2 [90], en nuestro caso la carga de lantano rondaba los de 2.5 μmolLa·m^2.

Tabla 7.14. *Superficie específica del soporte y los catalizadores secados mediante horno microondas*

Sustancia	S_{BET}, m^2·g^{-1}
γ-Al_2O_3	159
Ni H MW	137
Ni HI MW	135
Ni/La HI MW	205

El análisis DRX de los catalizadores anteriores se muestra en la figura 7.14. De la observación del difractograma, la única diferencia claramente observable entre los catalizadores compuestos únicamente por NiO y Al_2O_3 fue la mayor intensidad relativa de los picos que corresponderían a la alúmina en el caso de Ni HI MW. Esto podría ser debido a la menor proporción de níquel impregnado para esta última muestra. En este caso también se estimó el diámetro medio de los cristales de NiO para cada muestra (tabla 7.15). El tamaño estimado para el catalizador impregnado por humedad incipiente (Ni HI MW) fue menor al sintetizado por impregnación húmeda (Ni H MW), lo que parece indicar un mayor grado de dispersión de las partículas de NiO, que podría haberse producido por una mejor distribución del precursor durante la impregnación o por haberse impregnado menor cantidad de NiO que podría dispersarse más fácilmente en la superficie del soporte. Probablemente esta segunda razón sea la más válida, puesto que en investigaciones previas el aumento de 20 a 50 % en la carga de NiO en Al_2O_3 provocaba un aumento del tamaño estimado de cristal de NiO de 10 a 25 nm [91]; por lo tanto cabría pensar que un aumento de 2.4 nm fuera atribuible a la carga 8.7 % mayor que provocó la impregnación húmeda.

En el difractograma de la figura 7.14d, correspondiente al Ni/La HI MW, no se ha podido diferenciar ningún pico de difracción perteneciente a las posibles especies cristalinas del lantano,

como pueden ser La_2O_3, $La(OH)_3$, $La_2(CO)_2O_2$ o $LaAlO_3$. Este hecho parece indicar que las especies de lantano serían incorporadas en la red de poros de la alúmina o se encontrarían altamente dispersadas en la superficie como fases amorfas contribuyendo a cristalitos indetectables [39, 57, 60, 83]. En trabajos previos, con el aumento de la proporción de La_2O_3 (10 %) se consiguió detectar cristales de $LaAlO_3$ formados por la interacción a altas temperaturas entre Al_2O_3 y La_2O_3 [60]. La hipótesis de que el óxido de lantano se pueda encontrar altamente dispersado en la superficie de la alúmina formando cristales indetectables por el análisis DRX, además de ser aceptada por otros investigadores [57, 90, 92], podría ser la causa del aumento de área superficial que sufre el catalizador. Por otro lado, este catalizador presentó la estimación de tamaño de cristal de NiO más pequeña, con un valor de 8.8 nm (tabla 7.15); esto parece indicar que el níquel sería capaz de distribuirse más favorablemente gracias a la presencia de las especies procedentes del lantano, como se indicó en trabajos previos [39, 57, 60, 83].

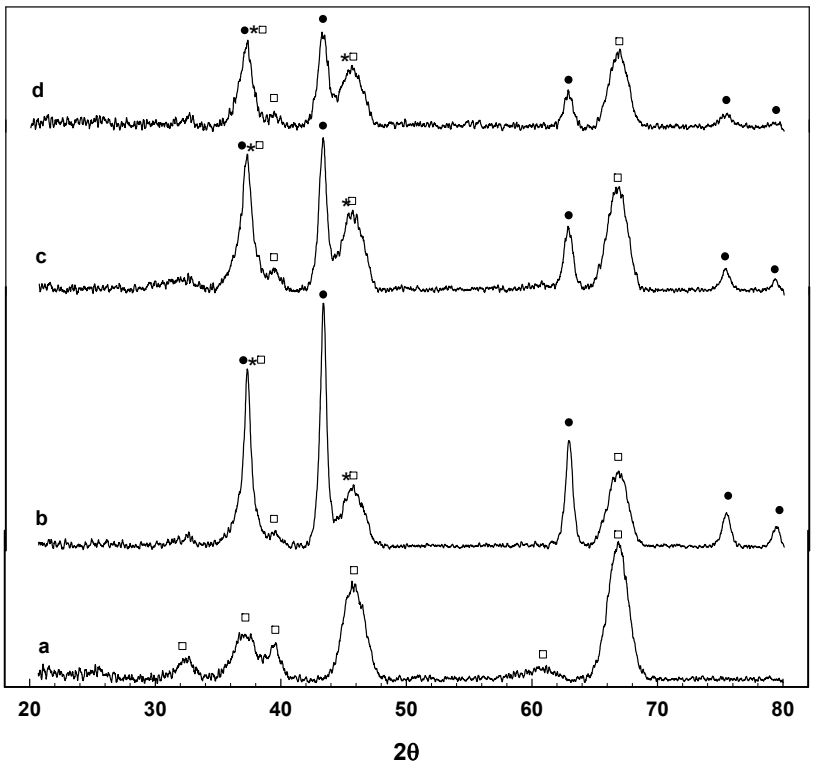


Figura 7.14. *Difractograma de DRX del soporte (a), el catalizador Ni H MW (b), el catalizador Ni HI MW (c) y el catalizador Ni/La HI MW (d). Fases cristalinas: □ Al_2O_3, ● NiO, ∗ $NiAl_2O_4$.*

Tabla 7.15. *Tamaño medio de los cristales de NiO en los catalizadores secados mediante horno microondas*

Catalizador	D_{NiO}, nm
Ni H MW	14.0
Ni HI MW	11.6
Ni/La HI MW	8.8

El análisis de estos catalizadores mediante XPS se muestra en las figuras D.3, D.4 y D.5 del Anexo D. Los elementos identificados en todos los casos fueron Ni, Al, O y C, encontrándose también lantano para el catalizador Ni/La HI MW. Cada una de las especies se ha cuantificado obteniéndose los porcentajes atómicos y las relaciones atómicas superficiales mostradas en la tabla 7.16.

Tabla 7.16. *Porcentaje atómico superficial de cada una de las especies mediante XPS de los catalizadores secados mediante horno microondas*

Especie	Ni/Al_2O_3 MW	Ni/Al_2O_3 HI	$Ni/La/Al_2O_3$
Ni 2p	20.34	9.94	7.35
La $3d_{5/2}$	–	–	0.96
Al 2s	28.42	32.06	35.38
O 1s	43.81	50.04	50.66
C 1s	7.43	7.96	5.65
Relación Ni/La/O/Al	0.72/0/1.54/1 (0.23/0/1.73/1)	0.31/0/1.56/1 (0.13/0/1.63/1)	0.21/0.03/1.43/1 (0.14/0.02/1.67/1)

Del espectro por zona que cubre el intervalo de energía de enlace del Ni2p se puede identificar el máximo de intensidad, que varió en función del catalizador. Este máximo tuvo un valor de 854.8 eV para Ni H MW, de 855.2 eV para Ni HI MW y de 855.6 eV para Ni/La HI MW. La variación de este valor se podría deber a la presencia en mayor o menor medida de NiO y $NiAl_2O_4$ en la superficie del catalizador. Los picos correspondientes a NiO y $NiAl_2O_4$ puros tomarían valores de 853.8 eV y 856.0 eV, respectivamente [93]. Mayores energías de enlace representarían mayor porcentaje de $NiAl_2O_4$, debido a la mejor interacción entre el níquel oxidado y el soporte [94]. Por los valores experimentales mostrados por los catalizadores se esperara la presencia de aluminato de níquel que ya se intuía en el análisis DRX. Las diferencias entre los tres catalizadores analizados no fueron muy pronunciadas y no permitieron tomar conclusiones importantes, principalmente, teniendo en cuenta que en el catalizador Ni/La HI MW se producía un solapamiento de la señal La $3d_{3/2}$ y Ni $2p_{3/2}$, que puede afectar al máximo de intensidad del Ni 2p. Para el La $3d_{5/2}$, el máximo de intensidad no estaba claramente definido, encontrándose entre 835.0 y 835.3 eV. Los valores de referencia de La_2O_3 y $LaAlO_3$ son 834.3 y 833.8 eV, respectivamente; la diferencia del valor experimental con los valores de referencia se atribuyó con anterioridad a la presencia de la capa de lantano muy dispersada y con gran interacción en la superficie de la alúmina [39, 57].

En cuanto al porcentaje superficial de níquel y la relación Ni/Al, la incorporación de lantano disminuyó el nivel de exposición del níquel en el catalizador. Además, la relación La/Al fue un 50 % mayor a su valor nominal. Algunos autores explican este hecho por el posicionamiento de

iones La^{3+} sobre las partículas de NiO, de forma que las partículas de NiO podrían quedar cubiertas por las especies de lantano [39].

La microscopía electrónica de barrido ha servido para observar la textura y morfología de la superficie de los catalizadores. En la figura 7.15 se muestran dos micrografías de cada uno de los catalizadores preparados por humedad incipiente, sin y con óxido de lantano. Las micrografías tomadas desde mayor distancia (figura 7.15a y c) muestran superficies bastante similares que parecen estar compuestas por pequeños agregados de partículas dispersos en la superficie del sólido con morfología irregular. En cambio, al ampliar las imágenes, en el catalizador Ni HI MW (figura 7.15b) parecen distinguirse aglomerados con formas laminadas y estructura cristalina superficial; mientras que en el Ni/La HI MW se verían pequeños gránulos, que cubrirían superficies laminadas con aspecto cristalino. Si fuera cierta la teoría expuesta en bibliografía, estas pequeñas partículas podrían tratarse de partículas de lantano que taparían en parte al óxido de níquel [39]. Por otro lado, estas partículas permitirían mantener la porosidad del soporte, añadiendo superficie adicional.

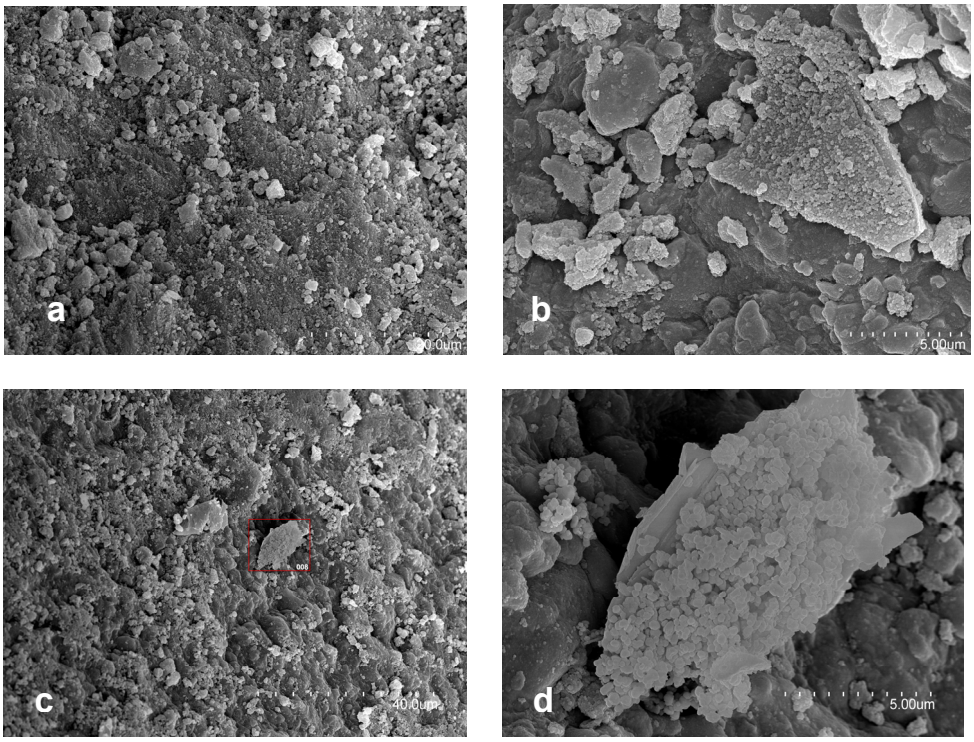


Figura 7.15. *Micrografías obtenidas por MEB del catalizador Ni HI MW (a y b) y el catalizador Ni/La HI MW (c y d)*

Del estudio de los catalizadores Ni H MW y Ni HI MW no se ha observado cambio muy significativo de las propiedades según el método de impregnación. En base a ello, se consideraron las variables operacionales como el menor consumo de precursor, la mayor facilidad para añadir la cantidad deseada de fase activa y el que la impregnación por humedad

incipiente es ampliamente utilizada [12, 36, 38, 41, 57, 60, 78, 86, 95], para tomar la decisión de preparar todos los catalizadores utilizados en el SMR de la glicerina por el método de humedad incipiente.

4.2. Prueba de actividad catalítica

Para comprobar la eficacia del catalizador se llevaron a cabo experimentos con anillos de γ-Al_2O_3 sin impregnar, con níquel impregnado en el soporte (Ni HI MW), con el soporte modificado por óxido de lantano (La HI MW) y con níquel impregnado en el soporte modificado por óxido de lantano (Ni/La HI MW). En la tabla 7.17 se recogen las condiciones experimentales utilizadas en cada caso. En los experimentos realizados en presencia de catalizador, se colocaron 2.0 g de este en la cestilla del primer reactor, en los experimentos realizados sin catalizador se colocaron 2.0 g de anillos de γ-Al_2O_3 en sustitución del catalizador (ver apartado 1.6.3, capítulo 2). La temperatura se fue variando, mientras que el caudal alimento de la mezcla glicerina/agua, la relación S/C del alimento y la relación molar N_2/glicerina, se mantuvieron constantes en 1.15 $g \cdot min^{-1}$, 5.7 y 2.5, respectivamente, los valores que mejores resultados habían reportado en el trabajo realizado solamente con alúmina como material de relleno.

Tabla 7.17. *Condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la actividad catalítica en el SMR de glicerina*

Exp.	Catalizador	Disposición del catalizador	T, ºC
1	–	–	600
2	Ni HI MW	2.0 g 1º reactor	600
3	Ni/La HI MW	2.0 g 1º reactor	600
4	–	–	700
5	Ni HI MW	2.0 g 1º reactor	700
6	Ni/La HI MW	2.0 g 1º reactor	700
7	La HI MW	2.0 g 1º reactor	700

En las figuras 7.16, 7.17 y 7.18 se muestran los resultados de los experimentos realizados a 600 ºC. Concretamente, en las figuras 7.16a y b se aprecia el grado de conversión alcanzado en cada uno de los experimentos, mostrando la relación H_2/glic. y el porcentaje de átomos de carbono que se han convertido a gas. Para alcanzarse una conversión completa a hidrógeno se debería haber alcanzado una relación H_2/glic. de 7, como queda reflejado en la estequiometría de la reacción 7.1 de reformado con vapor del glicerina. Los resultados alcanzados se encuentran muy por debajo de este valor, para los dos catalizadores probados. Inicialmente ambos mostraron actividad elevada, pero después de los 35 min la actividad disminuyó de forma importante. Se produjo un descenso continuado para Ni HI MW, mientras que se mantuvo en

un valor bajo, pero más o menos constante, para Ni/La HI MW. En cuanto al porcentaje de carbono convertido, se obtuvo la misma tendencia sin superarse el 45 %. Ni HI MW fue perdiendo actividad de forma continuada mientras que Ni/La HI MW la mantuvo, en un valor similar al del experimento en el que se utilizaron anillos de Al_2O_3 sin impregnar. Por lo tanto, la mejora que reporta la presencia de catalizador a 600 ºC es una mayor conversión a H_2.

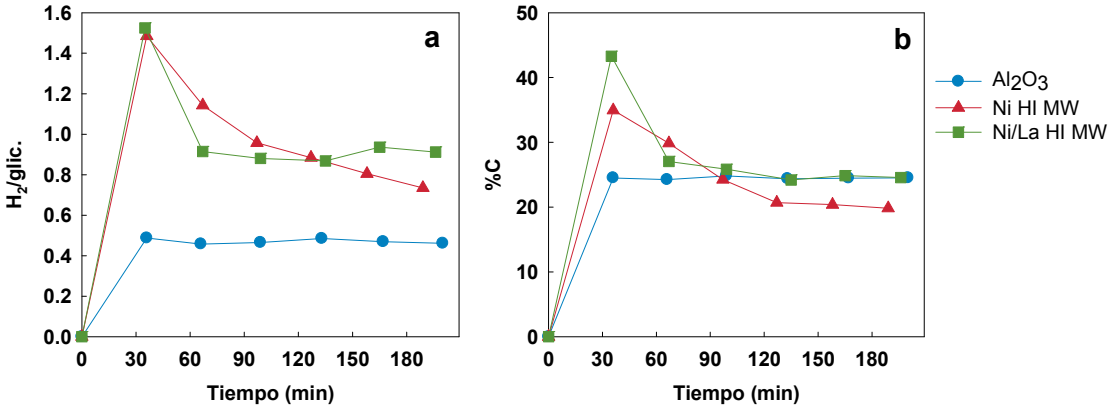


Figura 7.16. Relación H_2/glic. (a) y porcentaje de carbono convertido (b) a lo largo del tiempo para los experimentos sin catalizador, con Ni HI MW y con Ni/La HI MW (600 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

Adicionalmente se representa el volumen generado de gases por gramo de glicerina alimentada y la relación molar CO_2/CO (figura 7.17a y b). De la primera de estas figuras se desprende, como era de esperar, que el aumento de la conversión de H_2 repercute en un mayor caudal de gases generados por unidad de glicerina alimentada. Por otro lado, la presencia de catalizador también ha favorecido la producción de CO_2 en detrimento del CO, es decir, se favoreció la reacción WGS (figura 7.17b).

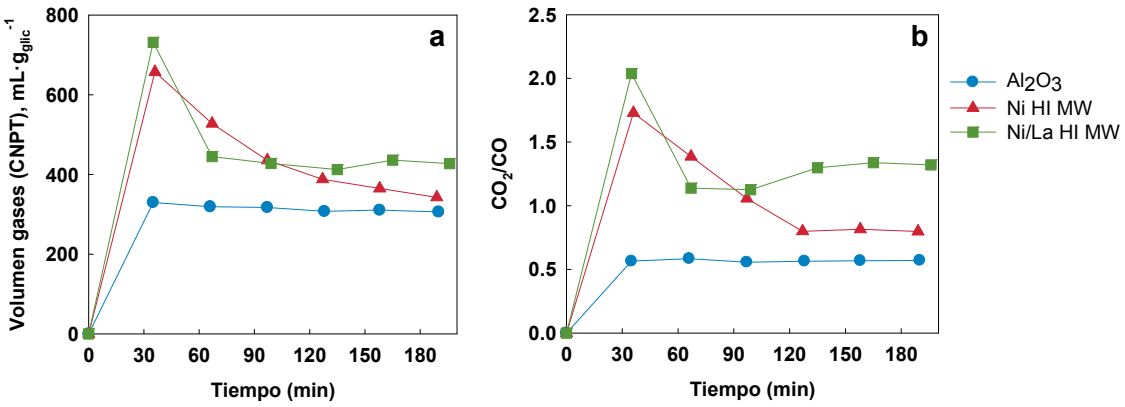


Figura 7.17. Volumen (a) y relación molar CO_2/CO (b) de la corriente gaseosa generada a lo largo del tiempo para los experimentos sin catalizador, con Ni HI MW y con Ni/La HI MW (600 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

Por último, en las figuras 7.18a, b y c se muestra la composición de los gases de salida en los experimentos 1, 2 y 3, respectivamente. La utilización de catalizador supuso una mejora importante en el porcentaje de H_2; pasando de 40 a casi 60 %. A su vez, la concentración total de hidrocarburos producidos disminuyó desde un porcentaje cercano a 14 % hasta menos de 7 %; lo que indica que los catalizadores utilizados también favorecerían el reformado de estos hidrocarburos.

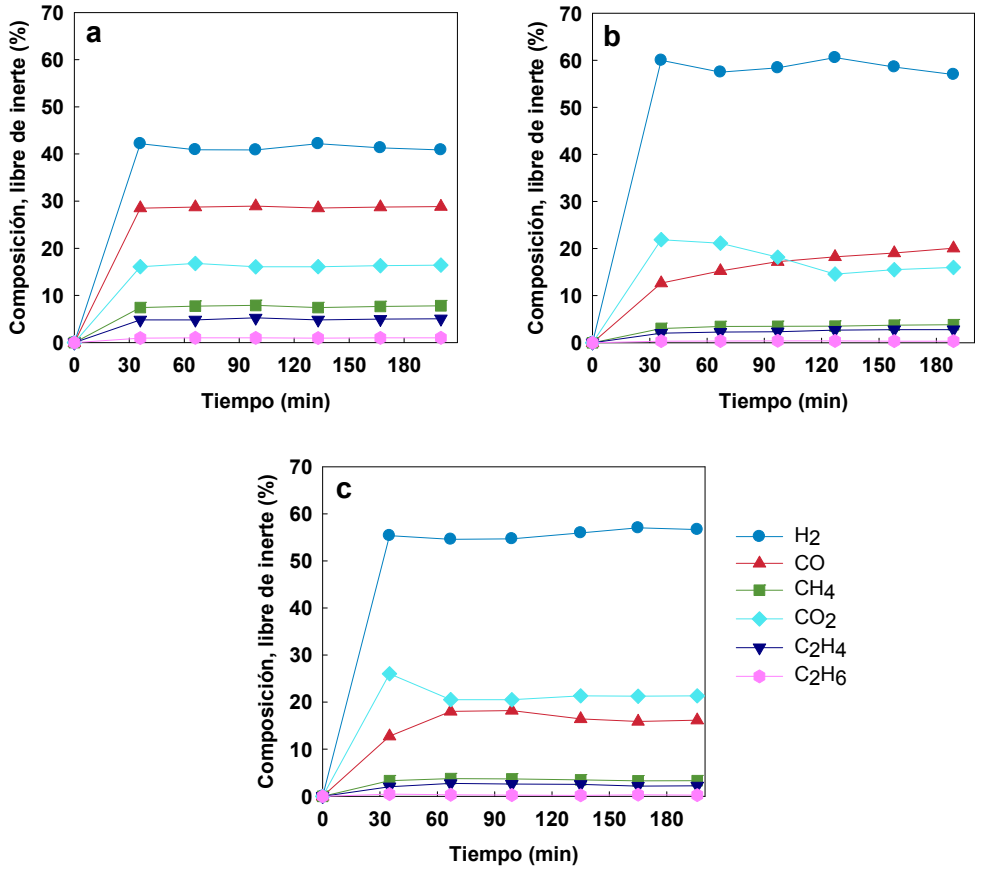


Figura 7.18. *Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo sin catalizador (a), con Ni HI MW (b) y con Ni/La HI MW (c) (600 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

A continuación se muestran los resultados de los experimentos 4, 5, 6 y 7 en los que además de haberse utilizado los catalizadores anteriores se incluyó una reacción con el soporte modificado, sin haberse impregnado níquel (La HI MW), todas ellas se llevaron a cabo a 700 ºC. En la figura 7.19a se observa como la conversión de glicerina a H_2 para los catalizadores Ni HI MW y Ni/La HI MW es mayor que la obtenida en el experimento sin catalizador como ocurría a 600 ºC. Además, con el primero de los catalizadores se produjo una disminución continuada de la producción de H_2, mientras que con el segundo, se produce una disminución significativa en los primeros minutos de reacción pero luego se mantiene en un valor prácticamente constante.

Por otro lado, el soporte modificado (La HI MW) mostró elevada actividad y una estabilidad similar a Ni/La HI MW como ya se había observado en el reformado de etanol [57].

El porcentaje de carbono convertido fue bastante elevado para todos los experimentos (figura 7.19b), incluyendo el no catalizado, por lo tanto el catalizador no tiene un efecto muy significativo en este parámetro, al igual que ocurría a 600 ºC.

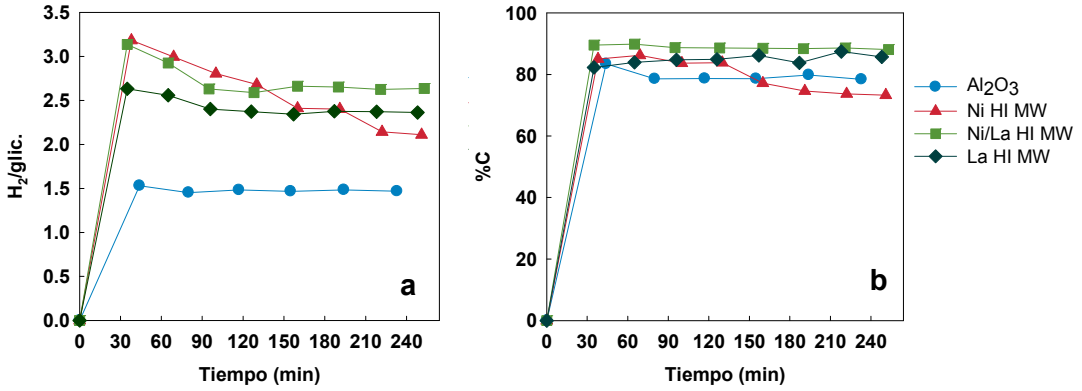


Figura 7.19. *Relación H_2/glic. (a) y porcentaje de carbono convertido (b) a lo largo del tiempo para los experimentos sin catalizador, con Ni HI MW, Ni/La HI MW y La HI MW (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

En cuanto al volumen total de gases producidos (figura 7.20a), de nuevo las diferencias observadas fueron prácticamente la consecuencia de la diferente conversión alcanzada para el H_2, mostrando ambas gráficas las mismas tendencias. La relación molar CO_2/CO (figura 7.20b) fue similar para los dos catalizadores que contenían níquel, con un valor algo inferior al que se obtuvo con ambos a 600 ºC. Igualmente, la relación CO_2/CO para el experimento con Al_2O_3 a 600 ºC fue de 0.56 y a 700 ºC de 0.25. Por lo tanto, una menor temperatura favorecerá la reacción WGS hacia la producción de CO_2, por su carácter exotérmico [2]. Por otro lado, los resultados obtenidos con La HI MW se mantuvieron en un valor intermedio entre los resultados obtenidos para Al_2O_3 y los catalizadores impregnados con Ni.

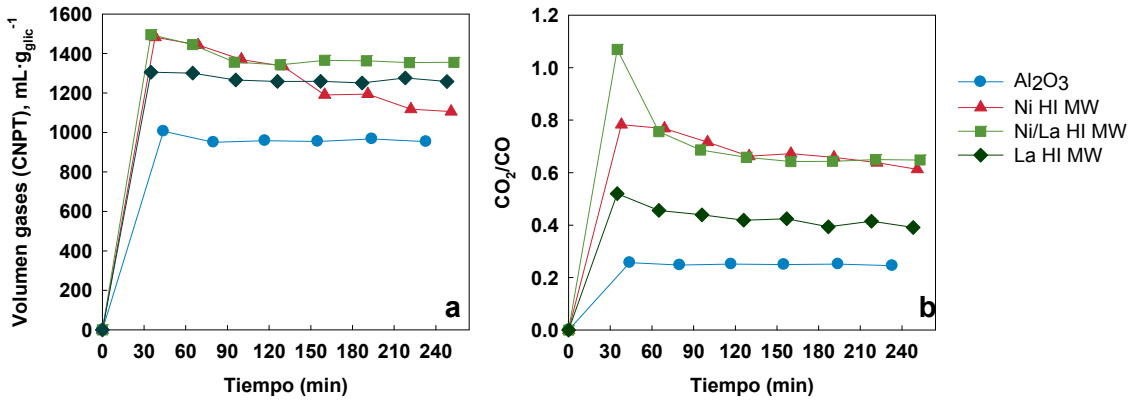


Figura 7.20. *Volumen (a) y relación molar CO_2/CO (b) de la corriente gaseosa generada a lo largo del tiempo para los experimentos sin catalizador, con Ni HI MW, Ni/La HI MW y La HI MW (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

La composición de la corriente gaseosa generada para los experimentos con Al_2O_3, Ni HI MW, Ni/La HI MW y La HI MW se muestran en las figuras 7.21a, b, c y d, respectivamente. Para Al_2O_3, el aumento de la temperatura de 600 a 700 ºC supuso una mayor conversión a H_2, mayor porcentaje de carbono convertido, pero menor transformación del CO a CO_2. Estos hechos se reflejan en la composición de los gases obtenidos con un porcentaje mantenido de H_2, cercano a 40 % y mayor proporción de CO e hidrocarburos que en el experimento 1. Para el catalizador Ni HI MW (Figura 7.21b) no se observó gran variación en la composición respecto al experimento a 600 ºC. En cuanto a la comparación entre catalizadores, el porcentaje medio de H_2 varió de 55 % para Ni HI MW a 51 % para Ni/La HI MW y 50 % para La HI MW, mientras que el porcentaje total medio de hidrocarburos cambió en sentido contrario con valores de 9.5, 8.9 y 7.5 % para La HI MW, Ni/La HI MW y Ni HI MW, respectivamente.

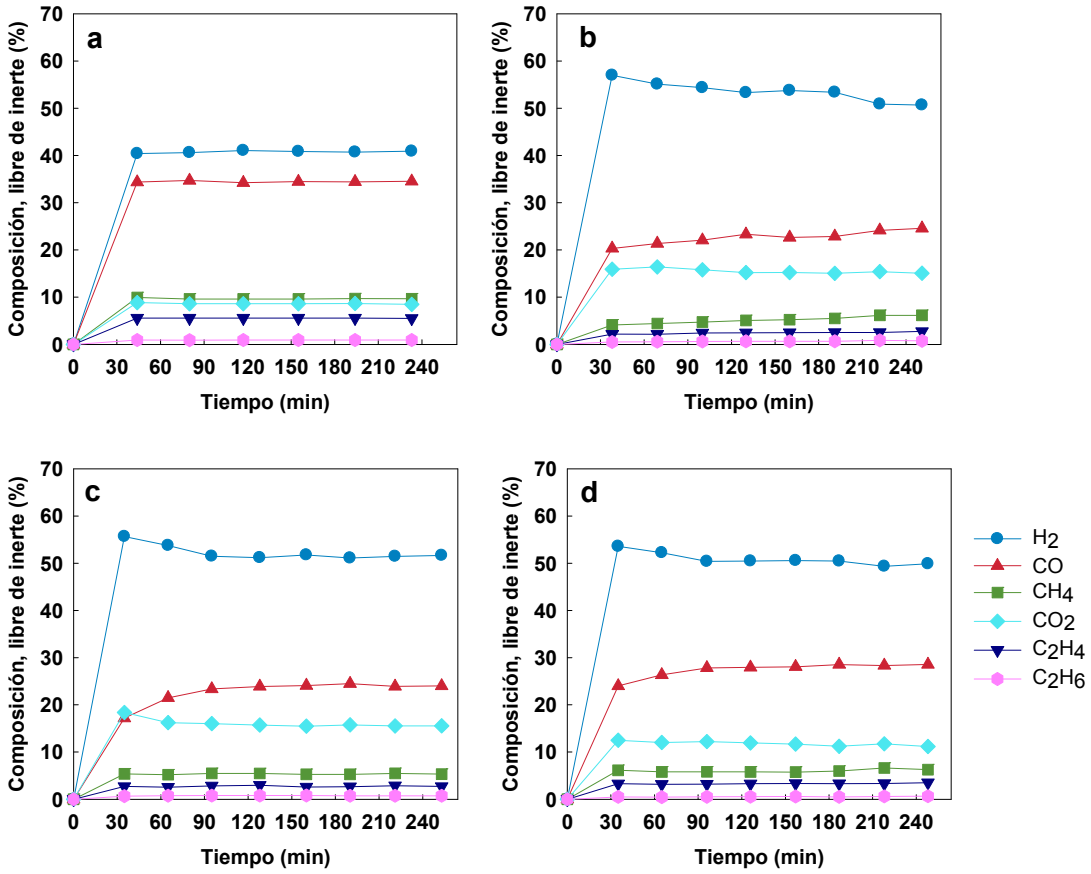


Figura 7.21. Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo sin catalizador (a), con Ni HI MW (b), Ni/La HI MW (c) y La HI MW (d) (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

La utilización de Al_2O_3 en el reformado con vapor puede promover la deposición de carbón porque su carácter ácido promueve reacciones de deshidratación que dan lugar a hidrocarburos promotores de la formación de coque [8, 57]. A modo de ejemplo, se pueden comparar los resultados de los experimentos 4 y 7 en los que se utilizaron Al_2O_3 y La HI MW,

respectivamente. En el primer caso, los hidrocarburos representaron alrededor de un 16 % y en el segundo solamente un 9.54 % (figuras 7.21a y d). Adicionalmente, la presencia de La_2O_3 también mostró elevada actividad catalítica hacia la formación de H_2 y una conversión muy alta de la glicerina (figura 7.19) [57].

Para el SMR de hidrocarburos y alcoholes en presencia de un catalizador con Ni como fase activa, se ha propuesto un mecanismo bifuncional [8, 39, 45, 46, 57] en el cual el Ni y el soporte participan en la activación de las moléculas de hidrocarburos y agua. El metal activa la molécula orgánica por medio de ruptura de los enlaces O–H, $–CH_2–$, C–C y CH_2, favorece la deshidrogenación y promueve la reacción entre los fragmentos orgánicos con los grupos OH del agua. En nuestro caso, la relación H_2/glic. y el %C disminuyó con el paso del tiempo (figuras 7.17 y 7.19). Además el aumento de los porcentajes de C_2H_4 y C_2H_6 (figuras 7.18b y 7.21b), dio a entender una disminución de la elevada capacidad de ruptura de enlaces del catalizador. Los experimentos con Ni/La HI MW mostraron resultados similares a los de Ni HI MW, pero mayor estabilidad con el tiempo, lo que se podría atribuir a dos factores diferentes, el primero que el óxido de lantano disminuye la acidez de la alúmina, por lo que resulta menos favorable la producción de hidrocarburos promotores de la formación de coque [57] y el segundo que el estrecho contacto entre La y Ni, así como la presencia de especies La^{3+} sobre el níquel inhibirían la coquización y sinterización del catalizador [39].

4.3. Caracterización de los catalizadores usados

Los catalizadores utilizados en los experimentos 2 y 3 se caracterizaron con el objetivo de identificar los cambios que se producían en ellos una vez que habían participado en la reacción de reformado de la glicerina a 600 °C y el posible efecto que puede tener la modificación del soporte mediante la incorporación de óxido de lantano.

La superficie específica de ambos catalizadores se vio notablemente disminuida después de haberse sometido a la reacción (tabla 7.18). Como ocurrió en casos anteriores, el catalizador tras una reacción de SMR sufre deposición de partículas de coque, previsiblemente afectan a las propiedades superficiales de este [57, 96, 97]. La menor superficie específica del catalizador podría ser la causa de la mayor pérdida de actividad del catalizador Ni HI MW [98], porque, aunque Ni/La HI MW sufrió una mayor pérdida de superficie específica, esta siguió manteniéndose por encima del valor inicial para Ni HI MW (tablas 7.14 y 7.18).

Tabla 7.18. *Superficie específica de los catalizadores usados*

Sustancia	S_{BET}, $m^2 \cdot g^{-1}$
Ni HI MW usado	123
Ni/La HI MW usado	140

En la figura 7.22 se representan los difractogramas de DRX para los catalizadores Ni HI MW y Ni/La HI MW frescos y usados. Como paso previo a la reacción, el catalizador se somete a reducción en atmósfera de H_2/N_2, por lo que gran parte de las especies de níquel se espera que pasen a convertirse en níquel metálico (Ni^0) [33]. Comparando los difractogramas de los catalizadores frescos con los usados, se pone de manifiesto que los principales picos asignables al NiO ahora no se detectan, mientras que han aparecido nuevos picos que parecen corresponder al níquel metálico: 44.4º, 51.8º, 76.4º (JCPDS 04–850). Aun habiendo sido sometido a reacción, se seguirían detectando especies de Ni^0 en la superficie de los catalizadores. Los picos encontrados en los catalizadores usados a 37 y 45.5º, podrían deberse tanto a Al_2O_3 como a $NiAl_2O_4$, por ser esta especie más difícil de reducir que el NiO [39]. Conocido el difractograma de γ–Al_2O_3 (figura 7.12a), si se comparan las proporciones que guardan el tamaño de los picos entre sí, probablemente exista algo de $NiAl_2O_4$ en el catalizador usado por ser la relación entre alturas de los picos a 37 y 66.5º mayor a la que presenta el difractograma del soporte. Esta especie es más difícil de reducir y podría mantenerse, aunque fuera en baja proporción, en los catalizadores usados [57]. El último aspecto a destacar es que no se encontraron picos asignables a formas cristalinas del carbono, como podría ser el pico a 26.2º (JCPDS 75–1621) para la forma cristalina del carbono grafítico, cosa que sí se había observado en bibliografía [57].

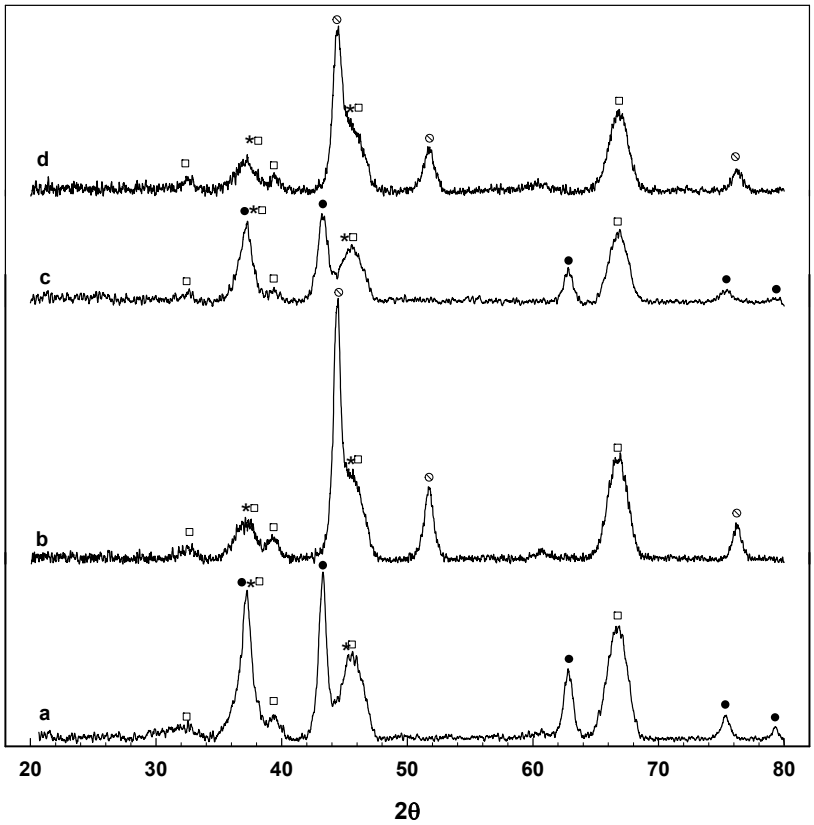


Figura 7.22. *Difractograma de DRX del catalizador Ni HI MW fresco (a) y usado (b) y del catalizador Ni/La HI MW fresco (c) y usado (d). Fases cristalinas:* □ Al_2O_3, ● *NiO,* ∗ $NiAl_2O_4$ *y* ⦸ Ni^0

A continuación se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de los catalizadores usados en atmósfera de aire y con la identificación y cuantificación de los gases desprendidos, mediante el acoplamiento de un espectrómetro de masas (figura 7.23). Los principales gases generados en el proceso fueron H_2O y CO_2, mientras que el CO no se pudo identificar por el solapamiento de su relación m/e, con un valor de 28, coincidente con la relación m/e del N_2 del aire; aunque, por los resultados experimentales no debió representar un porcentaje muy importante. Las curvas de la variación del peso de la muestra con la temperatura mostraron en ambos casos la misma forma. Inicialmente, entre 50 y 150 °C, se produjo una disminución en el peso de la muestra que se podría corresponder con la eliminación del agua físicamente adsorbida en el catalizador. Y, más adelante, sobre los 600 °C, también se produjo una liberación de agua menos significativa que se podría atribuir a las reacciones de deshidratación y la descomposición del agua de cristalización [99]. Por otro lado, hasta los 400 °C se distinguió una región de aumento de peso, durante la cual los átomos de níquel metálico se oxidarían, provocando consumo de oxígeno y el aumento de peso de la muestra [97, 100]. Solapándose con estas regiones, hasta los 300 °C, se originaría la liberación de CO_2, procedente de especies volátiles como reactivos, productos o intermedios de reacción, que una vez liberada el agua presente en el sólido y con el calentamiento podían resultar en óxidos de carbón [12, 57]. Este coque serían residuos

carbonáceos más móviles o productos fisisorbidos que recibirían el nombre de "soft coke" [101]. En algunos trabajos de bibliografía [57], se identifica el CO_2 liberado en la región de 300 a 530 °C como la adscrita a la oxidación de filamentos de coque asociados a las partículas de níquel y, a partir de 530 °C, se produciría la oxidación de depósitos de coque con diferente grado de grafitización. Liberaciones de CO_2 a 730–750 °C se identificarían como provenientes de depósitos de carbono altamente estructurado [12]. Sin embargo en otros estudios con catalizadores utilizados en el SMR, así como estudios concretos de la formación de nanotubos de carbono [78, 102, 103], se afirmaba que la oxidación de especies filamentosas de carbono daba lugar a la liberación de CO_2 a temperaturas entre 450 y 700 °C. En el presente trabajo, el máximo de producción de CO_2 se obtuvo alrededor de los 600 °C para los dos catalizadores analizados, mientras que a menos de 450 °C la oxidación del carbono fue muy baja. Adicionalmente, en los análisis de DRX, en principio, no se observó la presencia de carbono grafítico, lo parecería indicar que el carbono presente en la superficie de los catalizadores debería encontrarse en forma filamentosa o amorfa. En la figura 7.24, se muestran las micrografías obtenidas por MEB de ambos catalizadores, pudiéndose observar una importante proporción de estructuras filamentosas que podría corresponder a carbono filamentoso.

En la técnica de termogravimetría, el análisis cuantitativo del coque depositado es prácticamente la única diferencia que se encontró entre los dos catalizadores analizados. Este valor fue de 4.81 % para Ni HI MW y de 2.49 % para Ni/La HI MW. Este dato parece indicar que la presencia de óxido de lantano en el soporte desfavoreció la deposición de coque sobre el catalizador, ayudando así al mantenimiento de su actividad.

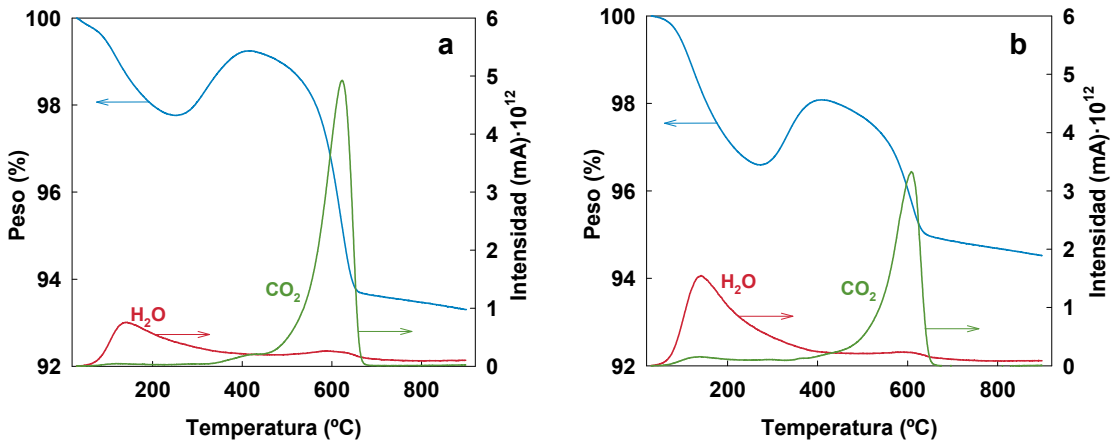


Figura 7.23. Análisis termogravimétrico en corriente de aire y análisis de H_2O y CO_2 del catalizador Ni HI MW usado (a) y Ni/La HI MW usado (b). Derivada del peso con respecto a la temperatura para ambos catalizadores (c) (Continúa)

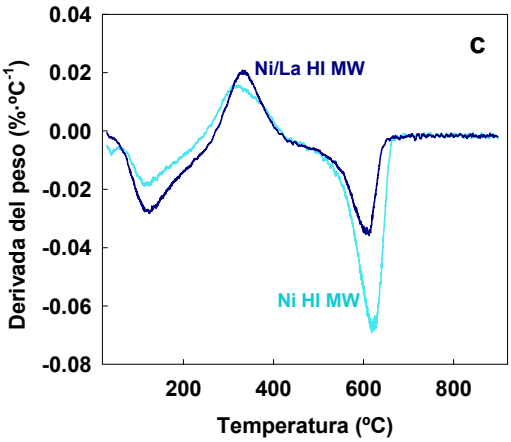


Figura 7.23. *(Continuación) Análisis termogravimétrico en corriente de aire y análisis de H_2O y CO_2 del catalizador Ni HI MW usado (a) y Ni/La HI MW usado (b). Derivada del peso con respecto a la temperatura para ambos catalizadores (c)*

Por último, se llevó a cabo el análisis por microscopía electrónica de barrido de los catalizadores usados (figura 7.24), observándose la presencia de filamentos, que se cree podrían corresponder a carbono filamentoso, en ambos casos. Según se expone en bibliografía, el mecanismo de formación de coque en catalizadores con Ni como fase activa comienza por la disociación de compuestos orgánicos en la superficie de níquel, produciendo especies carbonosas altamente reactivas, como etileno, que pueden experimentar diferentes procesos. Dependiendo de las condiciones, estas pueden reaccionar con agua produciéndose así su reformado, o pueden dar lugar al encapsulamiento de las partículas de Ni, así como pueden diluirse en los cristalitos de níquel, tras lo cual se produciría una nucleación y un crecimiento de filamentos de carbono [102, 104]. El crecimiento de los filamentos podría dar lugar a filamentos sólidos o huecos en función de la velocidad de nucleación y crecimiento de estos, la menor interacción soporte–metal facilitaría el crecimiento de los filamentos que pueden llegar a encapsular las partículas de metal cuando están en elevadas cantidades [96, 105]. Por otro lado, el crecimiento de los filamentos irá separando las partículas del metal, que podrían acabar soportadas sobre los propios filamentos y que en el caso de fuerte interacción con el soporte se produciría cierta deformación de las partículas del metal [96, 106].

En base a lo anterior, la figura 7.24a posiblemente sea el reflejo de una superficie de catalizador con excesiva cantidad de coque filamentoso que puede estar provocando la encapsulación de parte de las partículas de níquel, provocando así la pérdida de actividad que ha mostrado el catalizador Ni HI MW. En cambio, para el catalizador Ni/La HI MW la cantidad de coque depositado habría sido más pequeña; en parte por el carácter menos ácido que adquiere el catalizador con la modificación del soporte y, en parte, porque el contacto cercano entre níquel y lantano podría dar lugar a la formación de intermedios oxi–carbonatos de lantano que

mejorarían la gasificación de los precursores de carbón [39, 57]. Además, parecen observarse unas partículas en las partes finales de los filamentos que según trabajos anteriores [96, 106] podrían corresponder a partículas de metal que permanecerían activas aun aumentándose en gran medida la cantidad de coque depositada. Sin embargo, para el catalizador Ni/La HI MW hay que tener en cuenta que el óxido de lantano se distribuiría en la superficie en forma de bolitas como se observa en la figura 7.4b. Además, por los resultados obtenidos en el experimento 7 (figuras 7.19, 7.20 y 7.21), se demuestra que el propio soporte modificado fue activo, por lo que las partículas que se creen colocadas en los extremos de los filamentos de carbono podrían ser tanto níquel metálico como especies de lantano, manteniéndose la actividad por la menor deposición de coque y/o por la buena exposición del níquel y el lantano.

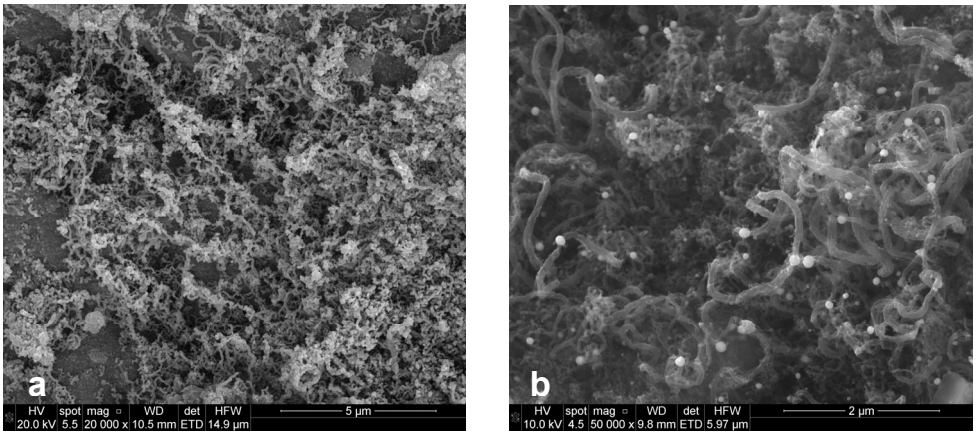


Figura 7.24. *Micrografías obtenidas por MEB de Ni HI MW usado (a) y Ni/La HI MW usado (b)*

En la prueba de actividad se observó que el catalizador sin modificación del soporte (Ni HI MW) sufrió caída de la actividad en corto tiempo de reacción. Por el contrario el catalizador modificado con óxido de lantano, aunque con una menor actividad inicial, mantuvo su actividad a lo largo del tiempo probado, mostrando ambos selectividad hacia la producción de hidrógeno y favorecimiento de la reacción WGS. Por ello se utilizó Ni/La HI MW para el resto de los experimentos de SMR de glicerina.

4.4. Influencia de la disposición del catalizador

El principal objetivo de este estudio concreto es la aplicación del catalizador Ni/La_2O_3/γ-Al_2O_3 (Ni/La HI MW) al sistema experimental del que se dispone, persiguiendo la obtención de un gas rico en H_2 a partir de glicerina. Esto es así porque esta instalación experimental se aleja de los reactores utilizados habitualmente en estudios de laboratorio del reformado de glicerina, debido a sus mayores dimensiones y a la existencia de dos reactores en serie.

El primer paso fue comprobar el efecto de la disposición del catalizador, diferenciando entre colocar todo el catalizador en el primer reactor (exp. 6, tabla 7.19), en el segundo reactor (exp. 8, tabla 7.19) o la mitad del catalizador en el primer reactor y la otra mitad en el segundo (exp. 9, tabla 7.19). El resto de condiciones de reacción se mantuvieron constantes y en todos los casos se rellenaron los dos reactores con bolas de alúmina de 18–19 mm de diámetro, con el objetivo de que la cantidad de relleno no variase de un experimento a otro.

Tabla 7.19. *Condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la disposición del catalizador en el SMR de glicerina*

Exp.	Catalizador	Disposición del catalizador	T, °C
6	Ni/La HI MW	2.0 g 1º reactor	700
8	Ni/La HI MW	2.0 g 2º reactor	700
9	Ni/La HI MW	1.0 g 1º reactor y 1.0 g 2º reactor	700

En las figuras 7.25a y b se muestran los moles generados de H_2 por mol de glicerina y el porcentaje de átomos de carbono convertidos a gases, respectivamente. Mientras que el %C se encontraba entre 85 y 95 %, la relación H_2/glic. no alcanzó ni la mitad del valor teórico que podría alcanzar (máx. relación H_2/glic.: 7). Por lo tanto, el catalizador mejoraba, respecto a los anillos de alúmina sin impregnar, la selectividad a H_2, pero esta mejora no fue suficiente y parte de los átomos de hidrógeno alimentado se estaban utilizando en la producción de hidrocarburos.

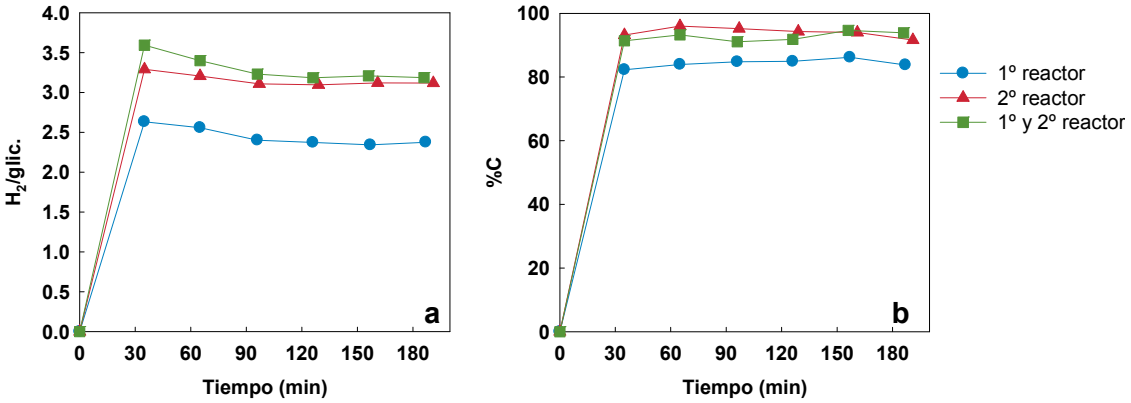


Figura 7.25. *Relación H_2/glic. (a) y porcentaje de carbono convertido (b) a lo largo del tiempo para los experimentos de estudio de la disposición del catalizador (700 °C, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

En cuanto a la disposición del catalizador, la colocación de este en el segundo reactor o distribuido en ambos reactores mejoró la producción de hidrógeno, así como el %C. Por lo tanto, el volumen de gases producido fue también mayor, como se observa en la figura 7.26a, y se favoreció la producción de CO_2 frente a CO (figura 7.26b).

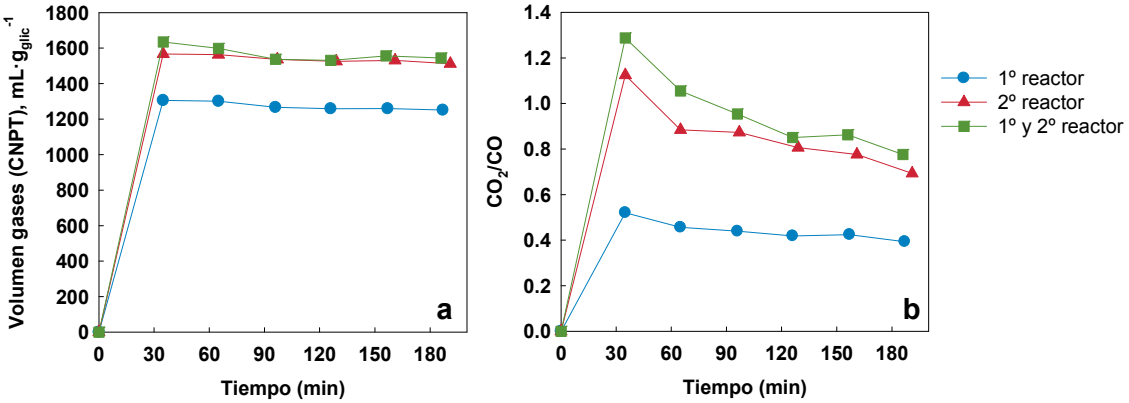


Figura 7.26. Volumen (a) y relación molar CO_2/CO (b) de la corriente gaseosa generada a lo largo del tiempo para los experimentos de estudio de la disposición del catalizador (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

Respecto a la composición del gas producido, el aumento de la producción de H_2 para el experimento con el catalizador en el 2º reactor y en el 1º y 2º reactor provocó que el porcentaje de este gas fuera mayor en estos casos (figura 7.27b y c). Para estos dos últimos experimentos, con el transcurso del tiempo de reacción se fue favoreciendo la producción de CO frente a CO_2, manteniéndose los porcentajes de los hidrocarburos, CH_4, C_2H_4, C_2H_6. Este síntoma es típico de una desactivación del catalizador con Ni como fase activa, aunque suele ir acompañado por la disminución de la producción de H_2, y aumento de la de hidrocarburos [62], efectos no observados en estas reacciones.

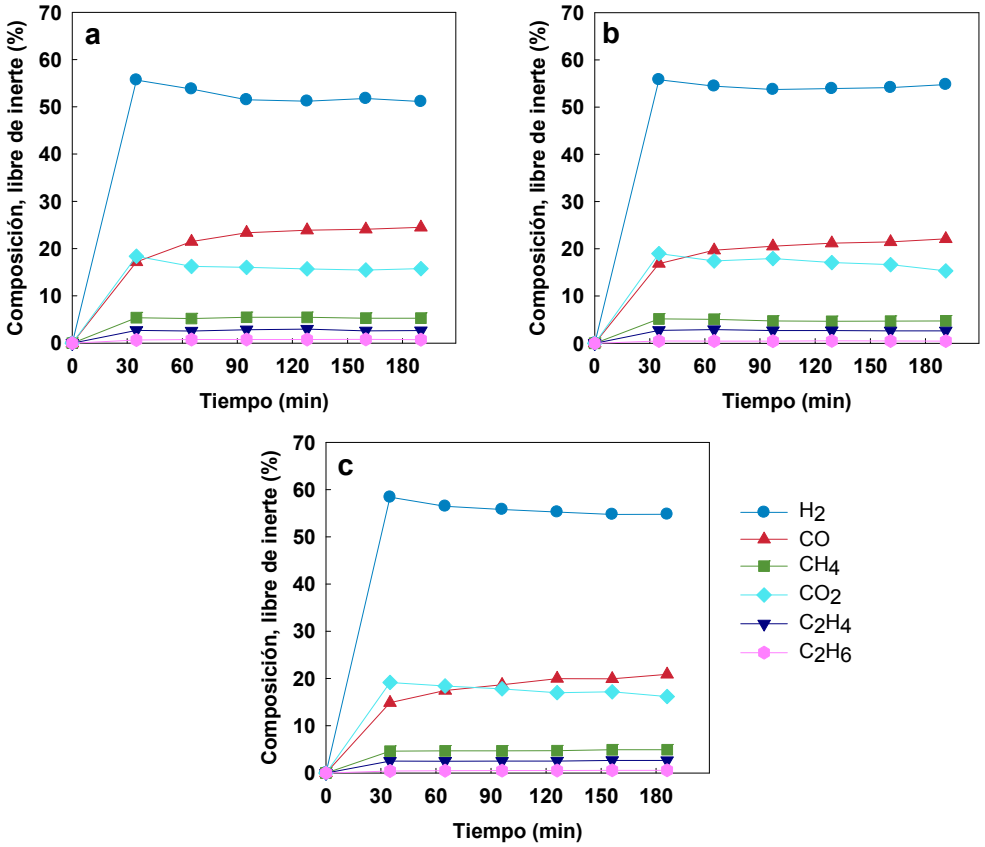


Figura 7.27. Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo con el catalizador en el 1º reactor (a), en el 2º reactor (b) y distribuido entre el 1º y 2º reactor (c) (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

Para la mayoría de la biomasa sometida a tratamiento térmicos se utiliza un proceso en dos unidades, primeramente se produciría la gasificación del alimento y en segundo lugar, el gas producido sería reformado y limpiado [66]. Por lo tanto, aunque la glicerina sea un compuesto químico de relativo bajo peso molecular, la utilización adecuada de las dos unidades de reacción de las que se dispone podría mejorar el resultado obtenido. La presencia del catalizador en el 2º reactor provocaría que la mezcla alimentada entre en contacto con la fase activa en parte disociada y convertida en gases de bajo peso molecular, debido a la reacción parcial que se produce en el primer reactor por estar relleno de α–Al_2O_3. Según estudios bibliográficos, la activación de hidrocarburos requiere de más de un átomo de metal activo y cuanto mayor es el tamaño del hidrocarburo, mayor es el número de átomos requeridos, por lo tanto, menor serían las propiedades catalíticas de una misma cantidad de sólido [107-109]. Por otro lado, realmente los mejores resultados se alcanzaron con parte del catalizador en el primer reactor y otra parte en el segundo; demostrándose efecto sinérgico de la presencia de catalizador en los dos reactores. La aceleración que puede causar una parte de la fase activa en la primera etapa (primer reactor) favorece la actuación del catalizador en la segunda, lográndose, en global, un resultado mejorado.

En cuanto a la formación de CO_2 frente al CO, en el reformado de hidrocarburos con Ni/Al_2O_3 como catalizador, la formación de CO_2 se produce a partir de especies CO adsorbidas sobre los centros metálicos, por interacción con grupos OH adsorbidos sobre los centros Al del soporte (las especies de CO estarán adsorbidas por readsorción del CO formado o por reacción consecutiva de especies adsorbidas) [110]. De modo que cuanto más se han favorecido las reacciones previas de escisión y bajo la existencia de catalizador que pueda captar el CO formado, en mayor medida se producirá formación de CO_2, como ocurre con el experimento que tiene el catalizador repartido en los dos reactores.

La disminución con el tiempo de la conversión de CO hacia CO_2, podría deberse a la inevitable presencia de depósitos de coque, que aunque no afecta fuertemente a la capacidad activa del metal hacia la producción de H_2, sí que irían cubriendo la superficie del soporte, disminuyendo la capacidad de actuación de los centros Al.

4.5. Influencia de la cantidad de catalizador

Una vez determinado que el método de actuación más adecuado es la colocación de parte del catalizador en el primer reactor y otra parte en el segundo, se decidió probar diferentes

cantidades de catalizador con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos. En la tabla 7.20 se recogen las condiciones de operación para el estudio de la cantidad de catalizador.

Tabla 7.20. *Condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la cantidad de catalizador en el SMR de glicerina*

Exp.	Catalizador	Disposición del catalizador	T, °C
9	Ni/La HI MW	1.0 g 1º reactor y 1.0 g 2º reactor	700
10	Ni/La HI MW	1.5 g 1º reactor y 1.5 g 2º reactor	700
11	Ni/La HI MW	2.0 g 1º reactor y 2.0 g 2º reactor	700
12	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	700
13	Ni/La HI MW	3.0 g 1º reactor y 3.0 g 2º reactor	700

Los resultados de este estudio se van a referir a la cantidad total de catalizador colocada en el sistema, teniendo en cuenta que se coloca un 50 % en el primer reactor y otro 50 % en el segundo. Conforme se aumentó la cantidad de catalizador, aumentó la producción de H_2 hasta los 5 g (figura 7.28a). Cuando se añadieron 6 g disminuyó la producción de este gas; aunque, como se observa en la figura 7.28b, el %C fue prácticamente el mismo para todas las reacciones. Un efecto similar fue observado al variar el tiempo espacial en función de la cantidad de $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ en el reformado de bio–aceite, aunque en ese caso la diferencia entre las dos cargas mayores de catalizador fue algo menor [59].

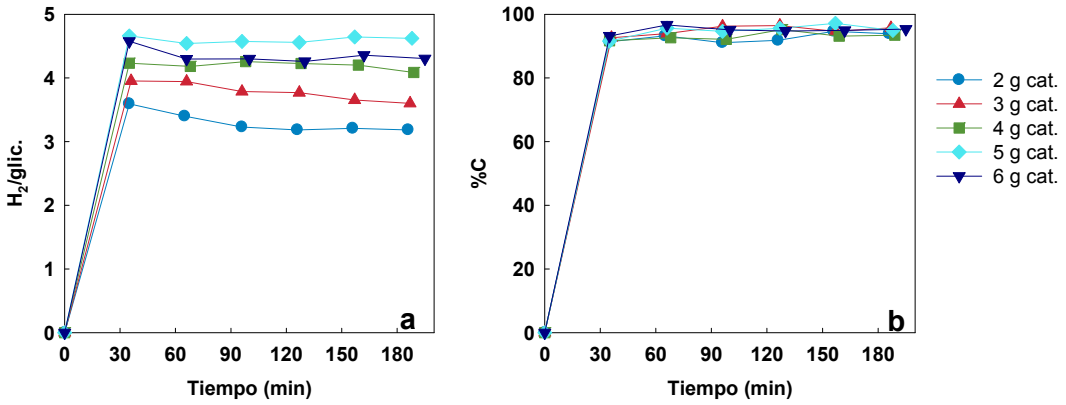


Figura 7.28. *Relación H_2/glic. (a) y porcentaje de carbono convertido (b) a lo largo del tiempo para los experimentos de estudio de la cantidad de catalizador (700 °C, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

El volumen de gases generados por gramo de glicerina alimentada (figura 7.29a) siguió la misma tendencia que la producción de H_2. Por otro lado, las condiciones que favorecieron la producción de H_2, también favorecieron la producción de CO_2 frente a CO, como se observa en la figura 7.29b. Además, en esta figura se observa como el paso del tiempo afecta a la selectividad del catalizador produciéndose para las menores cantidades de catalizador (2 y 3 g) una disminución de la relación CO_2/CO a lo largo del tiempo.

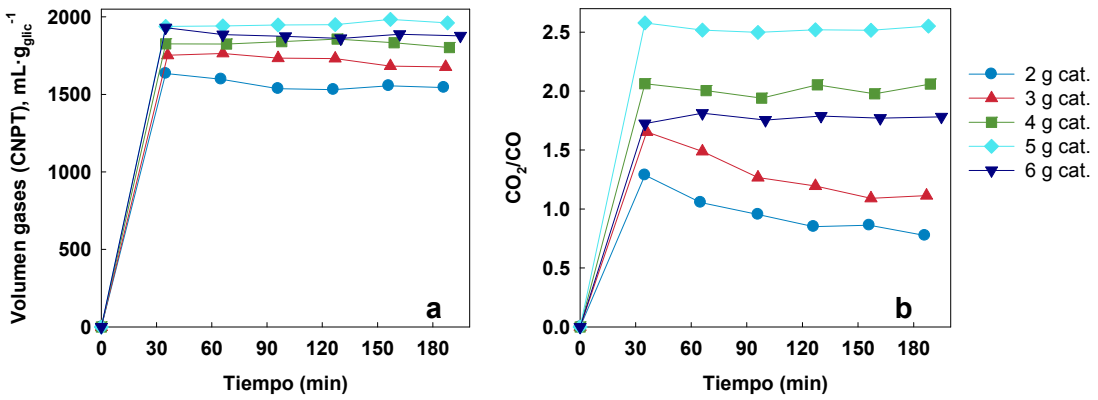


Figura 7.29. *Volumen (a) y relación molar CO_2/CO (b) de la corriente gaseosa generada a lo largo del tiempo para los experimentos de estudio de la cantidad de catalizador (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

Respecto a la composición de los gases de salida (figura 7.30), en todos los casos el porcentaje de H_2 representó un valor cercano al 60 %, variando la composición del 40 % restante según el experimento. La proporción media de los hidrocarburos fue de 7.7, 5.5, 3.8, 3.1 y 3.3 % para los experimentos con 2, 3, 4, 5 y 6 g de catalizador, respectivamente. Por lo tanto, hasta los 5 g de catalizador, al aumentar la cantidad de este disminuyó el porcentaje de hidrocarburos producidos, generándose más óxidos de carbono, concretamente más CO_2.

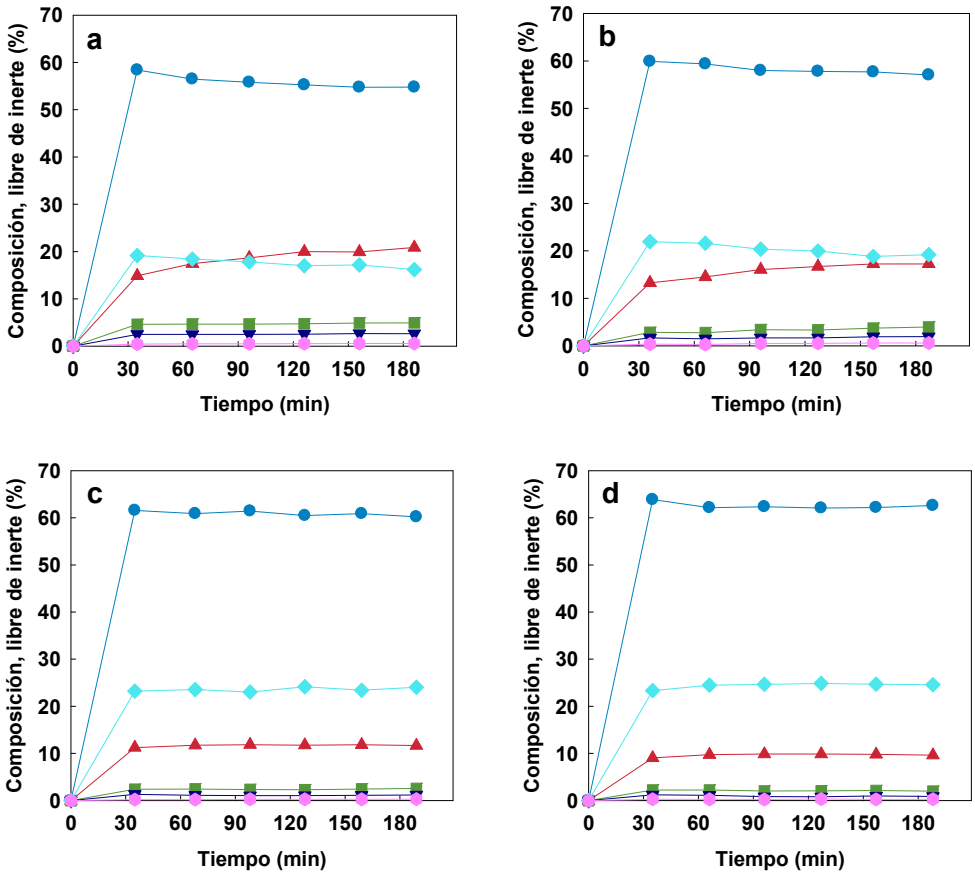


Figura 7.30. *Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo con 2 g (a), 3 g (b), 4 g (c), 5 g (d) y 6 g totales de catalizador (e) (700 ºC, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.) (Continúa)*

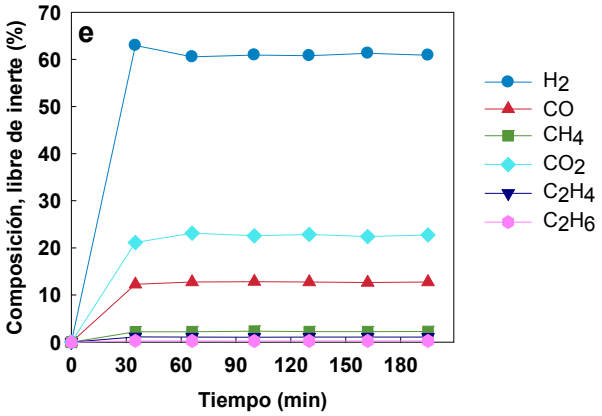


Figura 7.30. (Continuación) Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo con 2 g (a), 3 g (b), 4 g (c), 5 g (d) y 6 g totales de catalizador (e) (700 °C, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

Los efectos observados de mayor producción de H_2, mayor selectividad hacia CO_2 y menor hacia CO e hidrocarburos al aumentar la carga de catalizador, están directamente relacionados con la disponibilidad de mayor o menor cantidad de este para el contacto entre los reactivos [41, 111]. Estos mismos efectos se observaron en el SMR de glicerina en presencia de diferentes catalizadores con Ni como fase activa, cuando se disminuía el caudal de la mezcla alimento [41] o cuando se aumentaba la carga de fase activa en el catalizador [111]. Además, a los caudales más elevados glicerina/agua, con el tiempo de reacción se produjo una disminución de la selectividad a CO_2 y un aumento de la de CO, tal y como sucede para las cantidades de catalizador de 2 y 3 g (figuras 7.29b, 7.30a y 7.30b).

4.6. Influencia de la temperatura de reacción

La última variable de operación estudiada fue la temperatura de reacción, que en el SMR es una de las variables más influyentes [37]. Se estudiaron los resultados de las reacciones a 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 °C, cargándose 2.5 g de catalizador en cada uno de los reactores (tabla 7.21).

Tabla 7.21. Condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la temperatura de reacción en el SMR de glicerina

Exp.	Catalizador	Disposición del catalizador	T, °C
14	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	500
15	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	600
12	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	700
16	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	800
17	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	900
18	Ni/La HI MW	2.5 g 1º reactor y 2.5 g 2º reactor	1000

Tanto la conversión del alimento a H_2 como la conversión del carbono a gases aumentaron con la temperatura como se muestra en las figuras 7.31a y b, respectivamente. La

endotermicidad de la reacción de reformado de la glicerina es el factor al que se le atribuye esta mejora de los resultados con la temperatura (reacción 7.1) [1, 64, 67, 111]. Por otro lado, la termodinámica de las reacciones que intervienen en el SMR de la glicerina determina una temperatura óptima para cada relación S/C del alimento [20, 37, 64, 112, 113]. Bajo las condiciones en las que se ha trabajado, esta temperatura resultó ser 900 ºC, a partir de la cual no se mejoraron los resultados obtenidos. En cuanto a la reacción a 500 y 600 ºC, la producción de gases fue disminuyendo a lo largo del tiempo, siendo estos síntomas típicos de desactivación del catalizador [62]. La descomposición de los hidrocarburos para la formación de coque se favorece a elevadas temperaturas como se muestra en las reacciones 7.8 y 7.11. Sin embargo, existen otras reacciones en las que interviene el CO, como la reacción Boudouard (reacción 7.9) que se ve favorecida a temperaturas menores de 700 ºC. Otra ruta paralela de formación de coque es la deshidratación del sustrato para formar olefinas, las cuales podrían desorberse, reformarse o polimerizar para dar depósitos de carbono. En trabajos anteriores se ha observado que por debajo de 700 ºC es habitual encontrar etileno, acetaldehído o acroleína, productos de la deshidratación de los sustratos y promotores de la formación de coque [112, 113]. En este trabajo, por diferencia de pesada de las cestillas no se obtuvieron diferencias significativas en la cantidad de coque depositada a las diferentes temperaturas, pero por los resultados obtenidos por otros autores anteriormente, la mayor tasa de deposición de coque que se suele producir a temperaturas menores de 700 ºC suele ser la razón de que los catalizadores se desactiven en mayor medida bajo estas condiciones [64, 111-113].

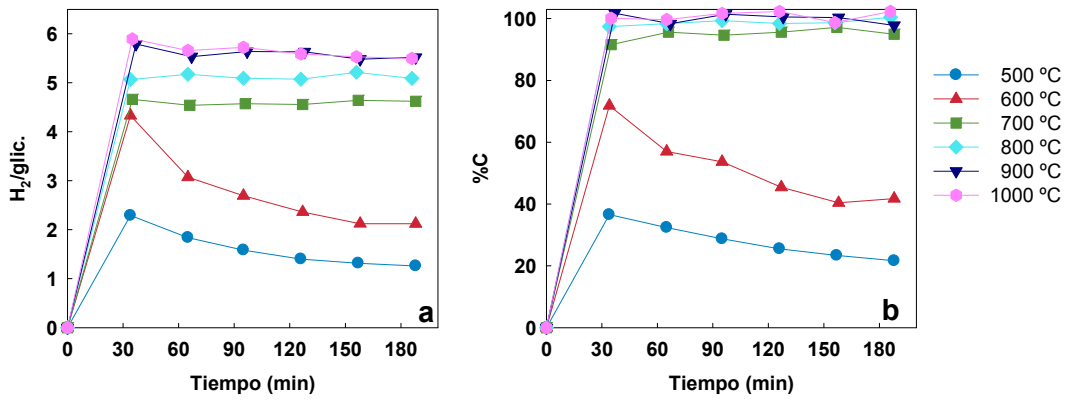


Figura 7.31. *Relación H_2/glic. (a) y porcentaje de carbono convertido (b) a lo largo del tiempo para los experimentos de estudio de la temperatura de reacción (2.5 g cat. 1º reactor y 2.5 g cat. 2º reactor, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

El volumen de gases producidos (figura 7.32a) mostró la misma tendencia que la producción de H_2 y la conversión de carbono. Por su parte, la relación CO_2/CO disminuyó con el aumento de la temperatura de reacción, como resultado de la naturaleza exotérmica de la reacción WGS (reacción 7.3). Esta reacción está desfavorecida a altas temperaturas, por lo que para obtener

altas conversiones de CO a CO_2 sería necesario disminuir la temperatura del proceso o aumentar la concentración de agua en la corriente de entrada al reactor [27, 64, 111, 114].

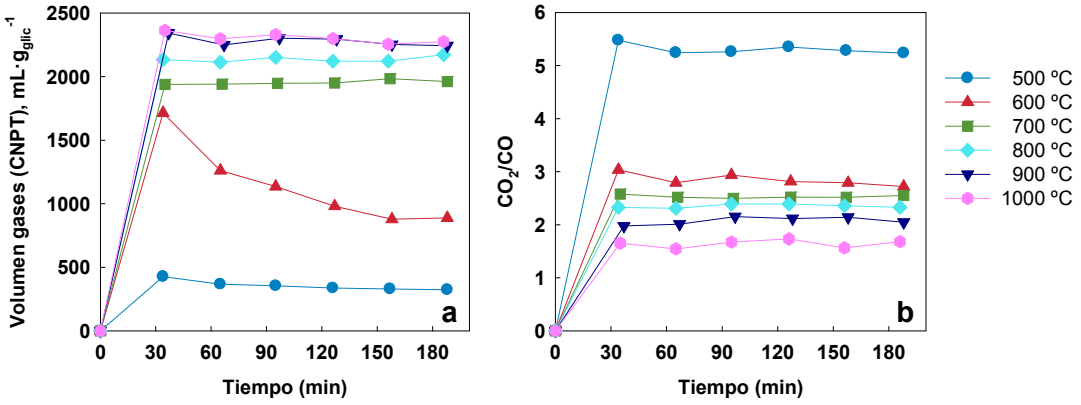


Figura 7.32. *Volumen (a) y relación molar CO_2/CO (b) de la corriente gaseosa generada a lo largo del tiempo para los experimentos de estudio de la temperatura de reacción (2.5 g cat. 1º reactor y 2.5 g cat. 2º reactor, 1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

Como se observa en la figura 7.33, a partir de 700 ºC, el porcentaje medio de H_2 fue aumentando con la temperatura alcanzando 65 % tanto a 900 como a 1000 ºC. Por su parte, el porcentaje medio de hidrocarburos fue de 3.4, 3.0, 1.9 y 1.5 % a 700, 800, 900 y 1000 ºC, respectivamente; produciéndose una disminución al aumentar la temperatura. Ambos comportamientos vienen conducidos por el favorecimiento de las reacciones endotérmicas de reformado de los diferentes hidrocarburos [44]. Por otro lado, a 500 y 600 ºC el elevado desplazamiento de la reacción WGS hacia la producción de CO_2 e H_2 permitió que estos gases tuvieran mayor selectividad que el resto, con altos porcentajes de la corriente de salida del reactor (figura 7.33a y b).

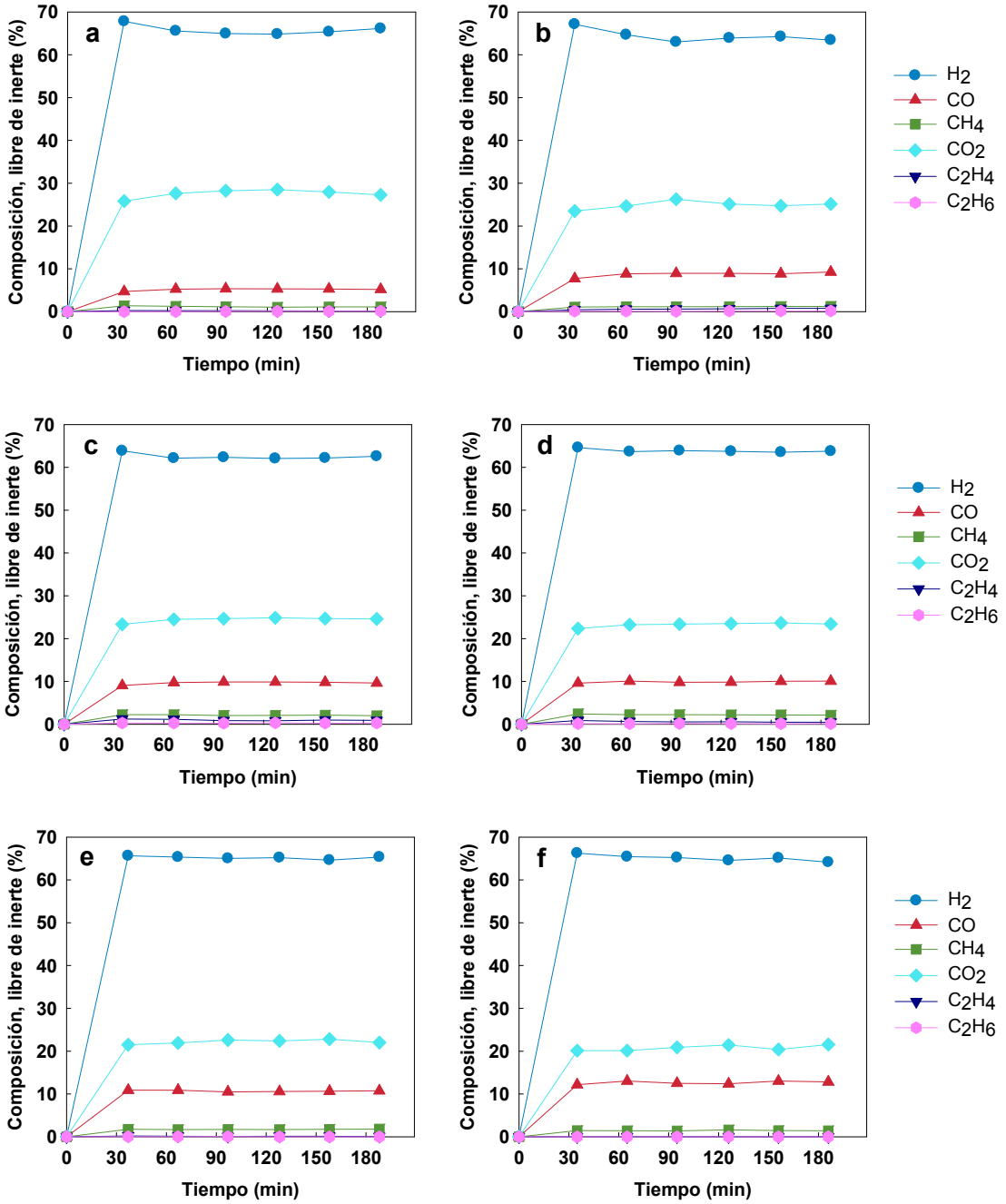


Figura 7.33. Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo a 500 °C (a), 600 °C (b), 700 °C (c), 800 °C (d), 900 °C (e) y 1000 °C (f) (2.5 g cat. 1º reactor y 2.5 g cat. 2º reactor, 1.15 $g \cdot min^{-1}$ mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)

5. REFORMADO CATALÍTICO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA Y ADSORCIÓN SIMULTÁNEA DE CO_2

En último lugar se comprobó el efecto que tendría la utilización del catalizador sintetizado junto con óxido de calcio que actuaría como adsorbente de CO_2. Las condiciones que resultaron más favorables en el estudio del proceso SE–SMR fue el trabajar a 600 °C con CaO como adsorbente (apartado 3). A su vez en el reformado catalítico de la glicerina (apartado 4), las condiciones en las que se obtuvo una mayor actividad catalítica, comparando con los resultados obtenidos sin catalizador, fue con la utilización de 2.5 g de Ni/La HI MW en cada uno de los dos reactores, a 700 °C. Teniendo en cuenta que se dispone de dos reactores en serie con hornos independientes se colocó el catalizador en uno de ellos y el adsorbente en el otro, de forma que las temperaturas fueran de 700 y 600 °C, respectivamente. La cantidad total de catalizador (5 g) se colocó en el primero de los hornos, esperando que en primer lugar se desarrollase el proceso de reformado con vapor. Y el CaO (0.75 mol) se colocó en el segundo reactor, de forma que se pudiera producir la adsorción del CO_2 generado, favoreciéndose reacciones de reformado y la reacción WGS [115, 116].

El sistema se sometió a varios ciclos de reutilización del catalizador y el adsorbente. En las figuras 7.34 y 7.35 se muestran los resultados obtenidos utilizando líneas verticales discontinuas para separar los ciclos. Después de cada uso, se pasó durante una hora una corriente 50 % H_2/N_2 a 700 °C para reducir el níquel que se pudiera haber oxidado por el contacto con el vapor de agua y, a continuación, el reactor que contenía CaO se calentó a 900 °C durante otra hora para que se liberase CO_2 captado en el ciclo anterior.

En la figura 7.34, se representa la relación H_2/glic. media para las reacciones llevadas a cabo sólo con catalizador a diferentes temperaturas (líneas continuas) y los valores experimentales que se obtuvieron al utilizar Ni/La HI MW y CaO conjuntamente. El resultado en los primeros dos ciclos (600 min de reacción) es que la conversión a hidrógeno pasa de 4.6 sin adsorbente a alrededor de 5.15 cuando se utiliza CaO. Los valores obtenidos fueron similares a los alcanzados a 800 °C, habiéndose utilizado 700 y 600 °C. En los subsecuentes ciclos, la conversión a H_2 no se mantuvo constante, mostrando un valor más elevado al principio del tiempo de reacción que iba disminuyendo, sin llegar a ser menor al valor obtenido en los dos primeros ciclos.

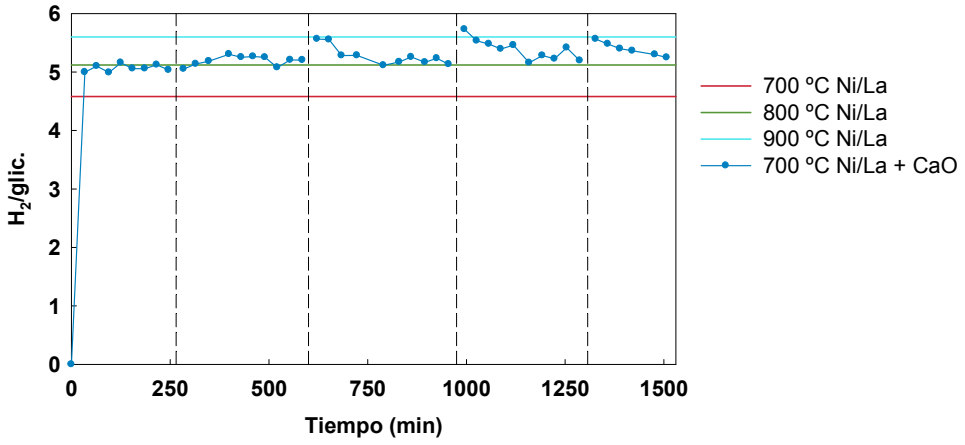


Figura 7.34. *Relación H_2/glic. a lo largo del tiempo para el experimento con Ni/La HI MW y CaO, tras varios ciclos de reutilización (1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

Por otro lado, se tiene la composición de la corriente de salida, que también varió a lo largo de los ciclos (figura 7.35). Los porcentajes más elevados de H_2 alcanzados hasta el momento habían sido de 65–66 %, con la incorporación del CaO este porcentaje aumentó hasta un valor medio de 68–69 %. Como tendencia general, a lo largo de los ciclos se produjo un aumento del porcentaje de CO_2 y una disminución del de CO. En trabajos anteriores con adsorbente de CO_2 se consiguió que la concentración de este gas en la corriente de salida fuera nula [4, 21]. En el presente caso, los gramos de CaO utilizados, resultarían suficientes para adsorber el CO_2 generado durante 145 min de reacción si se generara una cantidad de CO_2 igual a la generada en el experimento 12 (tabla 7.20, figura 7.33b). Sin embargo, lo que se observa es que el CO_2 representa alrededor de un 15 % del gas total, desde los primeros momentos de reacción, por lo tanto no se produjo en ningún momento una adsorción total de este gas. Este hecho, junto con que en otros estudios de laboratorio se alimenta menos caudal de glicerina por gramo de catalizador [22], pueden ser los causantes de que no se alcancen porcentajes de H_2 mayores del 70 %. En general, la pérdida de actividad de un adsorbente se observa como una disminución del porcentaje del caudal de H_2 y un aumento del de CO_2, CO y CH_4, produciéndose una mayor separación entre los porcentajes de los dos óxidos de carbono cuanto menor es la adsorción, acercándose a la composición que se obtendría sin adsorbente [117-119]. Las tendencias observadas en la figura 7.35 muestran esta pérdida de actividad con el transcurso de los ciclos, pero en ningún caso se ha llegado a unas condiciones más desfavorables que las obtenidas con el uso aislado del catalizador. Por lo que cabría pensar que el catalizador vaya a mostrar un deterioro más lento que el óxido de calcio.

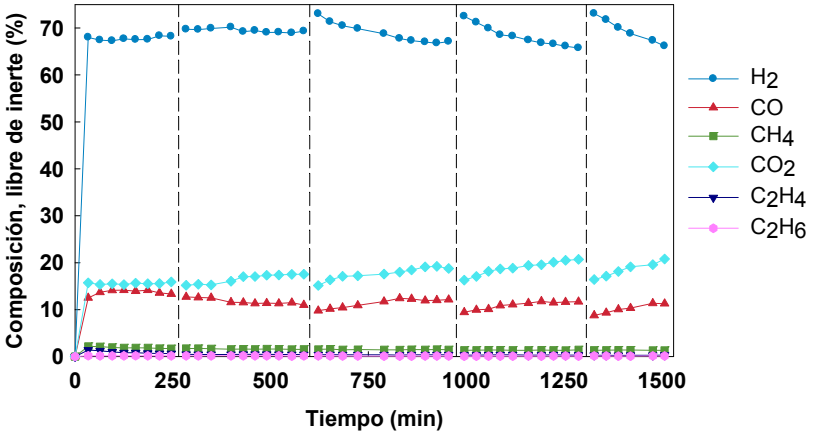


Figura 7.35. *Composición del gas de salida del reactor a lo largo del tiempo para el experimento con Ni/La HI MW y CaO, tras varios ciclos de reutilización (1.15 g·min^{-1} mezcla glic./agua, 5.7 S/C, 2.5 N_2/glic.)*

La adsorción de CO_2 se suele producir en la superficie del adsorbente formando una capa de $CaCO_3$, a través de la cual se tendrá que difundir el nuevo CO_2 para ser adsorbido. Este fenómeno ralentiza la adsorción en esta segunda etapa y puede ser el causante de que no se haya producido la adsorción total de CO_2 en ningún momento de la reacción [80, 81]. Por otro lado al comienzo del tercer, cuarto y quinto ciclo se alcanzó mayor producción de hidrógeno que en los dos anteriores, este aspecto podría ser una muestra de cierta pérdida de actividad del catalizador que al regenerarse alcanzaría incluso mayor actividad que inicialmente, como se ha podido observar en casos anteriores [62]. No se espera que este hecho venga causado por la presencia de CaO, debido a que otros autores pusieron de manifiesto que su capacidad inicial de carbonatación, en general, disminuye por una posible sinterización después de su tratamiento a alta temperatura [120, 121]. En cambio, la sinterización del CaO sí podría ser la causa de la rápida pérdida de actividad observada en cada ciclo por una más rápida saturación de la superficie sinterizada que mostrará menor área superficial [117].

En conclusión, la combinación del catalizador $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ con un adsorbente de CO_2 mejora en gran medida la producción de H_2 en el reformado de la glicerina con vapor de agua. Se debería pensar en la mejora de la estabilidad del CaO, por ejemplo, mediante la dispersión de nanopartículas de CaO en soportes de óxidos metálicos por síntesis química [122-124], utilizando precursores de calcio potencialmente resistentes a la sinterización [124, 125], un tratamiento de hidratación de CaO para recuperar la actividad [126] o desarrollando elevada área superficial para el $CaCO_3$ [127].

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Adhikari, S., Fernando, S.D., Haryanto, A. 2009 "Hydrogen production from glycerol: An update" *Energy Conversion and Management*, 50, 2600-2604.

[2] Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., Andrews, J. 2008 "Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen" *Bioresource Technology*, 99, 5851-5858.

[3] Avasthi, K.S., Reddy, R.N., Patel, S. 2013 "Challenges in the Production of Hydrogen from Glycerol – A Biodiesel Byproduct Via Steam Reforming Process" *Procedia Engineering*, 51, 423-429.

[4] Wang, X., Li, M., Li, S., Wang, H., Wang, S., Ma, X. 2010 "Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work" *Fuel Processing Technology*, 91, 1812-1818.

[5] Valliyappan, T. 2004 "Hydrogen or syn gas production from glycerol using pyrolysis and steam gasification processes" Thesis. Department of Chemical Engineering. University of Saskatchewan. Saskatoon, Saskatchewan.

[6] Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S.R., Filip To, S.D., Mark Bricka, R., Steele, P.H., Haryanto, A. 2007 "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol" *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2875-2880.

[7] Pompeo, F., Santori, G., Nichio, N.N. 2010 "Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8912-8920.

[8] Valliyappan, T., Ferdous, D., Bakhshi, N.N., Dalai, A.K. 2008 "Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor" *Topics in Catalysis*, 49, 59-67.

[9] Dieuzeide, M.L., Iannibelli, V., Jobbagy, M., Amadeo, N. 2012 "Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/ γ -Al_2O_3 catalysts. Effect of calcination temperatures" *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14926-14930.

[10] Fermoso, J., He, L., Chen, D. 2012 "Production of high purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of crude glycerol" *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14047-14054.

[11] Sundari, R., Vaidya, P.D. 2012 "Reaction kinetics of glycerol steam reforming using a Ru/Al_2O_3 catalyst" *Energy & Fuels*, 26, 4195-4204.

[12] Bobadilla, L.F., Álvarez, A., Domínguez, M.I., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Montes, M., Odriozola, J.A. 2012 "Influence of the shape of Ni catalysts in the glycerol steam reforming" *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 379-390.

[13] Chen, H., Ding, Y., Cong, N.T., Dou, B., Dupont, V., Ghadiri, M., Williams, P.T. 2011 "A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental" *Renewable Energy*, 36, 779-788.

[14] Chanburanasiri, N., Ribeiro, A.M., Rodrigues, A.E., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., Praserthdam, P., Assabumrungrat, S. 2011 "Hydrogen production via sorption enhanced steam methane reforming process using Ni/CaO multifunctional catalyst" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 13662-13671.

[15] Lertwittayanon, K., Atong, D., Aungkavattana, P., Wasanapiarnpong, T., Wada, S., Sricharoenchaikul, V. 2010 "Effect of CaO-ZrO_2 addition to Ni supported on γ-Al_2O_3 by sequential impregnation in steam methane reforming" *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12277-12285.

[16] Satrio, J.A., Shanks, B.H., Wheelock, T.D. 2005 "Development of a novel combined catalyst and sorbent for hydrocarbon reforming" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 3901-3911.

[17] Chen, H., Ding, Y., Cong, N.T., Dou, B., Dupont, V., Ghadiri, M., Williams, P.T. 2011 "Progress in low temperature hydrogen production with simultaneous CO_2 abatement" *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1774-1782.

[18] Dou, B., Song, Y., Wang, C., Chen, H., Xu, Y. 2014 "Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel byproduct glycerol: Issues and challenges" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 950-960.

[19] Ortiz, J. 2011 "Fabricación de materiales basados en silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3) para captura de CO_2" Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional, México.

[20] Chen, H., Zhang, T., Dou, B., Dupont, V., Williams, P., Ghadiri, M., Ding, Y. 2009 "Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production" *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7208-7222.

[21] Dou, B., Dupont, V., Rickett, G., Blakeman, N., Williams, P.T., Chen, H., Ding, Y., Ghadiri, M. 2009 "Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol" *Bioresource Technology*, 100, 3540-3547.

[22] Dou, B., Rickett, G.L., Dupont, V., Williams, P.T., Chen, H., Ding, Y., Ghadiri, M. 2010 "Steam reforming of crude glycerol with in situ CO_2 sorption" *Bioresource Technology*, 101, 2436-2442.

[23] Belova, A.A.G., Yegulalp, T.M., Yee, C.T. 2009 "Feasibility study of In Situ CO_2 capture on an integrated catalytic CO_2 sorbent for hydrogen production from methane" Energy Procedia,

[24] Broda, M., Manovic, V., Imtiaz, Q., Kierzkowska, A.M., Anthony, E.J., Müller, C.R. 2013 "High-purity hydrogen via the sorption-enhanced steam methane reforming reaction over a synthetic CaO-based sorbent and a Ni catalyst" *Environmental Science & Technology*, 47, 6007-6014.

[25] Cobden, P.D., Elzingaa, G.D., Booneveld, S., Dijkstra, J.W., Jansen, D., van den Brink, R.W. 2009 "Sorption-enhanced steam-methane reforming: CaO-$CaCO_3$ capture technology" Energy Procedia,

[26] Comas, J., Laborde, M., Amadeo, N. 2004 "Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO_2 sorbent" *Journal of Power Sources*, 138, 61-67.

[27] Benito, M., Sanz, J.L., Isabel, R., Padilla, R., Arjona, R., Daza, L. 2005 "Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production" *Journal of Power Sources*, 151, 11-17.

[28] Lin, Y.C. 2013 "Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas" *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2678-2700.

[29] Vaidya, P.D., Rodrigues, A.E. 2009 "Glycerol reforming for hydrogen production: a review" *Chemical Engineering & Technology*, 32, 1463-1469.

[30] Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E. 2002 "Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 4209-4215.

[31] Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y., Shen, W. 2007 "Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2367-2373.

[32] Pompeo, F., Santori, G.F., Nichio, N.N. 2011 "Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO_2 and Ni/SiO_2 catalysts" *Catalysis Today*, 172, 183-188.

[33] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez-Sanchez, M.C., Fierro, J.L.G. 2009 "Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen" *Catalysis Communications*, 10, 1275-1278.

[34] Chiodo, V., Freni, S., Galvagno, A., Mondello, N., Frusteri, F. 2010 "Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen" *Applied Catalysis A: General*, 381, 1-7.

[35] Cheng, C.K., Foo, S.Y., Adesina, A.A. 2010 "H_2-rich synthesis gas production over Co/Al_2O_3 catalyst via glycerol steam reforming" *Catalysis Communications*, 12, 292-298.

[36] Bobadilla, L.F., Penkova, A., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Odriozola, J.A. 2014 "Influence of the acid–base properties over $NiSn/MgO–Al_2O_3$ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming" *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5704-5712.

[37] Buffoni, I.N., Pompeo, F., Santori, G.F., Nichio, N.N. 2009 "Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production" *Catalysis Communications*, 10, 1656-1660.

[38] Huang, Z.-Y., Xu, C.-H., Meng, J., Zheng, C.-F., Xiao, H.-W., Chen, J., Zhang, Y.-X. 2014 "Glycerol steam reforming to syngas over Ni-based catalysts on commercial Linde-type 5A zeolite modified by metal oxides" *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 598-604.

[39] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Navarro, R.M., Sánchez-Sánchez, M.C., Fierro, J.L.G. 2008 "Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al_2O_3 modified by Mg, Zr, Ce or La" *Topics in Catalysis*, 49, 46-58.

[40] Sánchez, E.A., D'Angelo, M.A., Comelli, R.A. 2010 "Hydrogen production from glycerol on Ni/Al_2O_3 catalyst" *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5902-5907.

[41] Shao, S., Shi, A.-W., Liu, C.-L., Yang, R.-Z., Dong, W.-S. 2014 "Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts" *Fuel Processing Technology*, 125, 1-7.

[42] Cheng, C.K., Foo, S.Y., Adesina, A.A. 2011 "Steam reforming of glycerol over Ni/Al_2O_3 catalyst" *Catalysis Today*, 178, 25-33.

[43] http://www.sigmaaldrich.com. Fecha de consulta: enero 2013.

[44] Morlanés, N. 2007 "Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua" Tesis doctoral. Instituto de Tecnología Química. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

[45] Gates, S.M., Russell, J.N., Yates, J.T. 1986 "Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111)" *Surface Science*, 171, 111-134.

[46] Ross, J.R.H., Steel, M.C.F., Zeini-Isfahani, A. 1978 "Evidence for the participation of surface nickel aluminate sites in the steam reforming of methane over nickel/alumina catalysts" *Journal of Catalysis*, 52, 280-290.

[47] Hirai, T., Ikenaga, N.-o., Miyake, T., Suzuki, T. 2005 "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst" *Energy & Fuels*, 19, 1761-1762.

[48] Soares, R.R., Simonetti, D.A., Dumesic, J.A. 2006 "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing" *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3982-3985.

[49] Baker, R.T., Metcalfe, I.S. 1995 "Study of the activity and deactivation of Ni-YSZ cermet in dry CH_4 using temperature-programmed techniques" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1558-1565.

[50] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., Sanchez-Sanchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. 2010 "Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina" *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11622-11633.

[51] Montini, T., Singh, R., Das, P., Lorenzut, B., Bertero, N., Riello, P., Benedetti, A., Giambastiani, G., Bianchini, C., Zinoviev, S., Miertus, S., Fornasiero, P. 2010 "Renewable H_2 from glycerol steam reforming: Effect of La_2O_3 and CeO_2 addition to Pt/Al_2O_3 catalysts" *ChemSusChem*, 3, 619-628.

[52] Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. 2007 "Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production" *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3343-3355.

[53] Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., García, L., Arauzo, J. 2007 "Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 112-120.

[54] Ramos, M.C., Navascués, A.I., García, L., Bilbao, R. 2007 "Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Acetol, a Model Compound of Bio-Oil" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 2399-2406.

[55] Bona, S., Guillén, P., Alcalde, J.G., García, L., Bilbao, R. 2008 "Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt" *Chemical Engineering Journal*, 137, 587-597.

[56] Sugisawa, M., Takanabe, K., Harada, M., Kubota, J., Domen, K. 2011 "Effects of La addition to Ni/Al_2O_3 catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane" *Fuel Processing Technology*, 92, 21-25.

[57] Sánchez-Sánchez, M.C., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G. 2007 "Ethanol steam reforming over Ni/La–Al_2O_3 catalysts: Influence of lanthanum loading" *Catalysis Today*, 129, 336-345.

[58] Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E. 2004 "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts" *Journal of Catalysis*, 225, 439-452.

[59] Valle, B., Remiro, A., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Gayubo, A.G. 2013 "Catalysts of Ni/ α -Al_2O_3 and Ni/La_2O_3- α Al_2O_3 for hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction with pyrolytic lignin retention" *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1307-1318.

[60] Mazumder, J., de Lasa, H.I. 2014 "Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La_2O_3 loading" *Catalysis Today*, 237, 100-110.

[61] El Doukkali, M., Iriondo, A., Arias, P.L., Cambra, J.F., Gandarias, I., Barrio, V.L. 2012 "Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 8298-8309.

[62] Sanchez, E.A., Comelli, R.A. 2012 "Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel–alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration" *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14740-14746.

[63] Valliyappan, T., Bakhshi, N.N., Dalai, A.K. 2008 "Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas" *Bioresource Technology*, 99, 4476-4483.

[64] Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y., Wiyaratn, W., Assabumrungrat, S. 2011 "Hydrogen production from glycerol steam reforming for low- and high-temperature PEMFCs" *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 267-275.

[65] Dauenhauer, P.J., Salge, J.R., Schmidt, L.D. 2006 "Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates" *Journal of Catalysis*, 244, 238-247.

[66] Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A. 2009 "Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology" *Energies*, 2, 556-581.

[67] Wang, C., Dou, B., Chen, H., Song, Y., Xu, Y., Du, X., Luo, T., Tan, C. 2013 "Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al based catalysts in a fixed-bed reactor" *Chemical Engineering Journal*, 220, 133-142.

[68] Twigg, M.V. 1989 "Catalyst handbook" 2nd ed. Frome, England: Wolfe Publishing Ltd.

[69] Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A. 2007 "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts" *Catalysis Today*, 129, 355-364.

[70] Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A. 2007 "A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin" *Energy & Fuels*, 21, 2306-2310.

[71] Adhikari, S., Fernando, S.D., To, S.D.F., Bricka, R.M., Steele, P.H., Haryanto, A. 2008 "Conversion of Glycerol to Hydrogen via a Steam Reforming Process over Nickel Catalysts" *Energy & Fuels*, 22, 1220-1226.

[72] Lee, S.Y., Lim, H., Woo, H.C. "Catalytic activity and characterizations of Ni/K_2Ti_xOy–Al_2O_3 catalyst for steam methane reforming" *International Journal of Hydrogen Energy*, In press.

[73] Xu, Q., Lan, P., Zhang, B., Ren, Z., Yan, Y. 2010 "Hydrogen Production via Catalytic Steam Reforming of Fast Pyrolysis Bio-oil in a Fluidized-Bed Reactor" *Energy & Fuels*, 24, 6456-6462.

[74] Gupta, H., Fan, L.-S. 2002 "Carbonation–calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 4035-4042.

[75] Senthoorselvan, S., Gleis, S., Hartmut, S., Yrjas, P., Hupa, M. 2008 "Cyclic carbonation calcination studies of limestone and dolomite for CO_2 separation from combustion flue gases" *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 131, 011801-011801.

[76] Sayyah, M., Lu, Y., Masel, R.I., Suslick, K.S. 2013 "Mechanical activation of CaO-based adsorbents for CO_2 capture" *ChemSusChem*, 6, 193-198.

[77] Balasubramanian, B., Lopez Ortiz, A., Kaytakoglu, S., Harrison, D.P. 1999 "Hydrogen from methane in a single-step process" *Chemical Engineering Science*, 54, 3543-3552.

[78] Dieuzeide, M.L., Jobbagy, M., Amadeo, N. 2013 "Glycerol steam reforming over Ni/γ-Al_2O_3 catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content" *Catalysis Today*, 213, 50-57.

[79] Shido, T., Asakura, K., Iwasawa, Y. 1990 "Reactant-promoted reaction mechanism for catalytic water-gas shift reaction on MgO" *Journal of Catalysis*, 122, 55-67.

[80] Elzinga, G.D., Reijers, H.T.J., Cobden, P.D., Haije, W.G., van den Brink, R.W. 2011 "CaO sorbent stabilisation for CO_2 capture applications" *Energy Procedia*, 4, 844-851.

[81] Zamboni, I., Courson, C., Niznansky, D., Kiennemann, A. 2014 "Simultaneous catalytic H_2 production and CO_2 capture in steam reforming of toluene as tar model compound from biomass gasification" *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 63-72.

[82] Di Prinzio, A., Lee, Y.N. 2008 "Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de γ-alúmina" *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 23, 47-54.

[83] Siew, K.W., Lee, H.C., Gimbun, J., Chin, S.Y., Khan, M.R., Taufiq-Yap, Y.H., Cheng, C.K. 2015 "Syngas production from glycerol-dry(CO_2) reforming over La-promoted Ni/Al_2O_3 catalyst" *Renewable Energy*, 74, 441-447.

[84] Li, G., Hu, L., Hill, J.M. 2006 "Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation" *Applied Catalysis A: General*, 301, 16-24.

[85] Vizcaíno, A.J. 2007 "Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados" Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos.

[86] Sanchez, E.A., Comelli, R.A. 2014 "Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina" *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 8650-8655.

[87] Huirache-Acuña, R., Albiter, M.A., Paraguay-Delgado, F., Lumbreras Pacheco, J.A., Ornelas, C., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez, G. 2006 "Síntesis y caracterización de catalizadores no soportados de sulfuros de Ni, Mo y W para la HDS de DBT" *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5, 285-292.

[88] Fidalgo, B. 2010 "Reformado de metano con CO_2 asistido con microondas" Tesis doctoral. Universidad de Oviedo.

[89] Bond, G., Moyes, R.B., Whan, D.A. 1993 "Recent applications of microwave heating in catalysis" *Catalysis Today*, 17, 427-437.

[90] Bettman, M., Chase, R.E., Otto, K., Weber, W.H. 1989 "Dispersion studies on the system La_2O_3 γ - Al_2O_3" *Journal of Catalysis*, 117, 447-454.

[91] Garbarino, G., Lagazzo, A., Riani, P., Busca, G. 2013 "Steam reforming of ethanol–phenol mixture on Ni/Al_2O_3: Effect of Ni loading and sulphur deactivation" *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 460-472.

[92] Chen, X., Liu, Y., Niu, G., Yang, Z., Bian, M., He, A. 2001 "High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species" *Applied Catalysis A: General*, 205, 159-172.

[93] Xiang, L., Gong, Y.L., Li, Z.W., Wang, Z.W. 2004 "Influence of hydrothermal modification on the properites of Ni/Al_2O_3 catalyst" *Applied Surface Science*, 239, 94-100.

[94] Jeong, J.-W., Park, J.-H., Choi, S.-W., Lee, K.-H., Lee, C.-S. 2007 "Catalytic effects and characteristics of Ni-based catalysts supported on TiO_2-SiO_2 Xerogel" *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28, 2288-2292.

[95] Seung-hoon, K., Jae-sun, J., Eun-hyeok, Y., Kwan-Young, L., Dong Ju, M. 2014 "Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts" *Catalysis Today*, 228, 145-151.

[96] Amin, A.M., Croiset, E., Epling, W. 2011 "Review of methane catalytic cracking for hydrogen production" *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2904-2935.

[97] Manfro, R., Souza, M.V.M. 2014 "Production of renewable hydrogen by glycerol steam reforming using Ni–Cu–Mg–Al mixed oxides obtained from hydrotalcite-like compounds" *Catalysis Letters*, 144, 867-877.

[98] Luo, N.-J., Wang, J.-A., Xiao, T.-C., Cao, F.-H., Fang, D.-Y. 2011 "Influence of nitrogen on the catalytic behaviour of Pt/ γ -Al_2O_3 catalyst in glycerol reforming process" *Catalysis Today*, 166, 123-128.

[99] Magdziarz, A., Werle, S. 2014 "Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS" *Waste Management*, 34, 174-179.

[100] Wu, G., Li, S., Zhang, C., Wang, T., Gong, J. 2014 "Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 277-285.

[101] Sahoo, S.K., Ray, S.S., Singh, I.D. 2004 "Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils" *Applied Catalysis A: General*, 278, 83-91.

[102] de Lima, S.M., da Silva, A.M., da Costa, L.O.O., Graham, U.M., Jacobs, G., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B. 2009 "Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO_2 catalyst" *Journal of Catalysis*, 268, 268-281.

[103] Kitiyanan, B., Alvarez, W.E., Harwell, J.H., Resasco, D.E. 2000 "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts" *Chemical Physics Letters*, 317, 497-503.

[104] Trimm, D.L. 1997 "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions" *Catalysis Today*, 37, 233-238.

[105] Villacampa, J.I., Royo, C., Romeo, E., Montoya, J.A., Del Angel, P., Monzón, A. 2003 "Catalytic decomposition of methane over Ni-Al_2O_3 coprecipitated catalysts: Reaction and regeneration studies" *Applied Catalysis A: General*, 252, 363-383.

[106] Takenaka, S., Ogihara, H., Yamanaka, I., Otsuka, K. 2001 "Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime" *Applied Catalysis A: General*, 217, 101-110.

[107] Khaodee, W., Wongsakulphasatch, S., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S. 2011 "Selection of appropriate primary fuel for hydrogen production for different fuel cell types: Comparison between decomposition and steam reforming" *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7696-7706.

[108] Muraki, H., Fujitani, Y. 1989 "Steam reforming of n-heptane using a Rh/MgAl: I. Support and kinetics$_2O_4$ catalyst" *Applied Catalysis*, 47, 75-84.

[109] Tøttrup, P.B. 1982 "Evaluation of intrinsic steam reforming kinetic parameters from rate measurements on full particle size" *Applied Catalysis*, 4, 377-389.

[110] Flytzani-Stephanopoulos, M., Voecks, G.E. 1983 "Autothermal reforming of aliphatic and aromatic hydrocarbon liquids" *International Journal of Hydrogen Energy*, 8, 539-548.

[111] Salehi, E., Azad, F.S., Harding, T., Abedi, J. 2011 "Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al_2O_3 catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure" *Fuel Processing Technology*, 92, 2203-2210.

[112] Wang, F., Cai, W., Provendier, H., Schuurman, Y., Descorme, C., Mirodatos, C., Shen, W. 2011 "Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ir/CeO_2 catalysts: Enhanced stability by PrO_x promotion" *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 13566-13574.

[113] Wu, G., Zhang, C., Li, S., Han, Z., Wang, T., Ma, X., Gong, J. 2013 "Hydrogen production via glycerol steam reforming over Ni/Al_2O_3: Influence of nickel precursors" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, 1052-1062.

[114] Rostrup-Nielsen, J.R., Christiansen, L.J., Bak Hansen, J.H. 1988 "Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment" *Applied Catalysis*, 43, 287-303.

[115] Ochoa-Fernández, E., Jensen, S.F., Rytter, E., Borresen, T., Krogh, B. 2012 "Evaluation of hydrogen sorption enhanced reforming with CO_2 capture" *Chemical Engineering Transactions*, 29, 991-996.

[116] Solieman, A.A.A., Dijkstra, J.W., Haije, W.G., Cobden, P.D., van den Brink, R.W. 2009 "Calcium oxide for CO_2 capture: Operational window and efficiency penalty in sorption-enhanced steam methane reforming" *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 393-400.

[117] Lopez Ortiz, A., Harrison, D.P. 2001 "Hydrogen production using sorption-enhanced reaction" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5102-5109.

[118] Noor, T., Gil, M.V., Chen, D. 2014 "Production of fuel-cell grade hydrogen by sorption enhanced water gas shift reaction using Pd/Ni–Co catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 585-595.

[119] Johnsen, K., Ryu, H.J., Grace, J.R., Lim, C.J. 2006 "Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as -acceptor" *Chemical Engineering Science*, 61, 1195-1202.

[120] Abanades, J.C., Alvarez, D. 2003 "Conversion limits in the reaction of CO_2 with lime" *Energy & Fuels*, 17, 308-315.

[121] Abanades, J.C. 2002 "The maximum capture efficiency of CO_2 using a carbonation/calcination cycle of $CaO/CaCO_3$" *Chemical Engineering Journal*, 90, 303-306.

[122] Feng, B., Liu, W., Li, X., An, H. 2006 "Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO_2 capture" *Energy & Fuels*, 20, 2417-2420.

[123] Li, Z.-s., Cai, N.-s., Huang, Y.-y., Han, H.-j. 2005 "Synthesis, experimental studies, and snalysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent" *Energy & Fuels*, 19, 1447-1452.

[124] Wu, S.F., Li, Q.H., Kim, J.N., Yi, K.B. 2007 "Properties of a nano CaO/Al_2O_3 CO_2 sorbent" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 180-184.

[125] Liu, W., Low, N.W.L., Feng, B., Wang, G., Diniz da Costa, J.C. 2009 "Calcium precursors for the production of CaO sorbents for multicycle CO_2 capture" *Environmental Science & Technology*, 44, 841-847.

[126] Manovic, V., Lu, D., Anthony, E.J. 2008 "Steam hydration of sorbents from a dual fluidized bed CO_2 looping cycle reactor" *Fuel*, 87, 3344-3352.

[127] Florin, N.H., Harris, A.T. 2008 "Screening CaO-based sorbents for CO_2 capture in biomass gasifiers" *Energy & Fuels*, 22, 2734-2742.

Capítulo 8

Conclusions

CONCLUSIONS

1. Animal fats showed high free fatty acid content, 10.7 % for fats A and 4.94 % for fats B (only used for subcritical experiments because of availability reasons). Due to this high free fatty acid content, esterification and transesterification reactions were necessary to obtain biodiesel.
2. Biodiesel from animal fats was obtained in one stage by the use of sulfuric acid as catalyst. When catalyst concentration was increased, the results improved, but corrosive character of the reaction mixture increased too. The final methyl ester was not influenced by methanol:fats molar ratio. The highest ester content (90 %) was reached with 0.64 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4, 6:1 as MeOH:fats molar ratio, 60 °C and 48 h.
3. High methyl ester content biodiesel was also obtained by a two–step process. The first step was acid esterification and it was followed by basic transesterification. Phosphoric acid did not have enough acid strength, while 0.035 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 and 0.040 $mol \cdot L^{-1}$ *p*–TsOH allowed the reduction of the acid value of fats up to 2.11 $mgKOH \cdot g^{-1}$, using 6:1 as MeOH:fats molar ratio, 65 °C and 120 min. These fats were converted into biodiesel with 97.2 % methyl ester by basic transesterification with 0.5 % KOH, 6:1 ratio of MeOH:fats, at 65 °C and 120 min.
4. Kinetics of esterification reaction was studied and the experimental data followed 1.5–order kinetics with respect to AGL. Since MeOH was added in large excess, its concentration was included in a pseudo–rate constant. It showed linear variation versus catalyst concentration and MeOH:fats molar ratio. The activation energy for this reaction was 46.04 $kJ \cdot mol^{-1}$ and it was determined by the application of Arrhenius equation. This value was close to the results obtained by other authors.
5. The use of autoclave (subcritical methanol conditions) led to the increase of the reaction rate for the esterification and transesterification of animal fats with H_2SO_4 as catalyst. The best result (95.7 % methyl ester) was obtained at 105 °C and 7 bar with 3 h as reaction time, 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 as catalyst concentration and 18:1 as MeOH:fats molar ratio. Neither the higher catalyst nor methanol concentration nor higher reaction temperatures led to an increased reaction conversion.
6. Castor oil is mainly composed of ricinoleic acid, which has a hydroxyl group in its structure. For this reason, this oil shows unusual properties as high solubility in alcohols. This fact allowed the transesterification at a lower temperature than with other oils.
7. Basic catalysts were more effective than acid catalysts in castor oil transesterification. Both potassium hydroxide and potassium methoxide promoted the reaction with 0.124 and

0.100 mol·L^{-1}, respectively. At temperatures between 35 and 65 °C, 9:1 molar ratio of MeOH:oil was necessary to reach high ester content (93–94 %) in less than 30 min of reaction.

8. Under subcritical methanol conditions, catalyst and alcohol proportion must be optimized because higher amounts of these components did not always enhance the results. The variation of reaction temperature led to slight changes in ester content. The highest ester content was similar that under conventional heating system, 94.7 %; and it was achieved with 0.0087 mol·L^{-1} CH_3OK, 24:1 molar ratio of MeOH:oil, 220 °C and 4 h.
9. Specific effects of microwave irradiation were not observed in the results of the reaction. However, this experimental series was useful to check that MeOH:oil ratio and catalyst concentration were related. The effect of the lack of one component could be supplied through the increase of proportion of the other component and vice versa.
10. The two–step process led to methyl ester contents higher than the previous ones obtained by the other methods; and excessive amounts of alcohol or catalyst were not necessary. Only with this process biodiesel ester content was above the lower limit of the European standard (UNE EN 14214:2013 V2).
11. The biodiesel sample from animal fats did not fulfill the biodiesel standard, because of its low oxidation stability and its high cold filter plugging point. Additives could improve both properties, and the mixture with other biodiesel or diesel fuel favors the cold flow properties. Water content was among the characteristics that were more affected by the storage time.
12. The biodiesel from castor oil showed higher density and viscosity than the biodiesel of other vegetable oils. This biodiesel would not be within the standard, unless it was mixed with biodiesel from other raw materials or diesel fuel. In addition, the preventive measured for water content is of greater importance because of its higher hygroscopicity.
13. The price of the raw material was an important factor in the estimated cost of biodiesel, especially in the case of castor oil. Two very dissimilar castor oil prices were found. Only the development of a responsible policy in castor oil production would allow competitive biodiesel cost. On the other hand, the cost of animal fats was low enough to produce biodiesel with a competitive cost.
14. The estimated biodiesel costs for the two–step process to produce biodiesel from castor oil and animal fats were lower than the price obtained in the process under subcritical methanol conditions, because the cost of the plant and methanol expense increased substantially.

15. The glycerol, produced in huge amounts as biodiesel by-product, was tested as suitable biomass to produce combustible gas, syngas or hydrogen by steam reforming. A set up with two reactors in series was used to carry out the experimental tests.
16. α-Al_2O_3 was used as filler material for steam reforming to establish the conditions that maximized gas and hydrogen production in a balanced way. These conditions were: 1.15 $g \cdot min^{-1}$ feed flow, 5.7 ratio of steam/carbon (S/C) for the mixture glycerol/water and 2.5 ratio of carrier gas/glycerol (N_2/glic.).
17. Calcium oxide and activated dolomite showed high capacity to adsorb CO_2. The greatest effect was seen at 600 °C, using CaO.
18. Both Ni/γ-Al_2O_3 and Ni/La_2O_3/γ-Al_2O_3 were effective catalysts for steam reforming of glycerol. The last one showed improved stability. The preparation with microwave irradiation as drying method increased the dispersion of the active catalytic component. The use of catalyst in both reactors enhanced the results. The increase of catalyst amount and temperature affected in the same way, up to 5 g and 900 °C, respectively. And the most important catalytic effect was observed at 700 °C; H_2 production was 4 times higher in presence of catalyst.
19. The use of Ni/La_2O_3/γ-Al_2O_3 and CaO, simultaneously, improved the results, achieving around 5 mol H_2 per mol of glycerol and 70% H_2 in the produced gas. After five successive cycles of reaction, signs of activity loss were seen.

ANEXO A: CALIBRADO DEL CROMATÓGRAFO CON DETECTOR FID PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS Y EJEMPLOS DE CROMATOGRAMAS

El calibrado del cromatógrafo para la detección de ésteres metílicos se llevó a cabo mediante la técnica del patrón interno (PI) que, como se ha comentado en el capítulo 2, se basa en la medición de la señal del patrón y el analito/s correspondiente a muestras de diferente composición, con contenidos en peso perfectamente conocidos. De acuerdo con este método debe cumplirse la ecuación 2.2:

$$\frac{m_i}{m_{PI}} = g_i \frac{A_i}{A_{PI}} \tag{2.2}$$

donde:

m_i el peso de cada éster metílico i, en g
m_{PI} el peso añadido del patrón interno, en g
A_i la señal (área) de cada éster metílico i
A_{PI} la señal (área) del patrón interno
g_i la pendiente de la recta que relaciona el cociente de masas con el cociente de señales (áreas), para cada éster i con respecto al patrón interno.

Durante el desarrollo de este trabajo se ha analizado biodiésel procedente de grasas animales, aceite de ricino y aceite de colza, que entre ellos presentan un perfil de ácidos grasos muy diferente. Por ello se ha utilizado un PI diferente para cada tipo de biodiésel, siendo en todos los casos un éster fácilmente determinable, que se comporta de manera análoga a los ésteres metílicos a analizar y no interfiere en el análisis de estos últimos. Además, para el biodiésel de aceite de ricino se tuvo que variar el disolvente, por no mostrar buena solubilidad en heptano.

A.1. Calibrado para el biodiésel de grasas animales

Para el análisis del biodiésel procedente de grasas animales, se utilizó nonadecanoato de metilo (C19) como patrón interno y heptano como disolvente. Para cada uno de los ésteres se prepararon cuatro muestras de modo que la relación (masa éster)/(masa C19) abarcara el valor típico de este parámetro para las muestras de biodiésel analizadas durante la experimentación. La concentración de la disolución utilizada de C19 fue de un valor exacto cercano a 0.5000 % en

peso, anotando el peso exacto de disolución añadida en cada caso para el cálculo de la masa de PI. Tras el análisis de las muestras de calibración se representó la relación m_i/m_{PI} frente a A_i/A_{PI} para cada éster y los valores obtenidos para las pendientes de cada éster, así como para los coeficientes de determinación (R^2) se muestran en la tabla A.1.

Tabla A.1. *Valores de las pendientes de cada éster metílico para el biodiésel de grasas animales*

Especie	Pendiente (g_i)	R^2
Miristato de metilo (C14:0)	1.087	0.997
Palmitato de metilo (C16:0)	1.026	0.999
Palmitoleato de metilo (C16:1)	1.059	0.999
Estearato de metilo (C18:0)	1.025	0.999
Oleato de metilo (C18:1)	0.9962	0.999
Linoleato de metilo (C18:2)	0.9808	0.999
Linolenato de metilo (C18:3)	1.067	0.998

A.2. Calibrado para el biodiésel de aceite de ricino

El biodiésel de aceite de ricino presenta un alto porcentaje de ricinoleato de metilo, lo que le confiere un carácter más polar. Para su análisis fue necesario utilizar acetato de etilo como disolvente. Además, como se observa en la figura A.2, el tiempo de retención para el ricinoleato de metilo es mucho mayor al del resto de ésteres, por lo tanto para su cuantificación se utilizó erucato de metilo (C22:1) como PI, por presentar un tiempo de retención más parecido al del ricinoleato. En cambio para la cuantificación del resto de ésteres se empleó heptadecanoato de metilo (C17) por ser el PI recomendado por la norma UNE–EN 14103. La disolución de PI utilizada para los análisis y la calibración estuvo formada por C17 con concentración cercana a 0.0500 % peso y C22:1 con concentración cercana a 0.5000 % en peso, en acetato de etilo. Como en el caso anterior, se prepararon cuatro disoluciones de ésteres y PI con relaciones (masa éster)/(masa PI) variables y se analizaron. De la representación de las relaciones m_i/m_{PI} frente a A_i/A_{PI} se obtuvieron las pendientes y los coeficientes R^2 recogidos en la tabla A.2.

Tabla A.2. *Valores de las pendientes de cada éster metílico para el biodiésel de aceite de ricino*

Especie	Pendiente (g_i)	R^2
Palmitato de metilo (C16:0)	0.8997	0.999
Estearato de metilo (C18:0)	0.8469	0.999
Oleato de metilo (C18:1)	0.8555	0.999
Linoleato de metilo (C18:2)	0.8643	0.998
Linolenato de metilo (C18:3)	0.9297	0.998
Ricinoleato de metilo (C18:1–OH)	1.198	0.998

A.3. Calibrado para el biodiésel de aceite de colza

El biodiésel procedente de aceite de colza permite la utilización de heptadecanoato de metilo (C17) como PI y heptano como disolvente; por lo tanto estas fueron las sustancias utilizadas para su calibración y análisis. La disolución utilizada de C17 en heptano era de un valor cercano a 0.5000 % en peso y se prepararon mezclas ésteres–PI tales que su relación (masa éster)/(masa C17) comprendiera el valor típico de este parámetro para las muestras de biodiésel. Una vez realizados los análisis y tratados los datos, en la tabla A.3 se muestran los valores obtenidos para las pendientes de cada éster metílico y los coeficientes R^2 para cada caso.

Tabla A.3. *Valores de las pendientes de cada éster metílico para el biodiésel de aceite de ricino*

Especie	Pendiente (g_i)	R^2
Miristato de metilo (C14:0)	0.8812	0.998
Palmitato de metilo (C16:0)	0.9846	0.999
Palmitoleato de metilo (C16:1)	0.9933	0.999
Estearato de metilo (C18:0)	1.021	0.999
Oleato de metilo (C18:1)	0.9984	0.999
Linoleato de metilo (C18:2)	0.9996	0.999
Linoletano de metilo (C18:3)	1.173	0.999
Erucato de metilo (C22:1)	0.8246	0.998

A.4. Cromatogramas de muestras de biodiésel de diferentes materias primas

En este apartado se recoge un cromatograma típico para una muestra de biodiésel procedente de grasas animales (figura A.1), de aceite de ricino (figura A.2) y de aceite de colza (figura A.3).

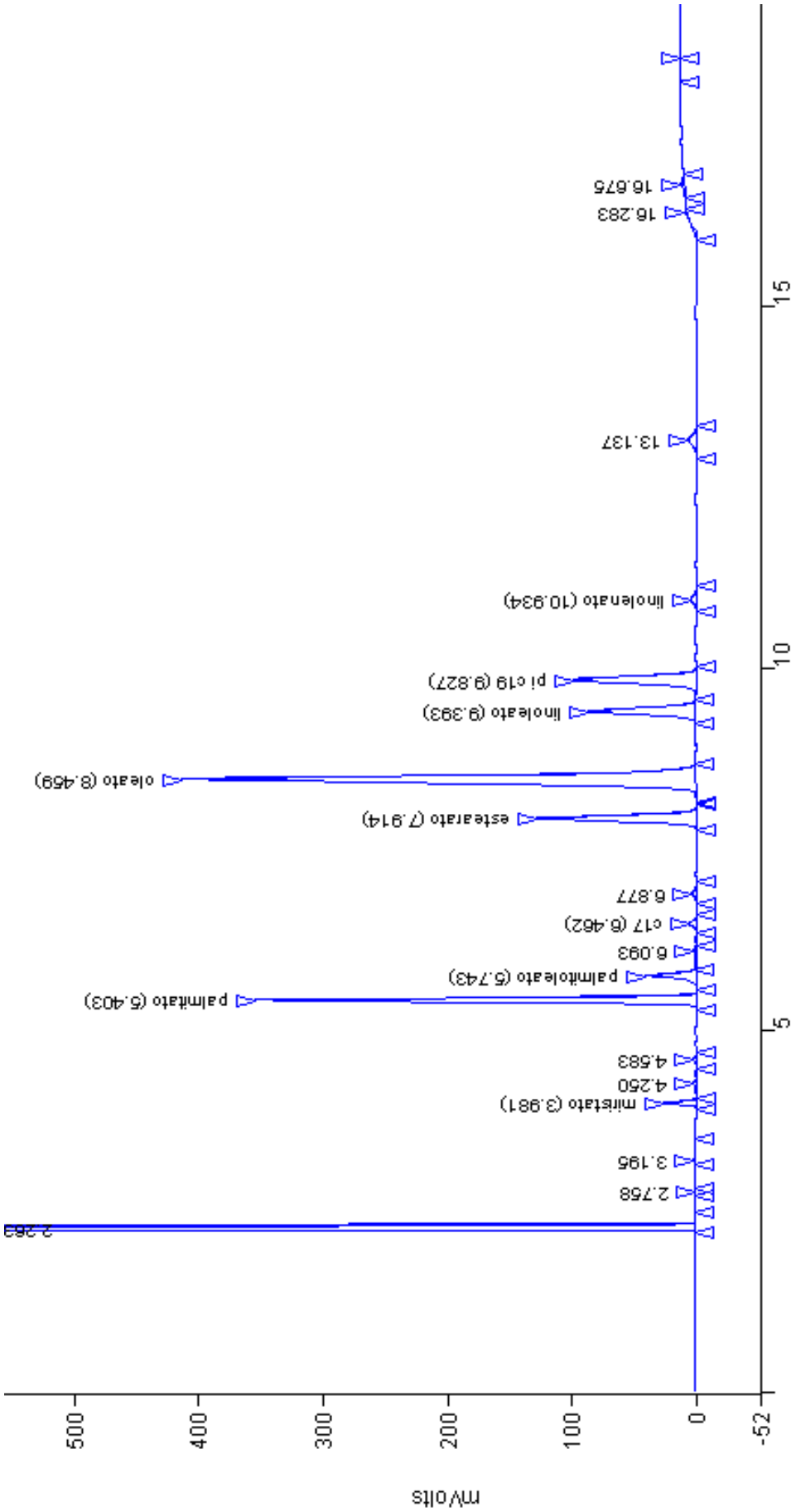


Figura A.1. *Cromatograma de biodiésel obtenido a partir de grasas animales (Contenido de ésteres total: 98.5 %)*

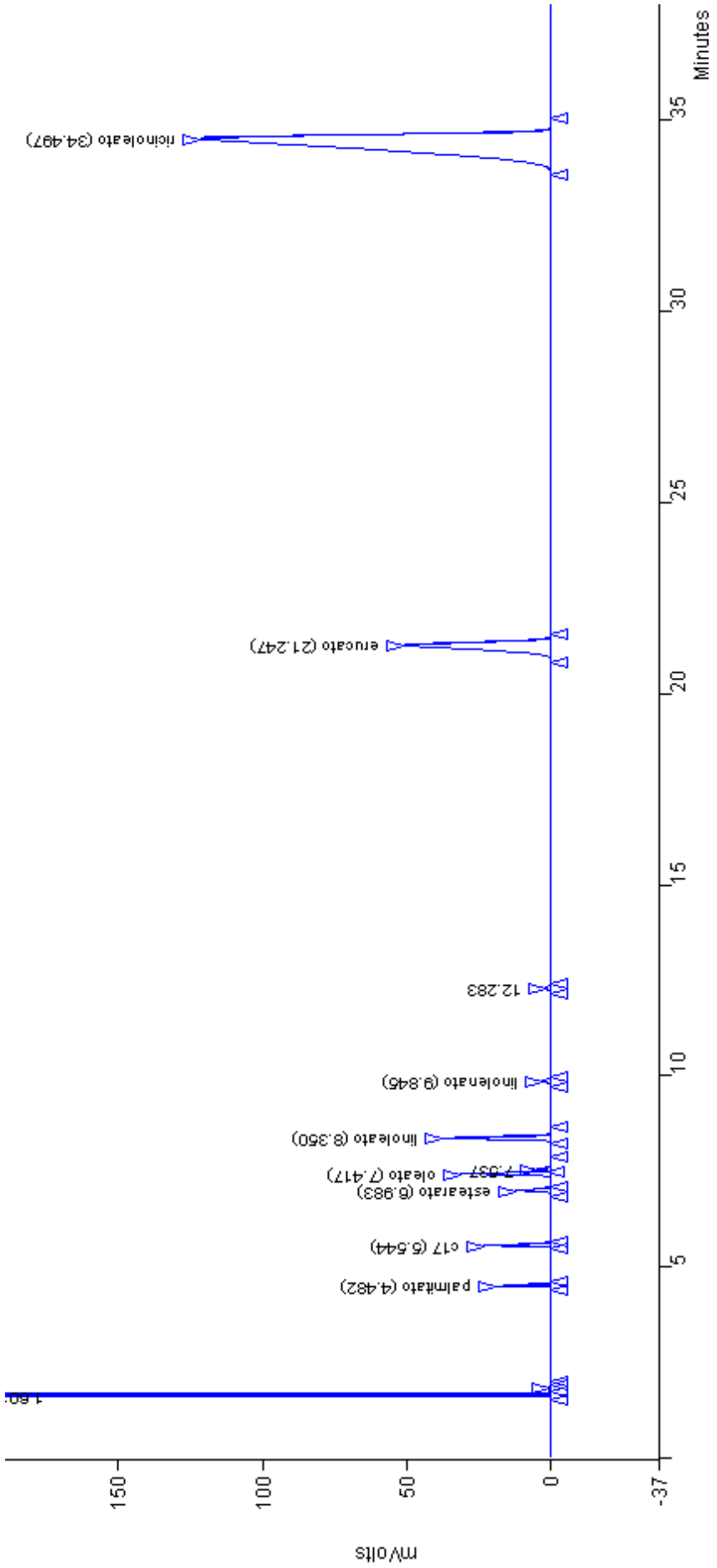


Figura A.2. *Cromatograma de biodiésel obtenido a partir de aceite de ricino (Contenido de ésteres total: 96.1 %)*

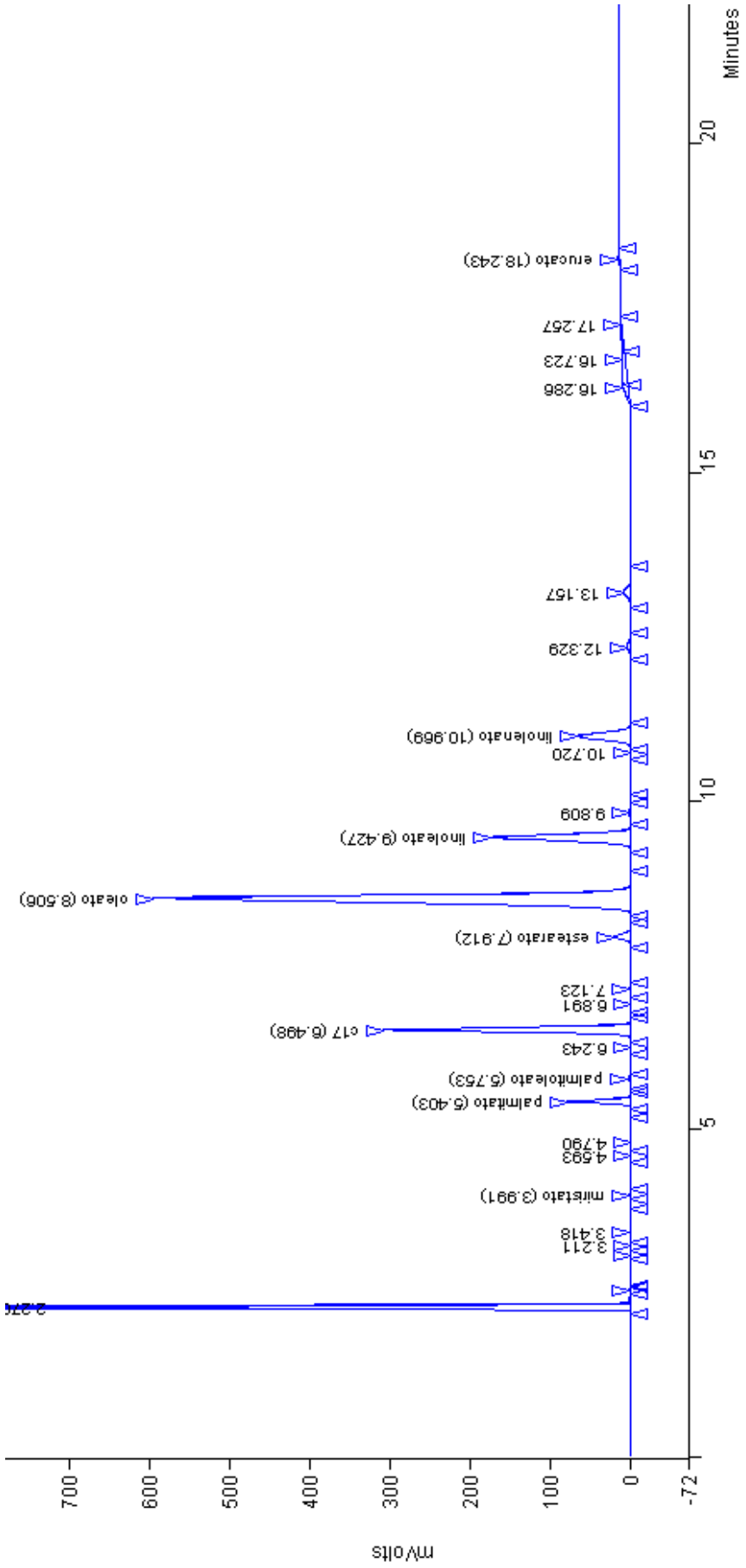


Figura A.3. *Cromatograma de biodiésel obtenido a partir de aceite de colza (Contenido de ésteres total: 93.2 %)*

ANEXO B: CALIBRADO DEL CROMATÓGRAFO CON DETECTOR TCD PARA LA CUANTIFICACIÓN DE GASES DEL REFORMADO Y EJEMPLO DE CROMATOGRAMA

El calibrado del cromatógrafo para la determinación de la composición de los gases de salida del reformado de glicerina con vapor de agua se llevó a cabo mediante la inyección de mezclas de diferentes concentraciones de los gases presentes en las muestras. Para cada gas inyectado debía cumplirse la expresión 2.18:

$$n_i = g_i \cdot A_i \tag{2.18}$$

siendo:

n_i el número de moles, en condiciones normales, del gas *i* en una inyección del cromatógrafo
g_i la pendiente de la recta de calibración para el gas *i*
A_i la señal del gas *i*, en forma de área

Se disponía de dos mezclas de calibración, cuyas composiciones se muestran en la tabla B.1. Para completar el calibrado de H_2, también se inyectó dicho gasa puro y una vez que se tuvo su recta de calibrado, se completó la calibración del N_2 utilizando dos mezclas, preparadas en el laboratorio, de composición conocida, de H_2 y N_2 (48.21 % vol N_2 y 23.85 % vol N_2).

Tabla B.1. *Composición de las mezclas de calibración*

Especie	Composición, %vol	
	Mezcla 1	Mezcla 2
H_2	19.76	39.68
CO	10.06	35.27
CO_2	15.07	5.027
CH_4	35.83	10.44
C_2H_4	4.047	1.036
C_2H_6	4.128	1.038
N_2	Resto	Resto

El número de moles de cada gas se calculó considerando condiciones normales (1 atm, 298 K) y teniendo en cuenta el volumen de inyección que era de 500 μL. En la siguiente tabla se recogen las pendientes y los coeficientes de determinación, R^2, para cada uno de los gases.

Tabla B.2. *Valores de las pendientes y coeficientes de determinación para cada gas*

Especie	Pendiente (g_i)	R^2
H_2	$1.369 \cdot 10^{-7}$	0.999
CO	$1.522 \cdot 10^{-6}$	0.999
CO_2	$4.181 \cdot 10^{-7}$	0.999
CH_4	$1.116 \cdot 10^{-7}$	0.999
C_2H_4	$1.549 \cdot 10^{-7}$	0.999
C_2H_6	$1.152 \cdot 10^{-7}$	0.999
N_2	$1.443 \cdot 10^{-6}$	0.999

A continuación se muestra un cromatograma típico para una muestra de gases procedentes del reformado de glicerina con vapor de agua (figura B.1).

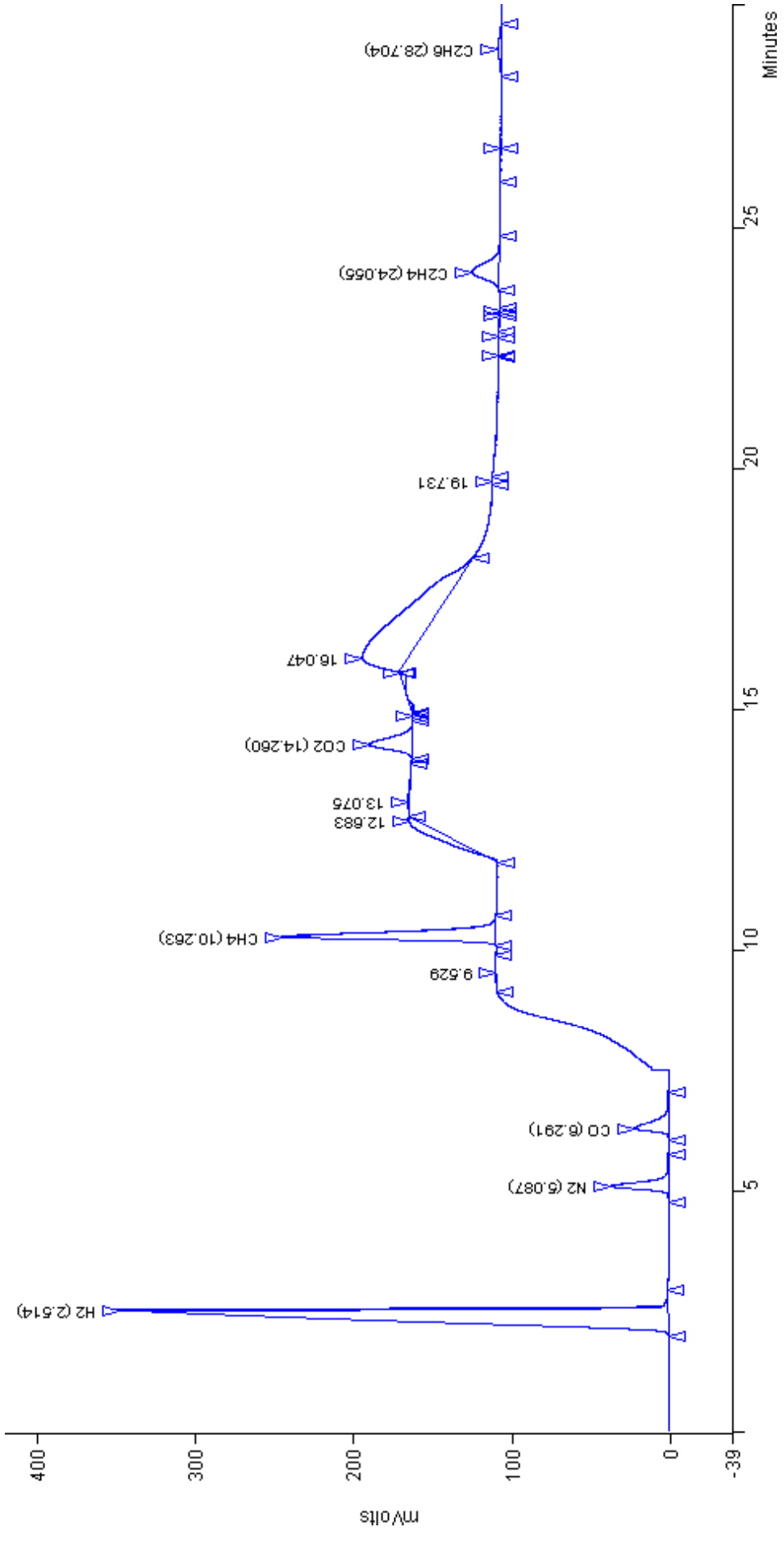


Figura B.1. *Cromatograma del gas de salida del reformado de glicerina con vapor de agua*

ANEXO C: TABLA ANOVA, OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE DE RICINO, PROCESO EN DOS ETAPAS

Tabla C.1. *Tabla ANOVA, obtención de biodiésel a partir de aceite de ricino, proceso en dos etapas*

					Coeficiente de correlación múltiple		**0.983**
					R^2		**0.966**
	Suma de cuadrados	**Grados de libertad**	**Media Cuadrática**	**F**	**p–valor**	**Coeficiente *B***	**Desv. Estándar**
Modelo	676.867	14	48.348	32.19	0.0000		
Error	24.031	16	1.502				
Total corregido	700.898	30	23.363				
Variable							
Intersección	$6.049 \cdot 10^4$	1	$6.049 \cdot 10^4$	$4.028 \cdot 10^4$	0.0000	92.961	0.463
A	239.528	1	239.528	159.476	0.0000	3.159	0.250
B	207.446	1	207.446	138.116	0.0000	2.940	0.250
C	26.250	1	26.250	17.477	0.0007	1.046	0.250
D	98.334	1	98.334	65.470	0.0000	2.024	0.250
AB	12.781	1	12.781	8.509	0.0101	–0.715	0.245
AC	6.631	1	6.631	4.415	0.0518	–0.515	0.245
AD	3.367	1	3.367	2.242	0.1538	0.367	0.245
BC	15.642	1	15.64	10.41	0.0053	–0.791	0.245
BD	17.514	1	17.51	11.66	0.0035	–0.837	0.245
CD	0.226	1	0.226	0.150	0.7034	0.095	0.245
AA	6.326	1	6.326	4.212	0.0569	–0.376	0.183
BB	14.177	1	14.18	9.439	0.0073	–0.563	0.183
CC	0.646	1	0.646	0.430	0.5211	–0.120	0.183
DD	36.699	1	36.699	24.43	0.0001	–0.906	0.183
Comprobación del modelo							
Vars vs Media	571.559	4	142.89	95.14	0.0000		
2 Vars Int vs Vars	56.160	6	9.360	6.232	0.0016		
Vars Cuadrts vs 2 Vars	49.148	4	12.29	8.181	0.0009		
Error	24.03	16	1.502				
Falta de ajuste	20.06	10	2.006	3.026	0.0941		
Error puro	3.976	6	0.663				
Error total	24.03	16	1.502				

ANEXO D: ESPECTROS COMPLETOS XPS PARA LOS CATALIZADORES USADOS EN EL REFORMADO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA

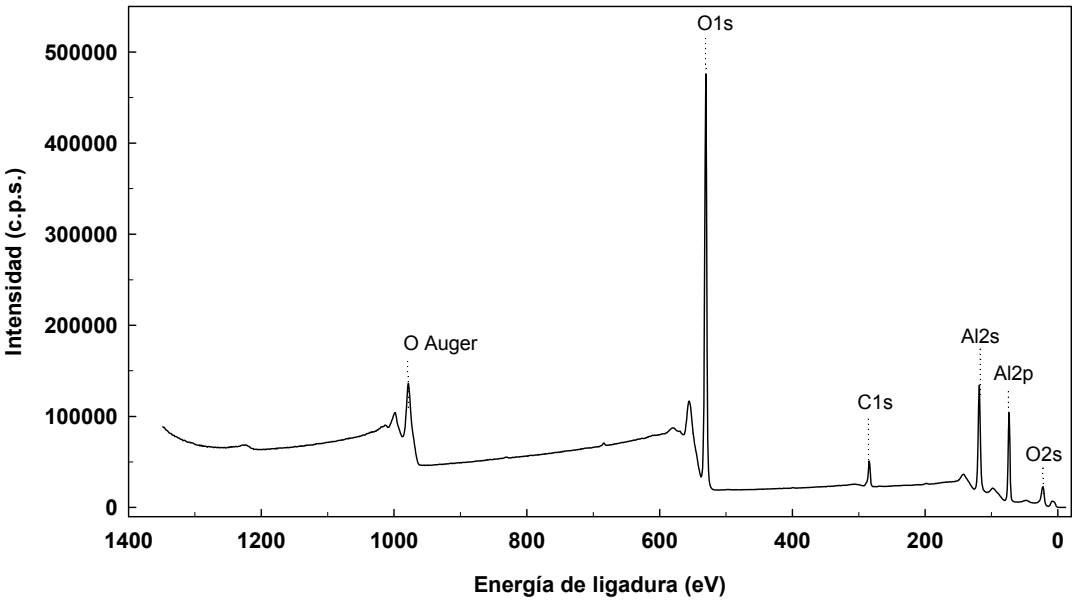


Figura D.1. *Barrido XPS completo del soporte* γ-Al_2O_3

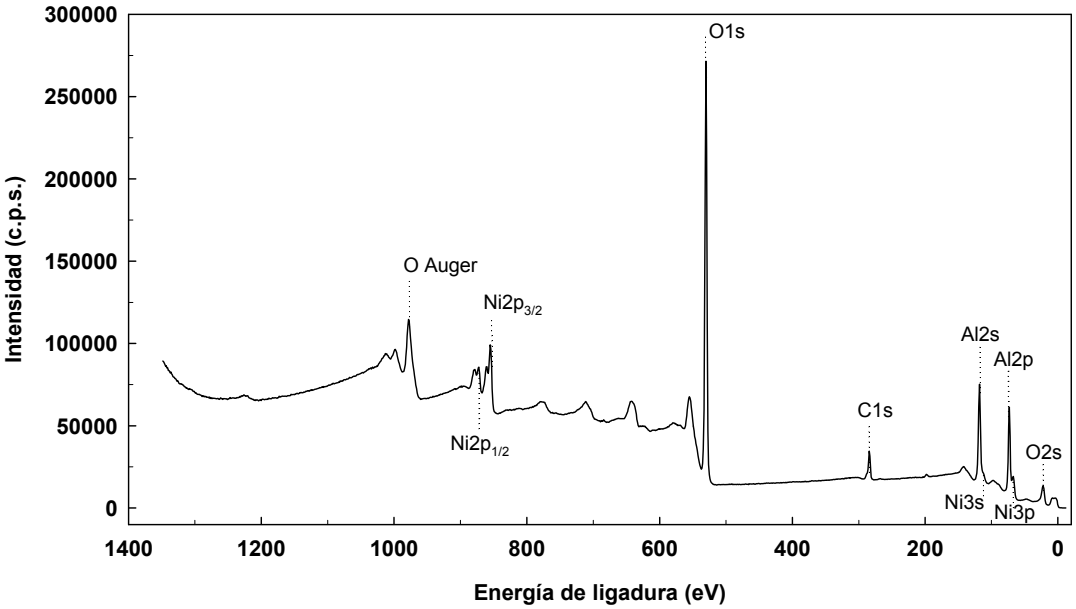


Figura D.2. *Barrido XPS completo del catalizador Ni H HC*

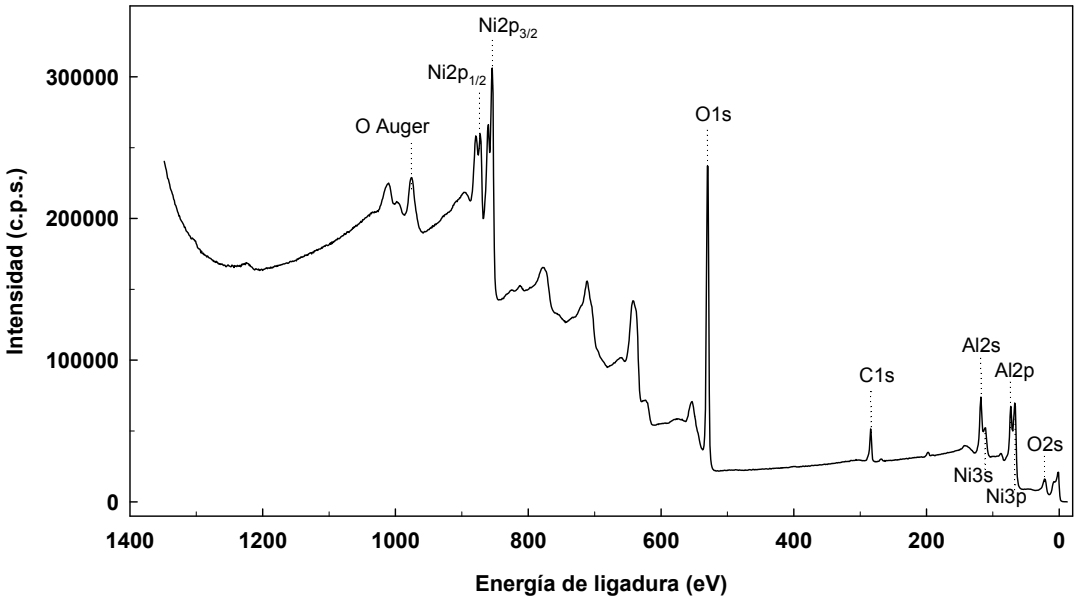


Figura D.3. *Barrido XPS completo del soporte Ni H MW*

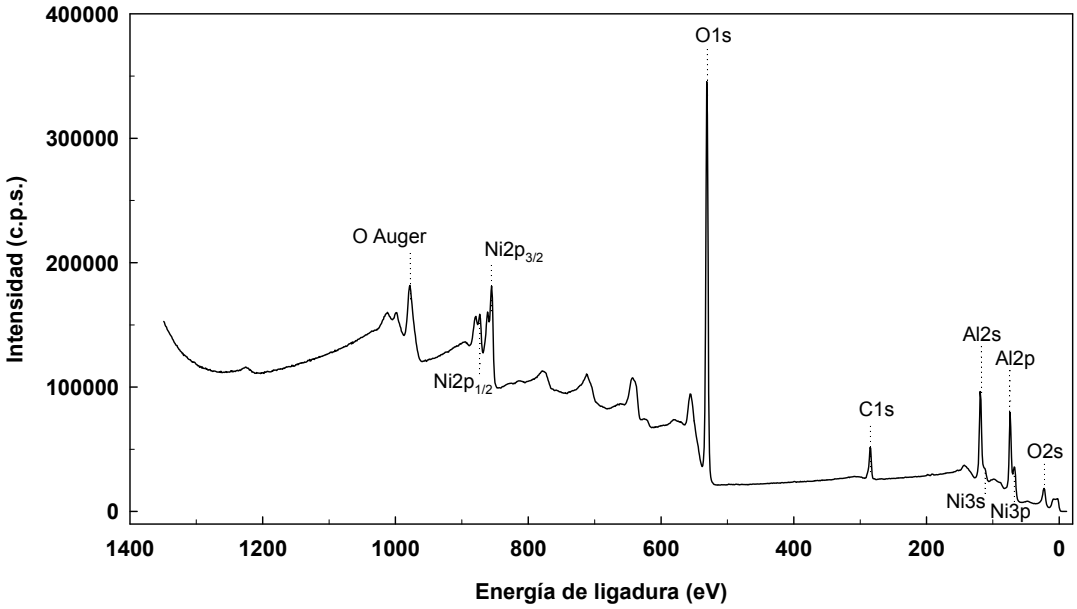


Figura D.4. *Barrido XPS completo del catalizador Ni HI MW*

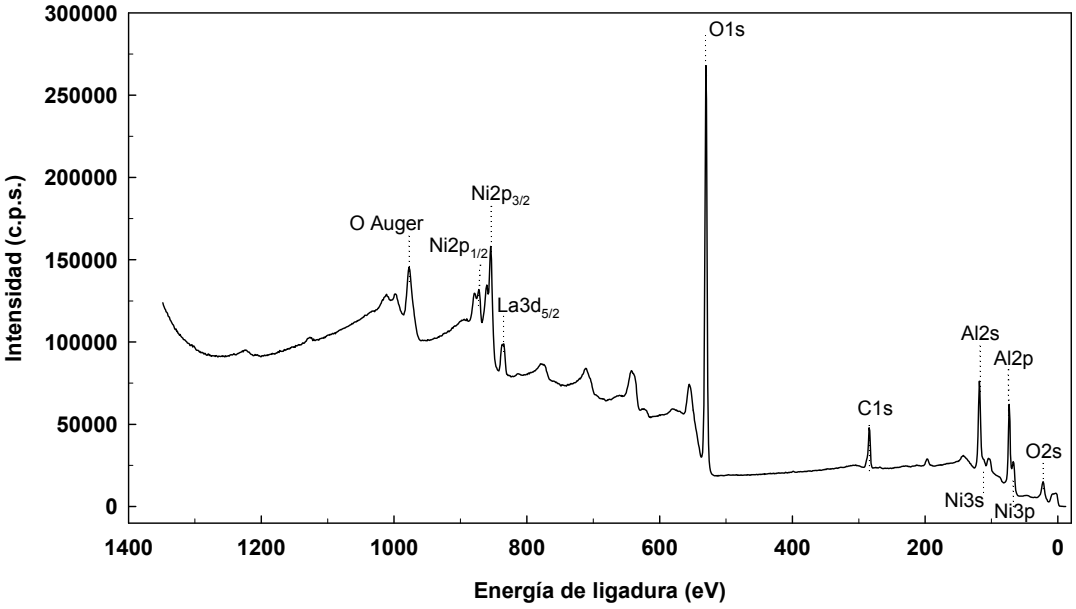


Figura D.5. *Barrido XPS completo del soporte Ni/La HI MW*

ANEXO E: NOMENCLATURA

a_i	I–ésimo nivel del factor A normalizado
A	Reactante en la reacción de esterificación: ácido graso libre (capítulo 3)
A	Variable concentración de catalizador en la etapa 1, diseño de experimentos central compuesto (capítulo 4)
A_i	I–ésimo nivel del factor A
A_i	Señal (área) de cada éster metílico i o de cada gas i en función del análisis
A_m	Área de adsorbente cubierta por una capa de adsorbato (nm^2)
A_0	Factor pre–exponencial de la ecuación de Arrhenius
A_{PI}	Señal (área) del patrón interno
AGL	Ácidos grasos libres
ANOVA	Análisis de varianza
ASTM	American Society for Testing Materials
$\bar{A}$	Nivel central del factor A
[A]	Concentración del reactivo A a un tiempo t (M)
B	Reactante en la reacción de esterificación: metanol (capítulo 3)
B	Variable relación molar metanol:aceite en la etapa 1, diseño de experimentos central compuesto (capítulo 4)
B2	Mezcla diésel/biodiésel con un 2 % de este último
B5	Mezcla diésel/biodiésel con un 5 % de este último
B20	Mezcla diésel/biodiésel con un 20 % de este último
B100	Biodiésel puro
BET	Relativo a S. Brunauer, C. Emmet y E. Teller
[B]	Concentración del reactivo B a un tiempo t (M)
C	Constante estadística relacionada con el calor de adsorción del sistema
C	Reactante en la reacción de esterificación: ésteres metílicos (capítulo 3)
C	Variable concentración de catalizador en la etapa 2, diseño de experimentos central compuesto (capítulo 4)
C_B	Coste del equipo en el año tomado como base
C_{ACT}	Coste del equipo actualizado
Cs	Coste del equipo cuyo coste se desea estimar
Cs_0	Coste del equipo conocido
$C_{S_2O_3^{2-}}$	Concentración de $Na_2S_2O_3$ utilizado en la determinación del índice de yodo (M)
$CEPCI_{ACT}$	Índice de coste de planta actualizado (Chemical Engineering Plant Cost Index)
$CEPCI_B$	Índice de coste de planta en el año tomado como base (Chemical Engineering Plant Cost

	Index)
CO_2/CO	Relación molar CO_2/CO en los gases de salida del reformado con vapor
CSTRs	Reactores continuos de tanque agitado
CTP	Coste total de la planta
C14:0	Ácido mirístico en relación a los aceites y miristato de metilo en relación al biodiésel
C16:0	Ácido palmítico en relación a los aceites y palmitato de metilo en relación al biodiésel
C16:1	Ácido palmitoleico en relación a los aceites y palmitoleato de metilo en relación al biodiésel
C17	Heptadecanoato de metilo
C18:0	Ácido esteárico en relación a los aceites y estearato de metilo en relación al biodiésel
C18:1	Ácido oleico en relación a los aceites y oleato de metilo en relación al biodiésel
C18:2	Ácido linoleico en relación a los aceites y linoleato de metilo en relación al biodiésel
C18:3	Ácido linolénico en relación a los aceites y linolenato de metilo en relación al biodiésel
C18:1–OH	Ácido ricinoleico en relación a los aceites y ricinoleato de metilo en relación al biodiésel
C19	Nonadecanoato de metilo
C22:1	Ácido erúcico en relación a los aceites y erucato de metilo en relación al biodiésel
%C	Porcentaje de átomos de carbono que salen del sistema de reformado con vapor en forma de gas por cada átomo de carbono que entra (%)
[C]	Concentración del reactivo C a un tiempo t (M)
d	Distancia interplanar en el análisis por difracción de rayos X (Å)
D	Reactante en la reacción de esterificación: agua (capítulo 3)
D	Variable relación molar metanol:aceite en la etapa 2, diseño de experimentos central compuesto (capítulo 4)
D_{NiO}	Tamaño medio de los cristales de NiO (nm)
DRX	Difracción de rayos X
[D]	Concentración del reactivo D a un tiempo t (M)
E_a	Energía de activación ($kJ \cdot mol^{-1}$)
EE	Ésteres etílicos
EM	Ésteres metílicos
Exp.	Experimento
F_i	Caudal molar de cada una de las especies en la corriente gaseosa de salida ($mol \cdot min^{-1}$)
FID	Detector de ionización de llama
gi	pendiente de la recta que relaciona el cociente de masas con el cociente de señales, para cada éster i con respecto al patrón interno, o pendiente de la recta que relaciona los moles de un gas i con su señal (área)
GEI	Gases de efecto invernadero
H_2/glic.	Relación molar entre el hidrógeno producido durante el reformado con vapor y la glicerina alimentada
I_i	Intensidad del pico del elemento i (análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)

IDAE	Intituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía
IA	Índice de acidez de la muestra ($mg_{KOH}\cdot g^{-1}$)
ILUC	Cambio indirecto del uso de suelos (indirect land use change)
IS	Índice de saponificación de la muestra ($mg_{KOH}\cdot g^{-1}$)
k	número de variables de entrada que participan en el diseño central compuesto
k	Constante cinética de la esterificación de los ácidos grasos libres
k_1	Constante pseudo-cinética de la reacción directa de esterificación de los ácidos grasos libres
k_2	Constante pseudo-cinética de la reacción inversa de esterificación de los ácidos grasos libres
k'	Constante cinética correspondiente a la contribución catalítica
k"	Constante cinética correspondiente a la contribución no catalítica
K_{40^oC}	Constante del viscosímetro a 40 ^oC
m	Peso de la muestra analizada (g)
m_i	Peso de cada éster metílico i (g)
m_{PI}	Peso añadido de patrón interno (g)
m_1	masa inicial del filtro de membrana y el vidrio de reloj en el ensayo de contaminación total (mg)
m_2	masa del filtro de membrana con el residuo y el vidrio de reloj en el ensayo de contaminación total (mg)
m_i/m	Contenido en peso de cada uno de los i ésteres metílicos
%m/m	Porcentaje total de ésteres metílicos de la muestra de biodiésel analizada
M	Orden de reacción respecto a los ácidos grasos libres en la esterificación
M_{Ac}	Peso molecular estimado del aceite o grasas ($g\cdot mol^{-1}$)
$M_{Ac.Oleico}$	Peso molecular del ácido oleico ($g\cdot mol^{-1}$)
M_{I2}	Peso molecular del I_2 ($g\cdot mol^{-1}$)
M_{KOH}	Peso molecular del KOH ($g\cdot mol^{-1}$)
$\overline{M}_{alimento}$	Caudal másico de la mezcla glicerina/agua alimentada al reactor ($kg\cdot min^{-1}$)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
Mtep	Mega toneladas equivalentes de petróleo
n	Número entero denominado orden de reflexión para el análisis mediante difracción de rayos X
n_i	Número de moles (CNPT) del gas i en una inyección del cromatógrafo
n_i	Número de átomos por cm^3 del elemento i (análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X)
n_t	Número de moles totales (CNPT) en cada inyección del cromatógrafo
N_A	Número de Avogadro
N_{HCl}	Normalidad de la disolución de HCl utilizada en la valoración de la muestra para determinar el índice de saponificación

N_{KOH}	Normalidad de la disolución de KOH utilizada en la valoración de la muestra para determinar el índice de acidez
N_2/glic.	Relación molar entre los moles de N_2 alimentados (CNPT), por mol de glicerina alimentada
p_v	Presión de vapor (bar)
P	Presión (bar o Pa)
P_0	Presión de saturación del vapor del gas (bar o Pa)
PCS	Poder calorífico superior
PER	Plan de Fomento de las Energías Renovables en España 2005–2010
PFRs	Reactores de flujo de pistón
PI	Patrón interno
POFF	Punto de obstrucción de filtro en frío (ºC)
PTFE	Tefón o politetrafluoroetileno
q	Paso del factor A
Q_{N2}	Caudal volumétrico de N_2 que se alimenta al sistema (CNPT) ($L \cdot min^{-1}$)
R	Constante universal de los gases ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
R_1	Cadena alifática R1
R_2	Cadena alifática R2
R_3	Cadena alifática R3
R^2	Coeficiente de determinación
S	Capacidad del equipo cuyo coste se desea estimar
S_0	Capacidad del equipo cuyo coste es conocido
S_{BET}	Superficie específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)
S/C	Relación vapor/carbono en la corriente glicerina/agua alimentada al reactor
S/F	Presión no fijada, varía según la temperatura del medio
SE–SMR	Reformado con vapor mejorado por adsorción (Sorption Enhanced Steam Reforming)
SMR	Reformado con vapor de agua (Steam Reforming)
t	Tiempo del análisis (s)
T	Temperatura a la que se ha llevado a cabo el experimento o análisis (ºC)
TCD	Detector de conductividad térmica
TGA	Analisis termogravimétrico
UE	Unión Europea
UNE	Una Norma Española
V	Volumen de gas adsorbido a la presión P
V_b	Volumen de $Na_2S_2O_3$ o de HCl consumido en la valoración del blanco para la determinación del índice de yodo o del índice de saponificación, respectivamente (mL)
V_m	Volumen de $Na_2S_2O_3$ o de HCl consumido en la valoración de la muestra para la determinación del índice de yodo o del índice de saponificación, respectivamente (mL)

V_m	Capacidad de la monocapa de adsorbato ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
V_{KOH}	Volumen de disolución de KOH consumido en la valoración de la muestra para la determinación del índice de acidez (mL)
Vars	Términos que representan a las variables que forman parte del modelo
2 Vars Int	Términos que representan a las interacciones de las variables del modelo
Vars Cuadrts	Términos cuadráticos de las variables del modelo
WGS	Reacción agua–gas (Water–Gas Shift)
x_{C3H8O3}	Porcentaje en peso de glicerina en la corriente alimentada glicerina/agua
x_i	Cada una de las variables de entrada del modelo
x_i	Fracción molar del gas i
X	Conversión de los ácidos grasos libres
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X Ray Phoelectron Spectroscopy)
y	Variable de respuesta en el modelo

SÍMBOLOS GRIEGOS

α	Parámetro que determina la magnitud de los puntos axiales del diseño central compuesto
β	Ancho medio del pico considerado para el cálculo del tamaño de cristal mediante difracción de rayos X
βi	Cada uno de los coeficientes del modelo
δ	Exponente menor que uno característico de cada tecnología, utilizado para la estimación de costes de los equipos
ε	Ruido o error observado en la respuesta
Ø	Diámetro
λ	Longitud de onda incidente en el análisis por difracción de rayos X (Å)
μ_{40^oC}	Viscosidad dinámica a 40 °C (cP)
θ	Ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra en el análisis por difracción de rayos X
ρ_{15}	Densidad a 15 °C ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_{40^oC}	Densidad a 40 °C ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_T	Densidad a una temperatura T (°C), ($kg \cdot m^{-3}$)
τ	Tamaño medio de cristal (Å)
υ_{40^oC}	Viscosidad cinemática a 40 °C (cSt)