



**ESCUELA UNIVERSITARIA DE
INGENIERÍA TÉCNICA
INDUSTRIAL DE ZARAGOZA**
Universidad de Zaragoza



PROYECTO FIN DE CARRERA

Métodos para la valorización de la glicerina

Alumno: Francisco Javier
Chocarro Collados

Especialidad: Química Industrial

Directora: Lucía García Nieto

Convocatoria: Diciembre de 2010

Agradecimientos

Quiero acordarme de todos aquellos compañeros, amigos, profesores y demás personas que me han acompañado a lo largo este periplo universitario, el cual me ha aportado tantas cosas a nivel personal y formativo.

Especialmente dar las gracias a mi directora de proyecto, Lucía, por todo su esfuerzo y disponibilidad durante el tiempo de preparación del proyecto.

A mis padres, que han estado detrás mío, proporcionándome todo lo necesario para concluir mis estudios.

En definitiva a todos aquellos con los que he compartido momentos especiales, clases, minutos de descanso, salas de estudio, trabajos de grupo, problemas y prácticas, por muy pequeños que hayan sido, me han acompañado durante este camino, me lo han facilitado y me han ayudado a crecer.

Eternamente agradecido, a todos, por haber dejado huella en mí y haber llegado hasta la realización de este proyecto fin de carrera.

Índice

Agradecimientos.....	I
1.Producción de biodiésel.....	1
1.1. <i>Introducción.....</i>	<i>1</i>
1.2. <i>La producción de biodiésel.....</i>	<i>3</i>
1.2.1. <i>Uso directo de aceites vegetales y mezcla.....</i>	<i>3</i>
1.3. <i>Microemulsiones.....</i>	<i>4</i>
1.4. <i>Craqueado térmico (pirólisis).....</i>	<i>5</i>
1.5. <i>Transesterificación.....</i>	<i>6</i>
1.5.1. <i>Mecanismo y cinética de reacción.....</i>	<i>7</i>
1.5.2. <i>Efecto de la humedad y de los ácidos grasos libres.....</i>	<i>8</i>
1.5.3. <i>Efecto de la relación molar.....</i>	<i>8</i>
1.5.4. <i>Efecto del catalizador.....</i>	<i>9</i>
1.5.5. <i>Efecto del tiempo de reacción y temperatura.....</i>	<i>9</i>
1.5.6. <i>Evolución del proceso de transesterificación.....</i>	<i>10</i>
1.6. <i>Materias primas para la producción de biodiésel.....</i>	<i>11</i>
1.6.1. <i>Aceites vegetales convencionales.....</i>	<i>12</i>
1.6.2. <i>Aceites vegetales alternativos.....</i>	<i>12</i>
1.6.3. <i>Aceites vegetales modificados genéticamente.....</i>	<i>13</i>
1.6.4. <i>Aceites de fritura usados.....</i>	<i>13</i>
1.6.5. <i>Grasas animales.....</i>	<i>13</i>
1.6.6. <i>Aceites de otras fuentes.....</i>	<i>14</i>
1.7. <i>Biocombustibles de segunda generación.....</i>	<i>14</i>
1.7.1. <i>¿Qué son los biocombustibles de 2ª generación?.....</i>	<i>15</i>
1.8. <i>La glicerina, subproducto en el proceso de transesterificación de triglicéridos.....</i>	<i>16</i>
2.Glicerina como aditivo de combustibles.....	17
2.1. <i>Introducción.....</i>	<i>17</i>
2.2. <i>Producción más limpia de gasolina utilizando la glicerina:.....</i>	<i>17</i>
2.2.1. <i>Parte experimental.....</i>	<i>19</i>
2.2.2. <i>Resultados y discusión.....</i>	<i>21</i>
2.2.3. <i>Conclusiones.....</i>	<i>23</i>
2.3. <i>Conversión de la glicerina en combustibles líquidos.....</i>	<i>24</i>
2.3.1. <i>Consideraciones generales.....</i>	<i>24</i>
2.3.2. <i>Diagrama de proceso.....</i>	<i>25</i>
2.3.3. <i>Evaluación económica.....</i>	<i>27</i>
2.3.4. <i>Conclusiones.....</i>	<i>28</i>
3.Productos de alto valor añadido.....	31
3.1. <i>Introducción.....</i>	<i>31</i>
3.2. <i>Oxidación catalítica de la glicerina con aire con metales de platino.....</i>	<i>32</i>
3.2.1. <i>Proceso experimental.....</i>	<i>33</i>
3.2.2. <i>Resultados y discusión.....</i>	<i>35</i>
3.2.3. <i>Conclusiones.....</i>	<i>40</i>
3.3. <i>Esterificación de la glicerina.....</i>	<i>40</i>
3.3.1. <i>Parte experimental.....</i>	<i>42</i>
3.3.2. <i>Resultados y discusión.....</i>	<i>43</i>
3.3.3. <i>Conclusiones.....</i>	<i>48</i>
4.Producción de H₂ por rutas termoquímicas.....	49
4.1. <i>Introducción.....</i>	<i>49</i>
4.2. <i>Reformado con vapor de agua</i>	<i>51</i>
4.2.1. <i>Materiales.....</i>	<i>52</i>
4.2.2. <i>Preparación experimental.....</i>	<i>52</i>

4.2.3. Análisis de productos.....	53
4.2.4. Conversiones de combustible y vapor: Comparación de la glicerina refinada y sin refinar sin absorbente de CO ₂	54
4.2.5. Distribución de productos: Comparación de la glicerina refinada y sin refinar sin absorbente de CO ₂	55
4.2.6. Efecto de la eliminación in-situ del CO ₂ en los productos de la glicerina cruda y en la pureza del H ₂	55
4.2.7. Conclusiones.....	57
4.3. <i>Oxidación parcial</i>	58
4.3.1. Reacciones durante la oxidación parcial.....	58
4.3.2. Condiciones de operación en la simulación.....	60
4.3.3. Conversiones obtenidas de C ₃ H ₈ O ₃	60
4.3.4. Efecto de la temperatura y la relación molar en la producción de H ₂ y CO.....	61
4.3.5. Efecto de la presión.....	63
4.3.6. Efecto de los componentes inertes.....	65
4.3.7. Formación de carbono y regiones libres de carbono.....	66
4.3.8. Formación de metano y dióxido de carbono.....	67
4.3.9. Otros productos termodinámicamente posibles.....	67
4.3.10. Condiciones óptimas de operación.....	68
4.3.11. Conclusiones.....	69
4.4. <i>Reformado autotérmico</i>	69
4.4.1. Producción de Hidrógeno.....	71
4.4.2. Producción de monóxido de carbono.....	72
4.4.3. Producción de metano.....	73
4.4.4. Depósitos de carbono.....	74
4.4.5. Condiciones termoneutras.....	76
4.4.6. Conclusiones.....	77
4.5. <i>Producción de hidrógeno por reformado de glicerina en fase acuosa</i>	77
4.5.1. Reactor para la reacción de reformado acuoso.....	78
4.5.2. Efecto de la temperatura y presión en la reacción.....	79
4.5.3. Efecto de la concentración en la alimentación.....	80
4.5.4. Efecto de la velocidad espacial horaria del líquido.....	80
4.5.5. Preparación del catalizador.....	81
4.5.6. Caracterización de los catalizadores.....	81
4.5.7. Pruebas con los catalizadores.....	82
4.5.8. Efecto del metal en el catalizador.....	82
4.5.9. Efecto del soporte.....	83
4.5.10. Efectos de las condiciones de operación.....	84
4.5.11. Caminos en el reformado.....	85
4.5.12. Conclusiones.....	85
4.6. <i>Producción de H₂ con glicerina en agua supercrítica</i>	86
4.6.1. Materiales.....	87
4.6.2. Procedimiento experimental.....	87
4.6.3. Efecto del tiempo de residencia.....	89
4.6.4. Efecto de la temperatura.....	90
4.6.5. Efecto de la concentración de glicerina en la alimentación.....	90
4.6.6. Conclusiones.....	91
5. Valorización de la glicerina por rutas biotecnológicas.....	93

5.1. Introducción.....	93
5.2. Nuevas rutas biotecnológicas para la valorización de la glicerina.....	95
5.2.1. Microorganismos que utilizan la glicerina.....	95
5.2.2. Producción de biosurfactantes.....	97
5.2.3. Producción de ácidos orgánicos.....	99
5.2.4. Costes.....	101
5.2.5. Conclusiones.....	102
5.3. Fotofermentación de la glicerina para la producción de H ₂	102
5.3.1. Métodos.....	103
5.3.2. Resultados.....	103
5.3.1. Discusión de resultados.....	107
5.3.2. Conclusiones.....	107
5.4. Digestión anaerobia de la glicerina derivada del biodiésel.....	108
5.4.1. Métodos.....	108
5.4.2. Resultados y discusión.....	111
5.4.3. Conclusiones.....	119
6. Resumen y conclusiones.....	121
6.1. Resumen.....	121
6.2. Conclusiones.....	127
7. Bibliografía.....	131

1. Producción de biodiésel

1.1. Introducción

Biodiesel production: a review.
Fangrui, M. y Hanna, M.A.

El biodiésel, como combustible alternativo, está compuesto por recursos biológicos renovables, como son los aceites vegetales y las grasas animales. Es biodegradable y no es tóxico, tiene bajas emisiones y es medioambientalmente beneficioso.

A principios del siglo XX, Rudolf Diesel, probó aceites vegetales como combustible para su motor, pero con la llegada del petróleo a bajo coste, el refinado de las fracciones de crudo para obtener combustible diésel y el desarrollo de los motores diésel fue avanzando en esta dirección. En las décadas del 1930 y 1940, sólo se usarían los aceites vegetales como combustible en caso de emergencia. Hoy en día con el encarecimiento del precio del petróleo, la limitación de los recursos fósiles y los problemas medioambientales, se ha vuelto a focalizar el desarrollo de los aceites y grasas como combustible diésel.

Las grasas y los aceites son principalmente insolubles en agua, son sustancias hidrofóbicas compuestas por una molécula de glicerina y tres moléculas de ácidos grasos, los cuales son llamados triglicéridos. Las diferencias entre los distintos triglicéridos son debidas a la distinta proporción de ácidos grasos que contienen. En la Tabla 1.1 se presenta la composición típica de ácidos grasos en los aceites más comunes para producir biodiésel.

Tabla 1.1: Composición de ácidos grasos típica en las diferentes fuentes de aceite.

Aceites	Composición de ácidos grasos (% en peso)										
	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Maíz	0,00	0,00	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Semilla de algodón	0,10	0,70	28,30	2,60	0,00	0,00	0,00	19,20	0,00	55,20	0,60
Cacahuete	0,00	0,00	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
Colza	0,00	0,00	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,40	0,00	22,30	8,23
Soja	0,10	0,10	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	22,80	0,00	55,53	6,31
Girasol	0,00	0,00	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00
Palma	0,10	1,00	42,80	4,50	0,00	0,00	0,00	40,50	0,00	10,10	0,20
Manteca	0,10	1,40	23,60	14,20	0,00	0,00	0,00	44,21	0,00	10,69	0,40
Sebo	0,10	2,80	23,30	19,40	0,00	0,00	0,00	42,40	0,00	2,90	0,90
Coco	46,50	19,20	9,80	3,00	0,00	0,00	0,00	6,90	0,00	2,20	0,00

Los ácidos grasos que se encuentran en la naturaleza contienen un número par de átomos de carbono. En la Tabla 1.1 el primer número de los diferentes ácidos grasos se refiere al número de carbonos en el ácido graso y el segundo es el número de insaturaciones o de doble enlace. Así el 16:0 quiere decir que tiene 16 átomos de carbono y ningún doble enlace, este ácido graso recibe el nombre de ácido palmítico, el 18:1 tiene 18 átomos de carbono y un doble enlace, que corresponde al ácido oléico, otros ácidos son: 12:0 el ácido láurico, 14:0 el ácido mirístico, 18:0 el ácido esteárico, 20:0 el ácido araquídico, 22:0 el ácido behénico, 24:0 el ácido lignocérico, 22:1 el ácido cetoléico, 18:2 el ácido linoléico y 18:3 el ácido linolénico.

La mayor parte de la investigación se ha realizado para la obtención de diésel a partir de los aceites vegetales, las grasas animales también han sido estudiadas, pero no en la misma extensión debido a que muchos métodos aplicables a los aceites, no lo son para las grasas animales debido a sus diferentes propiedades. La investigación con aceites vegetales incluye aceite de palma, de soja, de girasol, de coco y de colza mayoritariamente. También han sido investigados los aceites procedentes de algas, bacterias y hongos.

Algunos glicéridos naturales contienen niveles elevados de ácidos grasos insaturados que son líquidos a temperatura ambiente, su uso directo como combustible biodiésel está imposibilitado debido a las elevadas viscosidades que presentan. Las grasas, sin embargo, presentan más ácidos grasos saturados, son sólidas a temperatura ambiente y no pueden ser usadas en un motor diésel directamente, ya que presentan problemas como depósitos de carbono, durabilidad del motor y contaminación del aceite lubricante. Por lo tanto, aceites y grasas han de ser tratadas para poder compatibilizarlas como combustibles en los motores diésel actuales.

1.2. La producción de biodiésel

1.2.1. Uso directo de aceites vegetales y mezcla

A comienzos de 1980, se mantuvieron discusiones sobre el uso de aceite vegetal como combustible. El mayor avance en el trabajo con aceite de girasol se produjo en Sudáfrica debido al embargo petrolero. Caterpillar Brasil, en 1980, utilizó un motor con cámara de precombustión con una mezcla del 10% de aceite vegetal, manteniendo la potencia total sin alteraciones en el motor. En este punto, no era práctico sustituir el 100% por aceite vegetal, pero sí que se podía trabajar con composiciones del 20% en aceite vegetal y 80% de combustible diésel.

En el año 1982, una flota diésel fue accionada con aceite de cocina usado, utilizando un 5% de éste y un 95% de combustible diésel. El aceite necesitaba ser precalentado para vencer las frías temperaturas ambientes, pero no surgieron problemas de depósitos de coque ni de carbono. El único problema era la contaminación del aceite lubricante, que tenía que ser cambiado cada 4500 millas.

Las ventajas del aceite vegetal como combustible son su naturaleza líquida, su contenido calórico, la disponibilidad y su carácter renovable. Entre las desventajas encontramos su alta viscosidad, su baja volatilidad y la reactividad de sus cadenas insaturadas de hidrocarburos, apareciendo problemas tras un periodo de tiempo de funcionamiento en los motores de inyección directa. Los problemas incluyen formación de coque que obstruye los orificios, depósitos de carbono, y el espesamiento y gelificación del aceite lubricante por su contaminación con el aceite vegetal.

Dos problemas importantes asociados con el uso de aceites vegetales como combustibles, fueron el deterioro del aceite y la combustión incompleta. Los ácidos grasos poliinsaturados eran susceptibles a la polimerización y la formación de goma. La goma no se quemaba completamente dando como resultado depósitos de carbono y espesamiento del aceite lubricante. Estudios con aceite de colza mostraron que la formación de goma era cinco veces más lenta que usando aceite linoleico. Una mezcla 70/30 de aceite de colza y diésel fue aplicada con éxito para hacer funcionar un pequeño motor de un cilindro durante 850 horas sin observarse ningún desgaste ni efectos en el lubricante o pérdidas de potencia.

El uso directo o mediante mezclas de aceites vegetales ha sido considerado generalmente insatisfactorio y poco práctico tanto para motores diésel con inyección directa como los de inyección indirecta. La alta viscosidad, su composición ácida, el

contenido de ácidos grasos libres, así como la formación de goma durante el almacenamiento y combustión debido a la oxidación y polimerización, los depósitos de carbon y el espesamiento del lubricante, eran problemas obvios que surgían por la utilización de los aceites vegetales. En la Tabla 1.2 podemos ver las razones y las posibles soluciones a los problemas presentados al utilizar aceites vegetales.

Tabla 1.2: Problemas conocidos, causa probable y solución potencial en el uso de aceites vegetales en motores diésel.

Problema	Causa probable	Solución potencial
De corto plazo		
Arranque en frío	Alta viscosidad, bajo número de cetano y bajo punto de inflamación de los aceites vegetales	Precalentar el combustible antes de la inyección. Alterar químicamente el aceite hacia un éster.
Formación de goma y obstrucción de filtros tubos e inyectores	Gomas naturales (Fosfátidos) en aceites vegetales	Refinar parcialmente el aceite para eliminar gomas.
Golpeo en el motor	Número de cetano muy bajo de algunos aceites. Tiempo de inyección inadecuado	Ajustar el tiempo de inyección. Usar motores de mayor compresión. Precalentar el combustible antes de la inyección.
A largo plazo		
Formación de coque en inyectores y cabeza del motor	Alta viscosidad del aceite vegetal, combustión incompleta.	Calentar el combustible antes de la inyección. Alterar químicamente el aceite hacia un éster.
Depósitos de carbono en pistones y cabeza del motor	Alta viscosidad del aceite vegetal, combustión incompleta.	Calentar el combustible antes de la inyección. Alterar químicamente el aceite hacia un éster.
Desgaste excesivo del motor	Alta viscosidad del aceite vegetal, combustión incompleta. Ácidos grasos libres en el aceite vegetal.	Calentar el combustible antes de la inyección. Alterar químicamente el aceite hacia un éster. Aumentar los cambios de aceite de motor. Inhibir la oxidación con aditivos en el aceite de motor.
Fallo en el aceite lubricante debido a la polimerización	Polimerización del aceite vegetal y recogida de gases de escape en el cárter.	Calentar el combustible antes de la inyección. Alterar químicamente el aceite hacia un éster. Aumentar los cambios de aceite de motor. Inhibir la oxidación con aditivos en el aceite de motor.

1.3. Microemulsiones

Para solucionar los problemas de la alta viscosidad de los aceites vegetales, fueron estudiadas la formación de microemulsiones con disolventes como metanol, etanol y 1-butanol. Una microemulsión es una suspensión coloidal formada por partículas de dimensiones de 1 a 150 nm a partir de dos líquidos inmiscibles.

Ziejewski en 1984, preparó una emulsión con un 53% en volumen de aceite de girasol, un 13,3% de ethanol y un 33,4% de 1-butanol. Esta emulsión no iónica tenía una viscosidad de 6,31 cSt a 40 °C, un número de cetano de 25 y un contenido de ceniza inferior al 0,01%. Viscosidades más bajas y mejores condiciones en el spray se observaron incrementando la cantidad de 1-butanol. En una prueba en el laboratorio no se observaron problemas de deterioro, pero si que se depositaba carbon y aumentó la viscosidad del lubricante.

El cetanaje o índice de cetano corresponde a la cantidad presente (porcentaje en volumen) de cetano (hexadecano) en una mezcla de referencia con igual punto de inflamación que el carburante (hidrocarburo) sometido a prueba. El número o índice de cetano guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante. Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después queman muy rápidamente, produciendo altos índices de elevación de presión. Si el número de cetano es demasiado bajo, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones, reducción en el rendimiento del vehículo y aumento de la fatiga del motor. Un humo y ruido excesivos son problemas comunes en los vehículos diésel, especialmente bajo condiciones de arranque en frío.

1.4. Craqueado térmico (pirólisis)

La pirólisis es la conversión de una sustancia en otra por medio de calentamiento o por calentamiento con la ayuda de un catalizador, en ausencia de oxígeno. Los materiales pirolizados pueden ser aceites vegetales, grasas animales, ácidos grasos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos. La pirólisis de las grasas animales se lleva investigando desde hace más de 100 años, especialmente en zonas donde se carece de reservas de petróleo.

Durante la 1ª Guerra Mundial, muchos investigadores estudiaron la pirólisis de los aceites vegetales para obtener productos válidos como combustible. En 1947, se desarrolló a gran escala el fraccionamiento térmico del aceite de tung para obtener productos como diesel y pequeñas cantidades de gasolina y queroseno. 68 kg del jabón procedente de la saponificación del aceite de tung, produjeron 50 litros de aceite crudo.

También se estudió el craqueado catalítico de aceites vegetales para producir biocombustibles, se craquearon aceite de copra y palma sobre un catalizador típico usado para el petróleo, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 450° C para producir gases, líquidos y sólidos de bajo peso molecular. La fase orgánica condensada fue fraccionada para producir biogasolina y biodiésel. La composición química del biodiésel era bastante similar a la obtenida a partir de combustibles fósiles.

El aceite de colza fue pirolizado en un reactor tubular para producir una mezcla de metil ésteres entre 500 y 850 °C en presencia de nitrógeno. El aumento de la temperatura, incrementaba la conversión hacia metil ésteres. A altas temperaturas se obtenía un alto rendimiento para dar hidrocarburos ligeros.

1.5. Transesterificación

La transesterificación es la reacción de un triglicérido (grasa o aceite) con un alcohol para formar ésteres y glicerina. Normalmente es una reacción catalizada para aumentar el rendimiento y la velocidad. Como la reacción es reversible, se añade exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos.

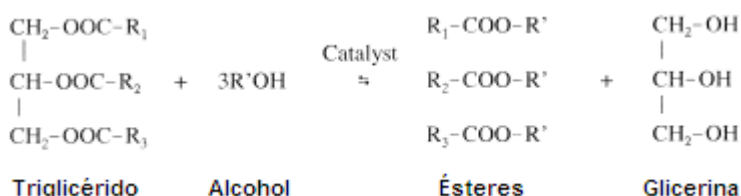


Figura 1.1: Transesterificación de los triglicéridos con alcohol.

Entre los alcoholes que pueden ser usados en la transesterificación están el metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico, siendo el metanol y el etanol los que se usan más frecuentemente debido a su bajo coste y las ventajas físico-químicas que presentan.

Para que la reacción se lleve a cabo, se necesita una relación estequiométrica de 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, aunque en la práctica se eleva esta relación molar para obtener rendimientos mayores. La reacción puede ser catalizada por bases (NaOH, KOH, carbonatos y alcóxidos de sodio y potasio), ácidos (sulfúrico, sulfónico y clorhídrico) y enzimas (lipasas). La catálisis básica es mucho más rápida que la ácida, por lo que es comúnmente más utilizada en procesos comerciales.

Para la transesterificación catalizada por bases los glicéridos y el alcohol tienen que estar sustancialmente anhidros y con un bajo contenido en ácidos grasos libres ya que la presencia de agua cambia parcialmente el camino de la reacción hacia la saponificación, obteniendo jabones también en el producto. El jabón disminuye el rendimiento hacia ésteres y glicerina además de dificultar la separación de los productos.

Tras la transesterificación de los triglicéridos, los productos son una mezcla de ésteres, glicerina, alcohol, catalizador y tri, di y monoglicéridos, la obtención de ésteres puros no es fácil, los monoglicéridos causan turbidez en la mezcla de ésteres.

El co-producto de la transesterificación, la glicerina, necesita ser recuperada, ya que tiene un valor químico e industrial alto, la separación se lleva a cabo gravitacionalmente o por centrifugado.

Normalmente, tanto los aceites vegetales, como las grasas animales, contienen ácidos grasos libres, fosfolípidos, esteroides, agua, sustancias odorizantes y otras impurezas. Incluso los aceites y grasas refinados contienen pequeñas porciones de

ácidos grasos libres y agua, la presencia de estos dos componentes tienen efectos muy significativos en la transesterificación de los glicéridos con alcohol, usando catalizadores ácidos o alcalinos, interfieren en la separación de los ésteres de ácidos grasos y la glicerina.

1.5.1. Mecanismo y cinética de reacción

La transesterificación consiste en una serie de reacciones reversibles, donde el triglicérido es convertido en el primer paso en diglicérido, después en monoglicérido y finalmente en glicerina, siendo liberado un mol de éster en cada uno de los pasos.

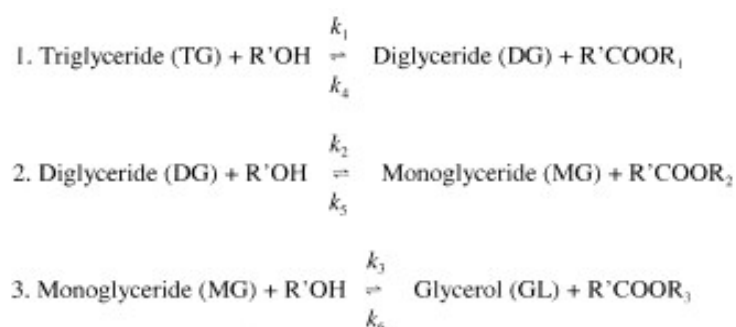


Figura 1.2: Reacciones de transesterificación del aceite vegetal con alcohol para dar ésteres y glicerina.

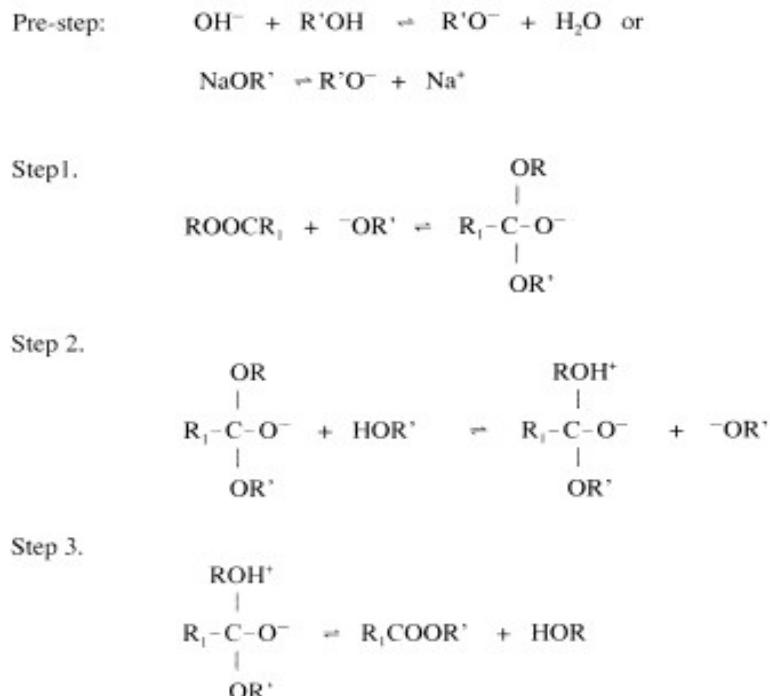


Figura 1.3: Mecanismo de la transesterificación catalizada con base (OH^-) de los triglicéridos con alcohol.

El mecanismo de reacción para la catalisis con una base está formulada por tres

pasos, más un paso previo para la formación del alcóxido correspondiente. El primer paso es el ataque en el átomo del carbono carbonilo de una molécula de triglicérido por un anión del alcohol para formar un intermedio de reacción tetrahédrico. En el segundo paso, el intermedio tetrahédrico, reacciona con un alcohol (metanol) para regenerar el anión del alcohol (ion metóxido). En el último paso, se produce la reorganización del intermedio tetrahédrico, para dar la formación de un éster de ácido graso y un diglicérido. Una pequeña cantidad de agua generada durante este proceso puede dar lugar a una reacción de saponificación, formándose jabones.

(Freedman y cols. 1986), estudió la cinética de la transesterificación del aceite de soja (SBO), utilizando una relación molar 30:1 de butanol:SBO, 1% de H_2SO_4 y 77-117 °C de temperatura. Con catalizador ácido o base la reacción tuvo una cinética de pseudo primer orden para butanol:SBO = 30:1. Sin embargo, con catalizador básico la reacción tuvo una cinética de segundo orden para una relación molar 6:1. La energía de activación es del orden de 8 a 20 kcal/mol.

1.5.2. Efecto de la humedad y de los ácidos grasos libres

Las materias primas iniciales tienen que tener una serie de especificaciones para que se de la correcta transesterificación con un catalizador básico. El triglicérido debe tener un valor de acidez menor que 1 y todos los materiales tienen que estar sustancialmente anhidros. Si el valor de la acidez es mayor que 1, se necesitará una mayor cantidad de catalizador NaOH para neutralizar el exceso de los ácidos grasos libres. La presencia de agua es la causa de la formación de jabones, consumiéndose catalizador y reduciendo su eficiencia. Los jabones formados aumentan la viscosidad y forman geles haciendo la separación de la glicerina mucho más difícil.

Fueron investigados los efectos de la humedad y del contenido de ácidos grasos libres en el sebo vacuno, los resultados mostraron que el contenido en agua debía estar por debajo del 0,06% en peso y el contenido de los ácidos grasos libres debería estar por debajo del 0,5% en peso, para obtener la mejor conversión posible. También se concluyó que el contenido en agua es la variable más crítica del proceso de transesterificación.

1.5.3. Efecto de la relación molar

Es una de las variables que afectan directamente al rendimiento del proceso. Estequiométricamente, se requieren tres moles de alcohol por mol de triglicérido para dar 3 moles de éster y un mol de glicerina. La relación molar está asociado con el tipo de catalizador aplicado en el proceso. Una reacción catalizada por un ácido, necesita una relación 30:1 de butanol:SBO, mientras que si se cataliza mediante una base sólo se requiere una relación 6:1 de butanol:SBO para obtener el mismo rendimiento para un tiempo de reacción dado.

Bradshaw y Meuly, en 1944, indicaron que la relación molar más práctica para el metanol:aceite vegetal estaba entre 3,3-5,25:1. Se utilizó 4,8:1 en muchos casos, obteniéndose rendimientos del 97-98% dependiendo de la calidad de los aceites. Mayores relaciones molares, daban como resultado una mayor conversión a éster en un tiempo de reacción más corto. En la etanolisis del aceite de cacahuete una relación molar de 6:1 liberó más glicerina que con una relación molar de 3:1.

1.5.4. Efecto del catalizador

Los catalizadores usados en el proceso de transesterificación se clasifican en ácidos, básicos y enzimáticos. La transesterificación catalizada por medio de base es mucho más rápida que la catalizada por ácido. Sin embargo si un triglicérido tiene un alto contenido ácidos grasos libres y agua, la transesterificación catalizada por ácido es posible. Los ácidos pueden ser sulfúrico, fosfórico, clorhídrico o sulfónico. Las bases incluyen hidróxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de potasio, amida de sodio y amida de potasio. El metóxido de sodio era más efectivo que el hidróxido de sodio ya que al mezclar NaOH con metanol, se formaba una pequeña porción de agua que resultaría perjudicial en la transesterificación, pero normalmente el elegido como catalizador es el hidróxido de sodio, ya que es el más barato de todos y es usado en procesos a gran escala. Las conversiones a éster con una relación molar 6:1 para 1% NaOH y 0,5% NaOCH₃ fueron muy similares tras 60 minutos de reacción. La transesterificación del aceite de soja con metanol, etanol y butanol usando un 1% de ácido sulfúrico concentrado fue insatisfactoria para relaciones molares de 6:1 y 20:1. Más recientemente una lipasa inmovilizada fue empleada para catalizar la metanolisis del aceite de maíz en dióxido de carbono como fluido supercrítico, obteniendo una conversión a éster mayor al 98%.

1.5.5. Efecto del tiempo de reacción y temperatura

La conversión aumenta con el tiempo de reacción.

(Freedman y cols. 1984), estudiaron la transesterificación de aceites de cacahuete, semillas de algodón, girasol, y soja bajo las condiciones de una relación molar metanol:aceite de 6:1 con un 0,5% de catalizador metóxido de sodio y 60 °C. Un rendimiento del 80% fue observado transcurrido 1 minuto de reacción para los aceites de soja y girasol. Después de una hora, las conversiones eran mayoritariamente las mismas para los cuatro aceites estudiados, rondando entre el 93-98%.

En la transesterificación del sebo de vaca la reacción transcurría muy lentamente durante el primer minuto debido a la mezcla y dispersión del metanol en el sebo. De uno a cinco minutos la reacción iba mucho más rápida, obteniéndose los máximos valores de conversión a los quince minutos.

La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas, dependiendo del aceite utilizado. En la metanolisis del aceite de ricino para dar metil ricinoleato, la reacción más satisfactoria transcurrió a 20-35 °C con una relación molar entre 6:1 y 12:1 y 0,005-0,35% de catalizador NaOH. Para la transesterificación del aceite de soja refinado con metanol (6:1) con NaOH 1% fueron utilizadas tres temperaturas diferentes. Transcurrida una hora se obtuvieron los siguientes rendimientos: 94, 87 y 64% para las temperaturas respectivas de 60, 45 y 32 °C. Se observa que la temperatura afecta de manera directa al rendimiento para la obtención de ésteres.

1.5.6. Evolución del proceso de transesterificación

(Bradshaw and Meuly, 1944), patentaron un proceso para fabricar jabón a partir de aceites o grasas, el proceso se realizaba en dos pasos, la obtención de los ésteres a partir del aceite y tras ello la obtención de jabón a partir de los ésteres. El aceite era refinado con un contenido en agua inferior al 1%. Los aceites fueron transesterificados a las condiciones de temperatura entre 25-100 °C, 1,10-1,75 equivalentes de alcohol, 0,1-0,5% en peso de catalizador, la cantidad de alcohol se reducía sustancialmente trabajando por etapas. La temperatura y consecuentemente la velocidad de la reacción podían aumentar si se utilizaba un sistema de reflujo. Finalizada la reacción, se obtenían 2 capas, extrayendo la capa inferior de glicerina. La capa de ésteres era destilada por fraccionamiento a presión atmosférica o en condiciones de presión reducida, para poder obtener metil ésteres de C8 y C10.

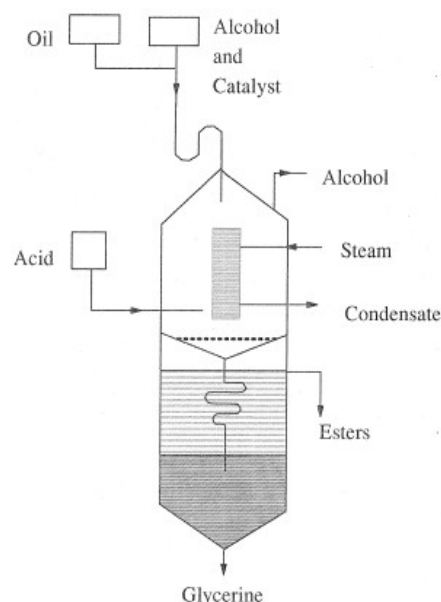


Figura 1.4: Reactor de transesterificación

(Trent, 1945), patentó un proceso de transesterificación continuo, en el que los reactantes eran alimentados al reactor a través de un sistema calentado por vapor de agua. La reacción de transesterificación tenía lugar cuando los reactantes se habían calentado a la temperatura de reacción necesaria y finalizaba cuando la mezcla de reactantes y productos abandonaban el calentador. El vapor del alcohol que quedaba sin reaccionar se expulsaba y los productos se neutralizaban antes de entrar en la cámara inferior del reactor donde se produciría la separación continua de los ésteres y la glicerina.

A partir de estos procesos se siguieron desarrollando otros novedosos o mejorados cambiando las condiciones de reacción o los reactantes. (Smith, 1949), sobre el proceso de Bradshaw y Meuly aumentó la relación molar hasta 12:1 y usó un

intervalo de temperatura entre 20 y 35 °C. Durante 1981, Tanaka desarrolló un método novedoso para la preparación de alquilos más bajos. En el año 1994, Zhang transesterificó sebo de vaca de uso alimentario con un contenido en ácidos grasos libres del 0,27%. Hacia el año 1992, fueron concedidas varias patentes para obtener combustible biodiésel a partir de aceites y grasas naturales, desarrollando mejoras y cambios en los procesos.

1.6. Materias primas para la producción de biodiésel

Se puede decir que la producción de biodiésel tiende a provenir mayoritariamente de los aceites extraídos de plantas oleaginosas, especialmente girasol, soja y colza. Sin embargo, cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiésel (girasol, colza, soja, aceites de fritura usado, sebo de vaca, grasa de pollo y de pescado, etc).

A continuación se detallan las principales materias primas para la elaboración de biodiésel:

Aceites vegetales convencionales:

- Aceite de girasol
- Aceite de colza
- Aceite de soja
- Aceite de coco
- Aceite de palma

Aceites vegetales alternativos:

- Aceite de Brassica carinata
- Aceite de Cynara cardunculus
- Aceite de Camelina sativa
- Aceite de Crambe abyssinica
- Aceite de Pogonius
- Aceite de Jatropha curcas

Aceites de semillas modificadas genéticamente:

- Aceite de girasol de alto oleico

Grasas animales:

- Sebo de vaca
- Sebo de búfalo
- Grasa de pollo
- Grasa de pescado

Aceites de fritura usados

Aceites de otras fuentes:

- Aceites de producciones microbianas
- Aceites de microalgas

1.6.1. Aceites vegetales convencionales

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción de biodiésel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soja (Estados Unidos) y el coco (Filipinas); y los aceites de frutos oleaginosos como la palma (Malasia e Indonesia). Por razones climatológicas, la colza (*Brassica napus*) se produce principalmente en el norte de Europa y el girasol (*Helianthus annuus*) en los países mediterráneos del sur, como España o Italia [Vicente, 2001]. La utilización de estos aceites para producir biodiésel en Europa ha estado asociada a las regulaciones de retirada obligatoria de tierras de la Política Agraria Común (PAC) que permite el cultivo de semillas oleaginosas a precios razonables. Sin embargo, la dedicación de sólo las tierras de retirada para la producción de materias primas energéticas supone un riesgo por cuanto estas superficies varían en el tiempo, ya que el régimen de retirada de tierras depende de la oferta y la demanda de cereales alimentarios, lo que implica que este índice está sujeto a alteraciones. En España, el uso de cultivos tradicionales como energéticos está condicionado además por la producción del aceite, ya que la producción media por hectárea de aceite de girasol resulta poco atractivo, desde el punto de vista del agricultor, para elegir este cultivo como fuente de obtención de biocarburantes.

1.6.2. Aceites vegetales alternativos

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. En este sentido, destacan la utilización, como materias primas de la producción de biodiésel, de los aceites de *Camelina sativa*, *Crambe abyssinica* y *Jatropha curcas*. Existen otros cultivos que se adaptan mejor a las condiciones de España y que presentan rendimientos de producción mayores. En concreto, se trata de los cultivos de *Brassica carinata* y *Cynara cardunculus*. La *Brassica carinata* es una alternativa real al secano y regadío extensivo. La *Cynara cardunculus* es un cultivo plurianual y permanente, de unos diez años de ocupación del terreno, y orientado fundamentalmente a la producción de biomasa, aunque también pueden aprovecharse sus semillas para la obtención de aceite. Se obtienen de 2.000 a 3.000 kilogramos de semillas, cuyo aceite sirve de materia prima para la fabricación de biodiésel.

1.6.3. Aceites vegetales modificados genéticamente

Los aceites y las grasas se diferencian principalmente en su contenido en ácidos grasos. Los aceites con proporciones altas de ácidos grasos insaturados, como el aceite de girasol o de Camelina sativa, mejoran la operatividad del biodiésel a bajas temperaturas, pero disminuyen su estabilidad a la oxidación, que se traduce en un índice de yodo elevado. Por este motivo, se pueden tener en consideración, como materias primas para producir biodiésel, los aceites con elevado contenido en insaturaciones, que han sido modificados genéticamente para reducir esta proporción, como el aceite de girasol de alto oleico.

1.6.4. Aceites de fritura usados

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiésel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costes de tratamiento como residuo. Además, como valor añadido, la utilización de aceites usados significa la buena gestión y uso del residuo.

El informe sobre el marco regulatorio de los carburantes propone reciclar aceite de fritura en biodiésel. Esta alternativa es la que más ventajas tiene porque además de producir combustible elimina un residuo contaminante como es el aceite usado. Este aceite da problemas al depurar el agua; sin embargo, su recogida es problemática. La Comisión Europea propone que el Ministerio de Medio Ambiente y los Ayuntamientos creen un sistema de recogida de aceite de fritura, oleinas y grasas en tres etapas: industrial, hostelería y doméstica.

La utilización de aceites usados presenta dificultades logísticas, no sólo por su recogida, como se ha dicho, sino también por su control y trazabilidad debido a su carácter de residuo. En el caso español, dicha recogida no está siendo promovida enérgicamente por la Administración pese a que la Ley 10/98 de Residuos establece la prohibición de verter aceites usados, lo cual es un incentivo más para su utilización en la fabricación de biodiésel.

1.6.5. Grasas animales

Además de los aceites vegetales y los aceites de fritura usados, las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación para obtener biodiésel. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación, empleándose los de peor calidad en la formulación de los alimentos de animales. La aplicación de grasas animales surgió a raíz de la prohibición de su utilización en la producción de piensos, como salida para los mismos como subproducto. Sin embargo, actualmente no existe un nivel de aplicación industrial en España.

1.6.6. Aceites de otras fuentes

Por otra parte, es interesante señalar la producción de lípidos de composiciones similares a los aceites vegetales, mediante procesos microbianos, a partir de algas, bacterias y hongos, así como a partir de microalgas.

La producción de algas no compite con la agricultura. Las instalaciones de producción de algas son cerradas y no requieren tierra para su crecimiento, usan un 99% menos cantidad de agua que la agricultura convencional y pueden ubicarse en terrenos no dedicados a la agricultura y situados lejos del agua. Ya que todo el organismo convierte la luz del sol en aceite, las algas pueden producir más aceite en un área del tamaño de un garaje que una plantación del tamaño de un campo de fútbol de soja.

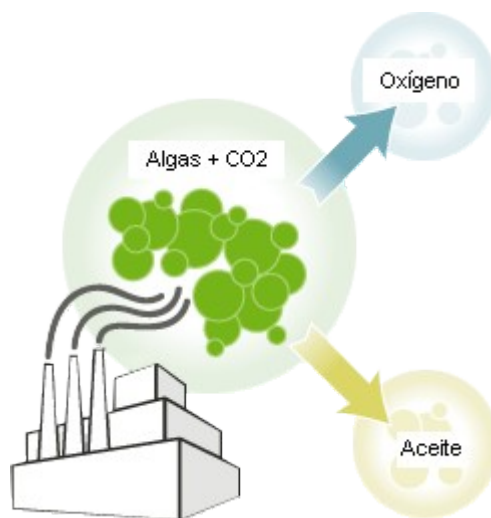


Figura 1.5: Esquema productivo de las microalgas

Las especies de algas que se dan de forma natural pueden, bajo las condiciones adecuadas, producir aceite hasta límites próximos al teórico. Su pequeño tamaño (inferior a 30 micras) y su naturaleza acuática las hace ideales para sistemas cerrados de producción a gran escala, altamente automatizados llamados fotorreactores. Estos sistemas están diseñados para proporcionar a cada célula las condiciones precisas necesarias para la máxima productividad.

Las algas crecen muy bien en presencia de altas concentraciones de dióxido de carbono. Y el dióxido de nitrógeno, un contaminante de las centrales eléctricas, es un nutriente para las algas. Las instalaciones de producción de algas pueden por lo tanto alimentarse con los gases de escape de las centrales eléctricas que usan combustibles fósiles, para aumentar significativamente la producción y limpiar el aire.

Los carbohidratos que permanecen después de que el aceite ha sido extraído de las algas, pueden ser usados para elaborar piensos para animales, etanol y potencialmente secuestrar carbón.

1.7. Biocombustibles de segunda generación

Existe el debate sobre la sostenibilidad de la producción de biocombustibles, ya que se hace uso de plantaciones energéticas, desplazando en estas tierras la finalidad alimentaria por la función energética. Un estudio sobre las necesidades de terreno expuso que se necesitarían 286.000 kilómetros cuadrados, es decir, el área que cubren Bélgica y Alemania juntas, para cultivar la cantidad de materia prima necesaria para que los biocombustibles puedan suponer el 10% de todos los

combustibles en los mercados existentes. Esto conduce a nuevos problemas como el abastecimiento de alimentos, la escasez de tierras y de agua, la pérdida de biodiversidad y la erosión del suelo. Por ello se están buscando nuevas vías para obtener las materias primas de los biocombustibles sin incurrir en esta problemática. A pesar de que la investigación debería centrarse en mejorar los biocombustibles de primera generación existentes y su gestión, en última instancia, éstos no deberían considerarse como el fin en sí mismo, sino como un escalón para avanzar hacia la próxima generación de biocombustibles, los de segunda generación.

1.7.1. ¿Qué son los biocombustibles de 2ª generación?

Los combustibles de primera generación son el etanol y el biodiésel, que se producen mediante las técnicas conocidas a partir de cultivos tradicionales como la caña de azúcar, el maíz, el sorgo, la palma africana, la soja, *Jatropha* y la higuera, entre otros.

Los de segunda generación son combustibles producidos a partir de materias primas que no son fuentes alimenticias, para lo cual se utilizan tecnologías que todavía están en etapas de investigación y desarrollo y con costes de producción aún muy elevados. Los combustibles de segunda generación serán una alternativa muy efectiva para reemplazar a los combustibles fósiles sin utilizar cultivos alimenticios.

El etanol de segunda generación se puede producir a partir de celulosa. El proceso consiste en convertir la celulosa, que puede provenir de pastos perennes como el pasto varilla (*switchgrass*), restos de cosechas, tallos de maíz, bagazo de caña, árboles de rápido crecimiento, residuos orgánicos municipales y de casi cualquier otro material orgánico, en azúcares, para lo cual se utilizan enzimas de alta tecnología y se fermentan los azúcares, de lo cual resulta el etanol.

Por otra parte, se puede producir biodiésel de segunda generación a partir de algas con un alto contenido de lípidos, para lo cual existen especies y tecnologías apropiadas. El aceite extraído de las algas se puede transformar en biodiésel, mediante el proceso de transesterificación antes mencionado. Se estima que con las tecnologías actuales de una hectárea de algas anualmente se pueden obtener más de 20.000 litros de biocombustible, rendimiento que seguirá mejorando conforme se perfeccionen las tecnologías. Las algas requieren agua, luz y CO₂, que puede ser obtenido de las chimeneas utilizadas en procesos industriales, lo que reduciría en forma significativa uno de los principales gases causantes del efecto invernadero. De las algas también se pueden obtener almidones, los cuales pueden convertirse en etanol. Algunas algas poseen un gran valor nutricional como fertilizante para cultivos y cumplen con las normas de agricultura orgánica que se han establecido. Actualmente los científicos definen a las algas como un “petróleo” biológico, al ser un recurso biológico renovable y que absorbe CO₂ en un ciclo sin fin.

1.8. La glicerina, subproducto en el proceso de transesterificación de triglicéridos

En la síntesis del biodiésel, se forman entre el aceite y el alcohol metílico, ésteres en una proporción aproximada del 90% más un 10% de glicerina. La glicerina representa un subproducto muy valioso que de ser refinada a grado farmacológico puede llegar a cubrir los costos operativos de una planta productora. La glicerina es eliminada del proceso cuando se procede al lavado con agua. Sin embargo, la glicerina puede encontrarse en el biodiésel como consecuencia de un proceso inapropiado, como puede ser una insuficiente separación de la fase de glicerina o un insuficiente lavado con agua. La glicerina se emplea en la fabricación, conservación, ablandamiento y humectación de gran cantidad de productos, éstos pueden ser resinas alquídicas, celofán, tabaco, explosivos (nitroglicerina), fármacos y cosméticos, espumas de uretano, alimentos y bebidas, etc.

Así, como coproducto de la producción de biodiésel se obtendría glicerina, de calidades farmacéutica e industrial. Estas glicerinas tienen un valor económico positivo y su comercialización forma parte de la rentabilidad del biodiésel. Sin embargo, la creciente oferta de glicerina está provocando ya una disminución de sus precios de venta con la consiguiente problemática de merma de rentabilidad que ello supone para el sector del biodiésel. Al nivel actual de producción, las glicerinas empiezan a no tener suficientes salidas comerciales actualmente, por lo que es especialmente relevante asegurar los canales de comercialización de este producto.

Con el aumento de la producción de biodiésel, la glicerina se enfrenta a un reto de investigación y desarrollo de cara a tener una salida para la misma debido a su aumento significativo en los próximos años. Por ello, se deben buscar nuevas salidas y aplicaciones al producto final o bien encontrar nuevas aplicaciones en las que ésta actúe como materia prima química.

2. Glicerina como aditivo de combustibles

2.1. Introducción

En este capítulo se va a estudiar otra forma de valorizar la glicerina obtenida en la producción de biodiésel, mediante la adición o transformación para añadirla a combustibles ya existentes, consiguiendo así una variante en las características del combustible respecto a su forma original.

2.2. Producción más limpia de gasolina utilizando la glicerina:

Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender.

Kiatkittipong, W., Suwanmanee, S., Laosiripojan, N., Praserttham, P. y Assabumrungra, S.

La eterificación de la glicerina es una de los procesos prometedores para la producción de un combustible oxigenado. El uso de estos éteres puede reducir las emisiones, principalmente materia particulada, CO y compuestos carbonilos, en los gases de escape. También es importante que el uso de los éteres oxigenados de la glicerina puede disminuir el punto de enturbiamiento (cloud point) del combustible diésel al ser combinado con el biodiésel. La producción de éteres oxigenados se consigue a partir de la reacción de isobutileno (IB) con glicerina en presencia de un catalizador ácido para dar una mezcla de mono-, di- y tri-tert-butil éteres de la glicerina (llamados respectivamente MTBG, DTBG y TTBG). Esta reacción catalizada con resinas de intercambio de iones ácidos, Amberlist 35, dio cinco productos de éteres: dos de MTBG, dos de DTBG y uno de TTBG. Entre ellos,

DTBG y TTBG son los productos deseados debido a sus buenas propiedades de mezcla con el combustible diésel. Las condiciones óptimas para una selectividad correcta fueron, relación molar IB/Glicerina de 3, con una temperatura de operación de 80 °C. También fue investigada esta misma reacción con otros catalizadores: Amberlist 35, Amberlist 15, ácido p-toluenosulfónico y dos zeolitas, H-Y y H- β . La mayor conversión de glicerina del 88,7% se obtuvo sobre la zeolita H-Y tras 8 horas de reacción, mientras que Amberlist 35 dio la mayor selectividad (DTBG + TTBG). En otra investigación se trató la eterificación con IB utilizando como catalizador sílice mesoestructurado modificado con ácido sulfónico, es decir, sílice mesoestructurado funcionalizado con ácido propilsulfónico y ácido arenesulfónico. Las selectividades de los productos han sido ordenadas de mayor a menor DTBG>TTBG>MTBG. En lugar de IB, alcohol terbutílico (TBA) ha sido utilizado recientemente como alternativa para la producción de éteres a partir de la glicerina. El uso del TBA da como productos éteres oxigenados comunes tales como etil tert-butil eter (ETBE) y tert-amil etil eter (TAEE). Más adelante, se estudió la eterificación de la glicerina con IB o TBA sobre catalizadores de tipo Amberlist y zeolitas H-Y y H- β . Las zeolitas proporcionaron una menor selectividad que las resinas de intercambio iónico, además, la formación del agua en el caso de usar el TBA como reactivo tiene un efecto de la inhibición sobre la terbutilación de la glicerina. El mayor rendimiento (aproximadamente 87-88%) para el Amberlist 15 y Amberlist 35 fue obtenido a 60 °C cuando se utilizó IB como agente de eterificación. Aunque los éteres de la glicerina han sido estudiados principalmente como aditivos para diésel, se han divulgado estudios en los que se pueden conseguir altos números de octano, por lo tanto se puede utilizar como alternativa para mejorar el octanaje de la gasolina como son el metil tert-butil eter (MTBE), etil tert-butil eter (ETEB), tert-amil metil eter (TAME) y tert-amil etil eter (TAEE). Sin embargo, como se muestra abajo, hasta ahora, los trabajos de desarrollo se han limitado a dos agentes eterificantes, el IB y TBA para la eterificación de la glicerina.

La gasolina obtenida a partir de craqueo catalítico (FCC) contiene varias olefinas reactivas C₄-C₈ que sirven de fuentes para la eterificación. Por contra, este contenido en olefinas puede ser eliminado o minimizado antes de ser usado como gasolina, desde el punto de vista ambiental. La eterificación de la gasolina FCC ha sido estudiada con éxito con metanol y etanol. Al eterificarla con etanol, se observó que el producto mayoritario en los productos fue el TAME. También fue estudiada la eterificación sobre zeolita- β y Amberlist 16 demostrando que el catalizador más adecuado para esta reacción era la zeolita- β ya que ofrece productos con un alto número de octano y una alta conversión, así como, un vapor de mezcla de Reid de baja presión (bRvp). Con lo que al tener un bRvp más bajo, se evitan los problemas de arranque en frío.

En este trabajo, se muestra la posibilidad de utilizar una amplia gama de éteres producidos por eterificación de la gasolina FCC y la glicerina para la mejora de la

gasolina. El proceso ha sido investigado mediante la eterificación de la gasolina FCC con glicerina con tres catalizadores diferentes; Amberlist 16, Amberlist 15 y zeolita- β . Las propiedades del producto de la gasolina eterificada, RON, bRvp, temperatura de destilación y composición, han sido comparadas con la gasolina FCC original.

2.2.1. Parte experimental

Reactivos químicos

La gasolina FCC fue obtenida a partir del craqueo catalítico en una refinería de petróleo. Su composición se muestra en la Tabla 2.1. En el estudio se utilizó glicerina del 99,5% en volumen.

Tabla 2.1: Composición de la gasolina FCC en porcentaje de volumen.

Número de carbonos	n- parafinas	i- parafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos	Total
C4	0,215	0,111	1,208	0,000	0,000	1,534
C5	0,996	7,691	6,693	0,000	0,000	15,380
C6	1,102	11,764	7,053	1,631	0,323	21,873
C7	0,794	7,146	7,246	2,564	2,230	19,980
C8	1,059	5,953	0,688	2,230	4,608	14,538
C9	0,391	3,030	1,973	2,827	5,079	13,300
C10	0,257	2,620	0,000	0,137	5,563	8,577
C11	0,281	0,829	0,000	0,087	0,766	1,963
C12	0,077	0,445	0,000	0,205	0,909	1,636
Total	5,072	39,591	24,825	9,681	20,478	99,647

Catalizador

Dos grupos de catalizadores fueron utilizados en este estudio: zeolita- β y resinas de intercambio de cationes macrorreticulares, Amberlist 15 y Amberlist 16. Tras su utilización los catalizadores fueron secados durante toda la noche en un horno a 110 °C. Las propiedades físicas de los tres catalizadores se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Propiedades físicas de los catalizadores,

	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de partícula (μm)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro
Amberlist 16	45	700	20	1,82
Amberlist 15	53	600-850	30	0,4
Zeolita- β	625	45	0,58	0,13

Instrumentos

La eterificación de la gasolina FCC con glicerina se llevó a cabo en un reactor autoclave de forma cilíndrica como el que se muestra en la Figura 2.1. El volumen del reactor fue de aproximadamente unos 100 cm³ con una altura de 8 cm y un diámetro interno de 4 cm. La válvula para la toma de muestras líquidas y el punto para conectar el termopar, se instalaron en la parte superior del reactor. La mezcla fue agitada usando un agitador con una velocidad máxima de 1163 rpm en todos los experimentos. A esta velocidad, el efecto de la resistencia a la transferencia de masa externa fue insignificante. Durante la reacción, el reactor se mantuvo a temperatura constante mediante la circulación de agua caliente a través de una camisa calefactora.

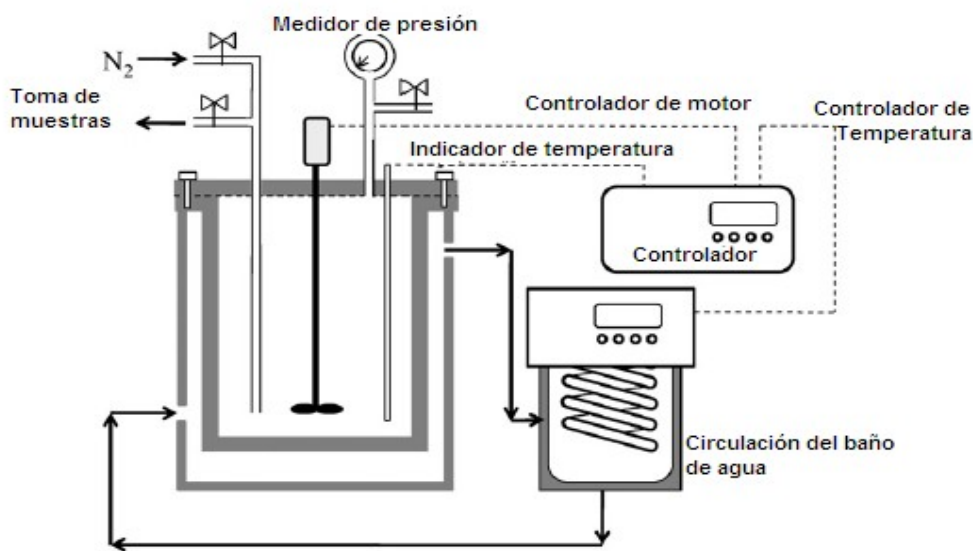


Figura 2.1: Diagrama esquemático del montaje experimental.

Análisis

Los productos de reacción fueron analizados en PIANO (parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas) mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama. El análisis estándar del número de octano en laboratorio (RON), la presión de vapor de mezcla Reid (bRvp) y la temperatura de destilación fueron realizados siguiendo los métodos estándar de ASTM D-2699, de ASTM D-5191 y de ASTM D-86, respectivamente.

Procedimiento de operación

El sistema de reacción contenía 84 cm³ de gasolina FCC, 16 cm³ de glicerina y 10 g de catalizador, se mantuvieron a 70 °C durante 10 horas bajo una presión de 2,6 MPa de N₂. Antes de la reacción, la mezcla se separó en dos fases ya que la glicerina y la

gasolina FCC son insolubles la una en la otra. Por lo tanto, no se tomó ninguna muestra durante las 10 h de la reacción. Tras la reacción, el reactor fue enfriado hasta temperatura ambiente antes de recoger la muestra para evitar pérdidas por evaporación. La gasolina fue centrifugada para separar el catalizador de la disolución antes de realizar los análisis.

2.2.2. Resultados y discusión

De acuerdo con la composición de la gasolina FCC inicial, mostrada en la Tabla 2.1, esta contiene un 25% de olefinas, principalmente en el intervalo de los hidrocarburos de C₅-C₇.

Investigación del catalizador y las condiciones de operación

A partir de este estudio, se encontró que la actividad de los catalizadores puede ser ordenada de la siguiente manera Amberlist 16 > Amberlist 15 >> zeolita-β. Sólo Amberlist 16 dio un conversión completa de la glicerina tras las 10 h de reacción. Se ha observado que las cantidades de glicerina que permanecen en los casos de los catalizadores Amberlist 15 y zeolita-β fue difícil de determinar puesto que fue inmisible como un coloide y quedó pegada. Además, la glicerina que queda en la gasolina puede dañar los instrumentos para las pruebas de la gasolina. Por lo tanto, las conversiones de glicerina no fueron calculadas y el catalizador Amberlist 16 fue el elegido para la reacción.

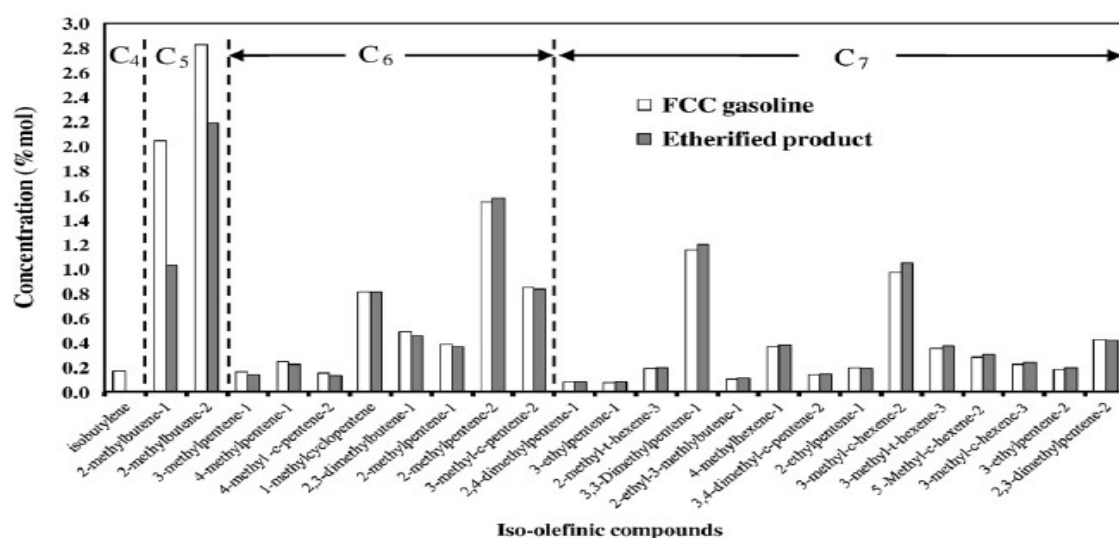


Figura 2.2: Compuestos iso-olefínicos de la gasolina FCC y de los productos FCC eterificados

La Figura 2.2 compara la cantidad de compuestos iso-olefínicos en la gasolina FCC original respecto de la gasolina FCC eterificada. Puede verse que pequeñas iso-olefinas C₄-C₆ disminuyen tras la reacción de eterificación. Sin embargo, iso-olefinas con mayor número atómico C₇ se mantienen constantes e incluso aumentan ligeramente. Las conversiones de las olefinas son menores con mayor número atómico puesto que las olefinas de mayor tamaño difícilmente entran en los poros

del catalizador. Se puede observar que la isomerización y la dimerización entre compuestos olefinicos también sucede junto a la eterificación principal, por lo tanto, el cálculo para identificar el grado de eterificación basado en los cambios de las olefinas resulta difícil. El ligero incremento en algunas olefinas mayores puede ser debido a la presencia de reacciones de dimerización. Además, los poros relativamente pequeños de la zeolita- β pueden ser útiles para la eterificación con metanol o etanol. Sin embargo, para un agente de eterificación mayor, más ramificado y con mayor número de grupos OH como la glicerina, puede requerir un catalizador con mayor tamaño de poro para que los reactantes entren en el poro y para la desorción de moléculas más grandes de los productos de eterificación. Esta puede ser la razón por la que Amberlist 15 y 16 dan una significativa mayor actividad catalítica que la zeolita- β como puede observarse en este estudio. Este estudio también reafirma el estudio en el que se eterificaba IB con glicerina y concluían que el tamaño de poro y la acidez de las resinas de intercambio iónico macroreticulares dan una mayor conversión de la glicerina y selectividad a DTBG y TTBG. Sin embargo la diferencia entre los catalizadores Amberlist 15 y 16 necesitará una mayor investigación.

La influencia de la cantidad de catalizador y la temperatura de operación también fueron investigadas mediante la variación de la cantidad de catalizador Amberlist 16 con cantidades de 0,5, 5 y 10 g con un intervalo en la temperatura de operación entre 50 y 70 °C. Se observó que la conversión de glicerina aumentó con el incremento de la temperatura de operación desde los 50 °C hasta los 70 °C. Además, la glicerina podía convertirse completamente con sólo 10 g de Amberlist 16 a una temperatura de 70 °C.

Caracterización de los productos de eterificación y gasolina FCC

Tanto el RON (octanaje medido en laboratorio) como el bRvp de los productos de eterificación, se muestran en la Tabla 2.3. Se puede observar que el RON de la gasolina FCC eterificada con glicerina es de 90,1 superior al de la gasolina FCC original (88). El mayor número de octano del producto de la gasolina FCC eterificada respecto a la gasolina FCC original implica que el RON de los productos de éteres es mayor que el de los compuestos olefinicos. Además, conforme se consumen los compuestos olefinicos durante la reacción, el bRvp de la gasolina eterificada disminuye desde 6,5 psia hasta 4,5 psia. La reducción del bRvp es beneficiosa, especialmente en países tropicales o en épocas de verano. El aumento del RON es diferente en el caso de eterificación con glicerina que en el de etanol. En los estudios previos, la gasolina FCC fue eterificada con un 20% vol de etanol, catalizada por Amberlist 16, obteniéndose un RON de 93. El etanol sin reaccionar que quedaba en la gasolina podía aumentar el octanaje ya que el RON del etanol es de 118. Sin embargo en el caso de la glicerina, este compuesto no puede quedar en la

gasolina, por lo que el RON obtenido se debe únicamente al proceso de eterificación. Existe un aumento casi insignificante en la densidad de la gasolina eterificada respecto a la original como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Comparación de las propiedades de las gasolinas

	Gasolina FCC original	Gasolina FCC eterificada con glicerina
RON	88	90,1
bRvp (psia)	6,5	4,5
Densidad (g/cm ³)	0,7186	0,7403

La Figura 2.3 muestra la comparación de las curvas de destilación de la gasolina FCC original, la gasolina FCC eterificada con glicerina y la gasolina FCC eterificada con etanol. La eterificada con glicerina muestra una mayor temperatura de destilación en todos los porcentajes de volumen evaporados respecto a la gasolina original. La forma de la curva de la gasolina eterificada con glicerina es mucho más similar a la original que la de la gasolina eterificada con etanol. Esto se debe a la completa conversión de la glicerina a éteres que tienen propiedades similares a la gasolina. El aumento de la temperatura de destilación podría soportar la disminución del bRvp de los productos eterificados como se muestra en la Tabla 2.3.

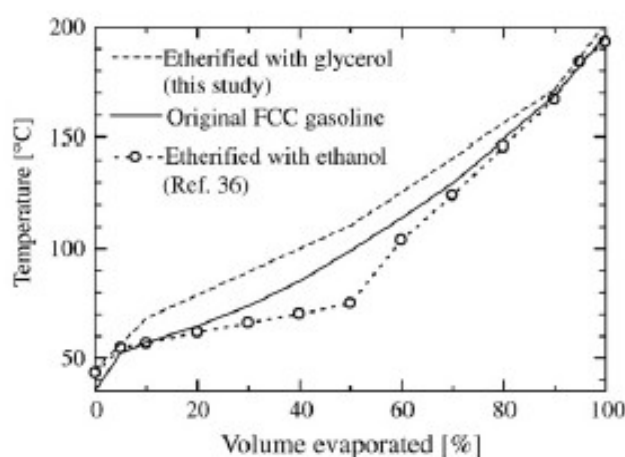


Figura 2.3: Curva de destilación para las gasolinas FCC original, eterificada con etanol y eterificada con glicerina.

2.2.3. Conclusiones

La eterificación de gasolina obtenida a través del proceso FCC con glicerina en presencia de catalizadores ácidos, es un proceso prometedor para la mejora de la calidad de la gasolina, así como la utilización de la glicerina como suplemento del combustible. La actividad catalítica puede ser ordenada de la siguiente manera; Amberlist 16 > Amberlist 15 >> zeolita-β. La gasolina eterificada con glicerina

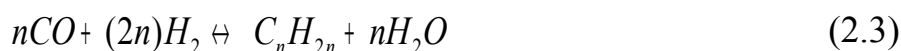
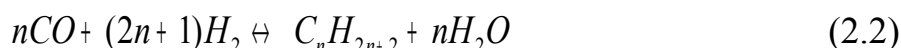
muestra un mayor número de octano y un menor bRvp, siendo propiedades deseadas. La temperatura de destilación de la gasolina eterificada aumenta en todos los porcentajes de volumen evaporado de forma muy similar a la gasolina obtenida del proceso FCC. Las condiciones de operación adecuadas para el proceso fueron una relación de volumen gasolina FCC/glicerina de 84:16 con una temperatura de operación de 70 °C, 10 g de catalizador Amberlist 16 y 10 h de tiempo de reacción.

2.3. Conversión de la glicerina en combustibles líquidos

Conversion of Glycerol to Liquid Fuels.

Henao, C., Simonetti, D., Dumesic, J. y Maravelias, C.

En este estudio, se va a explorar las opciones que existen en la conversión de la glicerina desechada en la producción de biodiésel hacia hidrocarburos lineales de cadena larga para su uso como combustibles líquidos. El método a seguir es acoplar la obtención de gas de síntesis mediante reformado de la glicerina sobre catalizador de PtRe, ecuación (2.1), para usarlo después en una síntesis Fischer-Tropsch obteniendo la conversión a alcanos líquidos, como se observa en las ecuaciones (2.2 y 2.3). Este proceso integrado puede mejorar la economía del proceso Fischer-Tropsch reduciendo los costes asociados con la producción de gas de síntesis. También, el proceso reduce el tamaño del reactor de síntesis Fischer-Tropsch mediante la producción de una corriente de gas de síntesis sin diluir, eliminando las etapas de limpieza. Por lo tanto, el proceso integrado permite una planta de Fischer-Tropsch de menor escala para producir combustibles líquidos de biomasa, como sería requerido para la utilización de la corriente de la glicerina derivada de la producción del biodiésel.



2.3.1. Consideraciones generales

El objetivo principal de este capítulo es la síntesis y evaluación económica del proceso de transformación de la glicerina cruda, generada como subproducto en la industria del biodiésel, en hidrocarburos líquidos que pueden ser utilizados como combustible de transporte. El estudio de la síntesis fue llevado a cabo usando un modelo detallado de simulación-evaluación, este acercamiento permite el uso de los cálculos exactos de las propiedades termodinámicas, modelado de la unidad de proceso así como procedimientos detallados del cálculo del coste.

Materias primas, caracterización y capacidad de la planta

La calidad de la glicerina cruda suele ser dependiente del lugar o el proceso mediante el cual es producida. Una glicerina sin refinar típica procedente de una industria productora de biodiésel suele incluir en % en peso: 84,5% glicerina, 0,3% metanol, 12,2% humedad y 3,0% de NaCl. El diseño presentado aquí, tiene capacidad para procesar 16.000 ton/año de dicha mezcla.

Reactor de reformado de la glicerina (GR)

El reformador de la glicerina es un reactor isotérmico multi tubular de lecho fijo. Utilizando estudios previos sobre el reformado de la glicerina, se utilizó un catalizador PtRe/C con una disolución acuosa de glicerina en un intervalo de concentraciones de peso entre 50-80%, a una temperatura de 548 K y presiones comprendidas entre 5 y 17 bar, obteniéndose así buenas actividades catalíticas.

Reactor de Fischer-Tropsch (FT)

La unidad de Fischer-Tropsch (FT) es también un reactor isotérmico multitubular de lecho fijo. Para este estudio se ha utilizado el modelo cinético para un catalizador basado en cobalto, este modelo cinético combina una expresión para el consumo total del CO y una función para la distribución del producto en la forma de la fórmula de Anderson-Schulz-Flory.

2.3.2. Diagrama de proceso

El diagrama de proceso propuesto se muestra en la Figura 2.4. En este proceso, la glicerina cruda es alimentada a una unidad de evaporación a baja presión para eliminar las sales inorgánicas que contenga, que podrían afectar a las siguientes operaciones. La corriente de vapor de agua generada es mezclada con agua para ajustar su composición y finalmente es condensada. Esta corriente de glicerina procesada es comprimida y calentada antes de ser alimentada al reformador de glicerina (GR) donde será transformada en gas de síntesis. La corriente de gas de síntesis, más tarde es mezclada con la corriente de recirculación de hidrocarburos ligeros y alimentada al reactor de Fischer-Tropsch (FT), para producir una mezcla de hidrocarburos más pesada. Las condiciones de operación fueron elegidas para permitir la operación combinada de los reactores GR y FT, eliminando unidades de compresión intermedias. La corriente de hidrocarburos resultante es finalmente separada en tres partes: compuestos ligeros, una fracción de C₄ que puede ser incorporada a los combustibles para el transporte, y finalmente, una corriente de desecho acuosa.

La novedad de este proceso se presenta en el catalizador basado en rhenio que permite acoplar el reformado de glicerina al reactor de Fischer-Tropsch. Este

reformador de glicerina produce un gas de síntesis altamente concentrado, preparado para ser utilizado en la unidad FT. Los costes operacionales del reformador son significativamente menores que los de los gasificadores de biomasa usados tradicionalmente en el proceso de Fischer-Tropsch, siendo entonces un proceso alternativo más competitivo.

Desde el punto de vista termodinámico, la alta conversión de la glicerina y una adecuada relación H_2/CO en el gas de síntesis producido por la reacción GR están favorecidas por bajas presiones y altas temperaturas. Por otra parte, la alta selectividad a C_{5+} en la reacción FT está favorecida a altas presiones y bajas temperaturas. Estas tendencias no permiten la completa integración de calor entre los dos reactores, porque el acople térmico entre el reactor FT exotérmico con el reactor GR endotérmico requeriría que la temperatura en el reactor GR fuese menor que la del reactor FT.

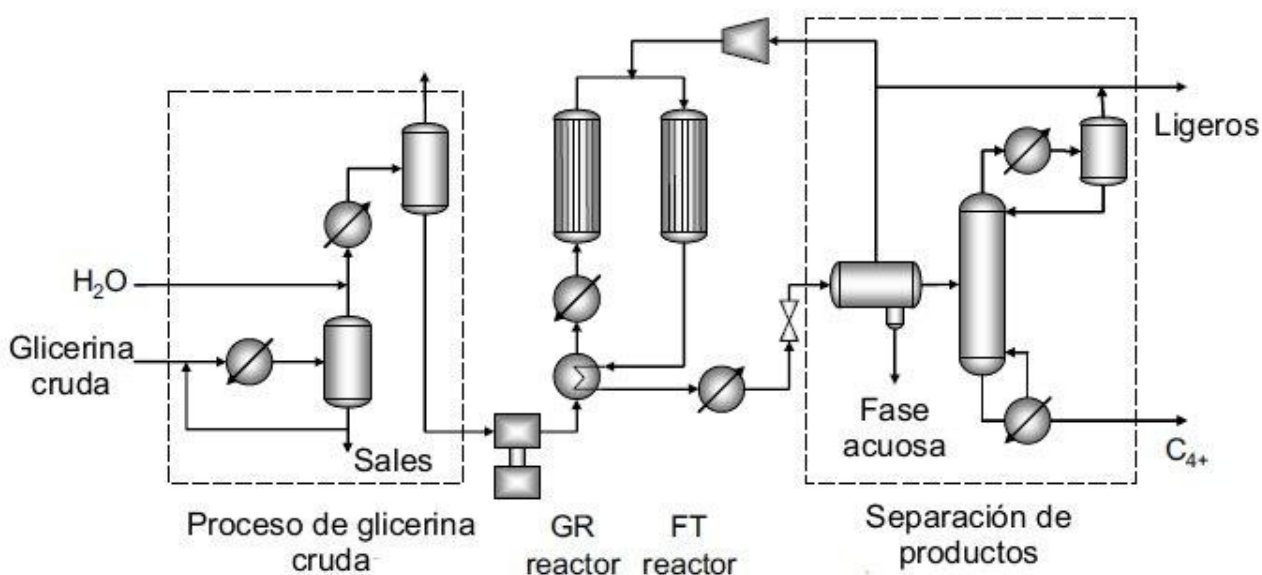


Figura 2.4: Diagrama de flujo del proceso para conversión de glicerina en combustible.

Sin embargo, se encontró que operando ambos reactores a presiones similares se consigue que la temperatura del reactor GR sea mayor que la del reactor FT, siendo esta la mejor opción. De esta forma, un paso de compresión intermedia entre los reactores no se requiere y la ganancia en la selectividad a C_{5+} compensa los ahorros potenciales de la integración de calor.

Para los procesos preliminares diseñados en este estudio, ambos reactores GR y FT operaron aproximadamente a 17 bares, mientras que las temperaturas de operación fueron de 573 y 548 K respectivamente. En el reactor FT, estas condiciones dan una alta selectividad a C_{5+} , y en el reactor GR las condiciones favorecen la reacción water gas shift, un efecto que puede ser controlado limitando el contenido en agua

en la corriente de glicerina que alimenta al reactor GR, dejando una relación del gas de síntesis H_2/CO apropiada.

2.3.3. Evaluación económica

Para la evaluación económica del proceso se utilizó un programa basado en el modelo de simulación del proceso. Los costes de la materia prima son asumidos a partir de la glicerina cruda procedente de la producción de biodiésel, mientras que el beneficio obtenido en la producción de las fracciones ligeras y líquidas de los hidrocarburos se asumen como si fueran respectivamente los del gas natural y la gasolina. Los precios estándar de los materiales considerados fueron:

- Precio de la glicerina cruda: Algunos informes indican que la alta disponibilidad de glicerina cruda procedente de la obtención del biodiésel y otros procesos, ha disminuido el precio a niveles cercanos a 0,02 US\$/lb (0,044 US\$/kg).
- Precio de la mezcla líquida de hidrocarburos: El valor de la mezcla fue considerado como el 80% del valor de la gasolina, 1,80 US\$/gal (0,48 US\$/L)
- Precio de la mezcla ligera de hidrocarburos: El valor de esta mezcla se asume como el 30% del precio actual del gas natural.

Los principales parámetros para este estudio y los principales indicadores económicos se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Parámetros de evaluación económica y resultados del proceso de evaluación.

Economic life (años)	30	Cap Cost (US\$)	3 899 000
Working Cap./Cap. Expense	5,00%	Op. Cost (US\$/año)	1 436 000
Op. Charged/Op. Labor	15,00%	Raw Material Cost (US\$/año)	644 000
Overhead/Op. Labor	40,00%	Utility Cost (US\$/año)	26 000
Desired RoR (%/años)	8,00%	Product Sales (US\$/año)	1 957 000
Tax Rate (%/años)	40,00%		
Salvage value/Cap. Cost	20,00%		
Depreciation	S.L.		
Cap. Escalation	5,00%		
Material Escalation	1,50%		
Product Escalation	5,00%		
Utility Escalation	3,00%		

El valor actual neto (VAN) del proyecto usando los valores nominales antedichos es positivo ($6,5 \cdot 10^6$ US\$). Lo beneficioso del proceso depende sobre todo del precio de la glicerina cruda, que es la única materia prima, y del precio de la gasolina, que

determina directamente el precio del producto principal del proceso. Para explicar la incertidumbre de estos parámetros, se realizaron estudios del análisis de sensibilidad. La meta en estos estudios era determinar un límite superior en el precio de la glicerina cruda y un límite más bajo en el precio de la gasolina que todavía permitiría que los procesos fueran económicamente factibles (punto de equilibrio).

Con este fin, los cálculos detallados del VAN donde se realiza la modificación, con los dos precios ya mencionados mientras se mantiene los demás parámetros a sus valores nominales presentados arriba. Los resultados de estos análisis se presentan en la Figura 2.5. El precio (máximo) de equilibrio para la glicerina es 4.5¢/lb (0,071€/kg). Lo más interesante, el precio (mínimo) de equilibrio de la gasolina es 1.12\$/gal (0,3 US\$/L), que es otra vez más bajo que el precio normal, indicando que el proceso integrado de GR-FT puede ser económicamente atractivo incluso con precios del petróleo relativamente bajos. Así, se concluye que el proceso propuesto tiene el potencial económico que justifica su futuro desarrollo.

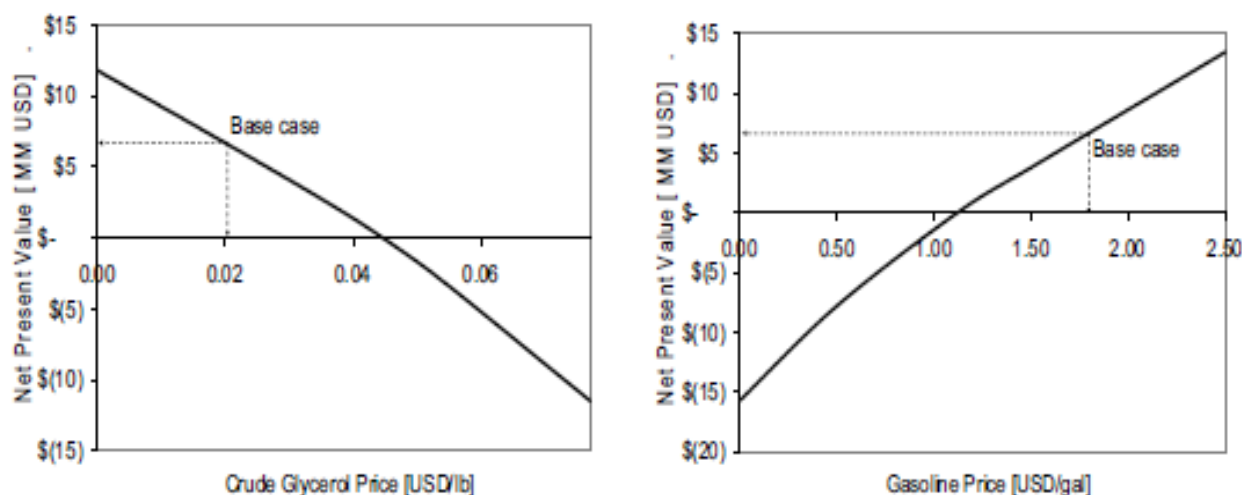


Figura 2.5: Análisis del VAN para los precios de la glicerina cruda y de la gasolina. Los valores nominales conducen a un VAN positivo.

2.3.4. Conclusiones

Se presenta un novedoso método para la obtención de hidrocarburos a partir de la glicerina, estudiando el proceso y su evaluación económica. El diseño propuesto tiene numerosas ventajas. El reformado de la glicerina (GR) puede ser llevado a cabo a altas presiones, eliminando el paso de la compresión del gas de síntesis, que es requerido en el reactor de Fischer-Tropsch (FT). La segunda ventaja es que la glicerina puede ser reformada a temperaturas por debajo de los 600 K, lo que permite cierta integración termodinámica con el proceso exotérmico FT. En tercer lugar, comparado con los procesos de biomasa tradicionales en el proceso FT, el proceso propuesto tiene un menor coste ya que no requiere una unidad de

gasificación y limpieza del gas de síntesis. Finalmente, esto permite el uso de la glicerina a partir de otras fuentes como la fermentación de carbohidratos. El análisis de sensibilidad en los precios de materias primas y de productos indica que el proceso tiene el potencial económico para justificar su futuro desarrollo. El diagrama de proceso propuesto constituye el resultado de un estudio preliminar de la síntesis. El proceso se puede mejorar con el desarrollo de mejores catalizadores y el uso de las herramientas de proceso sistemáticas de la síntesis y de optimización.

3. Productos de alto valor añadido

3.1. Introducción

Dentro de las estrategias que se están estudiando para valorizar la glicerina, subproducto generado en la fabricación del biodiésel, y así rentabilizar la producción de biodiésel, una opción es la de obtener productos de alto valor añadido a través de esta, utilizando la glicerina como fuente de carbono en la síntesis.

La producción de biodiésel en la actualidad conlleva unos costes que lo hacen poco competitivo desde el punto de vista económico frente al diésel procedente del petróleo, más aun si la producción no es continua debido a la demanda o no se produce a gran escala.

Para poder hacer más atractiva la producción de biodiésel desde la perspectiva económica, una opción viable es el poder sacarle no sólo rentabilidad a la venta del biodiésel, sino poder sacársela también a su subproducto mayoritario, la glicerina. Esto puede hacerse mediante varias vías, obtención de hidrógeno para ser utilizado como combustible en las pilas o la obtención de productos de alto valor añadido, que además de poder conseguirse mediante unas rutas biológicas (fermentación), también se puede obtener como va a ser estudiado en este capítulo, mediante la oxidación catalítica y la esterificación de la glicerina. A continuación se analizan en detalle estos procesos.

3.2. Oxidación catalítica de la glicerina con aire con metales de platino

Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals.

García, R., Besson, M. y Gallezot, P.

Se están realizando proyectos para poder convertir la glicerina en ésteres o derivados del éter para obtener varios productos de interés en el mercado, como por ejemplo, surfactantes biodegradables. La glicerina es una molécula altamente funcionalizable comparada con los hidrocarburos procedentes de la petroquímica, una salida ventajosa podría ser utilizar la glicerina como alimentación para obtener productos oxigenados de alto valor.

Esta investigación está dirigida al diseño de catalizadores quimioselectivos para orientar la reacción de oxidación de la glicerina hacia la oxidación del alcohol primario, para dar ácido glicérico (GLYA) (2), o la oxidación del alcohol secundario para dar dihidroxiacetona (DHA) (3) y ácido hidroxipirúvico (HPYA) (4). En la Figura 3.1 se presentan las fórmulas de los compuestos derivados de la oxidación de la glicerina.

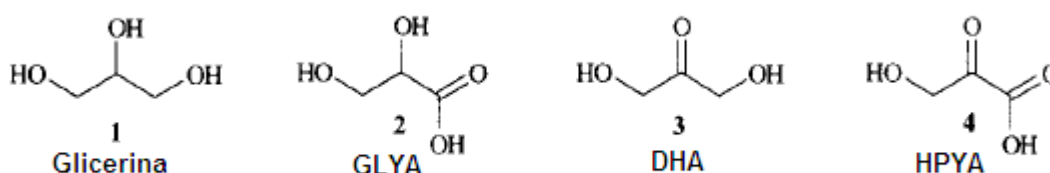


Figura 3.1: Fórmulas de los compuestos derivados de la glicerina

El mercado para estos productos químicos es limitado porque tienen un coste muy alto, primeramente dado que proceden de la glicerina (la cual tiene un coste alto y fluctuante), y porque sus síntesis son muy caras. De hecho, la dihidroxiacetona y el ácido hidroxipirúvico se obtienen por un proceso de fermentación de baja productividad, y el ácido glicérico se obtiene por un proceso de oxidación con ácidos minerales potencialmente contaminante. Por su uso como agente bronceante en los cosméticos, la hidroxiacetona a bajo precio, tendría mejor salida que utilizada como reactivo en la síntesis orgánica.

Los metales de platino son más selectivos para la oxidación de los alcoholes primarios que para la oxidación de los secundarios, pero esta selectividad puede ser mejorada al asociarlos con metales pesados del grupo IV (plomo) y V (bismuto). Para la oxidación a ácido glucónico, se ha encontrado que la relación S_2/S_6 , donde S_2

es la selectividad para la oxidación del alcohol secundario junto al grupo carboxílico y S_6 es la selectividad para la oxidación del alcohol primario terminal, aumenta desde 0,086 en un catalizador Pt/C hasta 12,4 en el mismo catalizador Pt/C tras la adición de los átomos de plomo. (Kimura y cols. 1993) publicaron una investigación mostrando que la adición de átomos de bismuto al catalizador de platino, conseguía grandes mejoras en la selectividad hacia el alcohol secundario. De esta manera, se obtuvo un rendimiento del 20% en dihidroxiacetona (DHA) en un reactor discontinuo con una conversión del 30% en un catalizador con 1% Bi-5% Pt/C, mientras que se obtuvo un 30% de rendimiento en DHA con una conversión del 40% en un reactor de lecho fijo con un catalizador con un 0,6%Bi-3%Pt/C soportado sobre carbón granulado.

3.2.1. *Proceso experimental*

Procedimiento de oxidación de la glicerina

La oxidación en disolución acuosa de la glicerina fue llevada a cabo a presión atmosférica en un reactor termostático de 500 ml equipado con un agitador, un sistema de inyección de gas, un electrodo de oxígeno y un electrodo de pH. El reactor está descrito en la Figura 3.2.

El catalizador estaba suspendido en 300 ml de agua bajo una atmósfera de nitrógeno y la suspensión se calentó hasta los 333 K, agitándose la mezcla a 1200 r.p.m. La glicerina fue añadida después, con un retardo de 10 minutos, el aire se burbujeó a través de la mezcla a una velocidad de 0,75 ml/min. La concentración inicial de la disolución acuosa de glicerina fue de 1 mol/l (10% en peso). El medio de la reacción se mantuvo a pH constante mediante la adición de una disolución al 30% de hidróxido de sodio con una bomba y controlado por el pHmetro. La temperatura, el pH y la presión de oxígeno en la fase líquida fueron registrados continuamente. Se tomaron muestras de la reacción a varios intervalos de tiempo y se analizó para seguir la conversión y la distribución de productos. El análisis fue llevado a cabo utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución con un detector UV. La concentración de bismuto en las disoluciones fue seguida mediante la medida con un espectroscopio de absorción atómica.

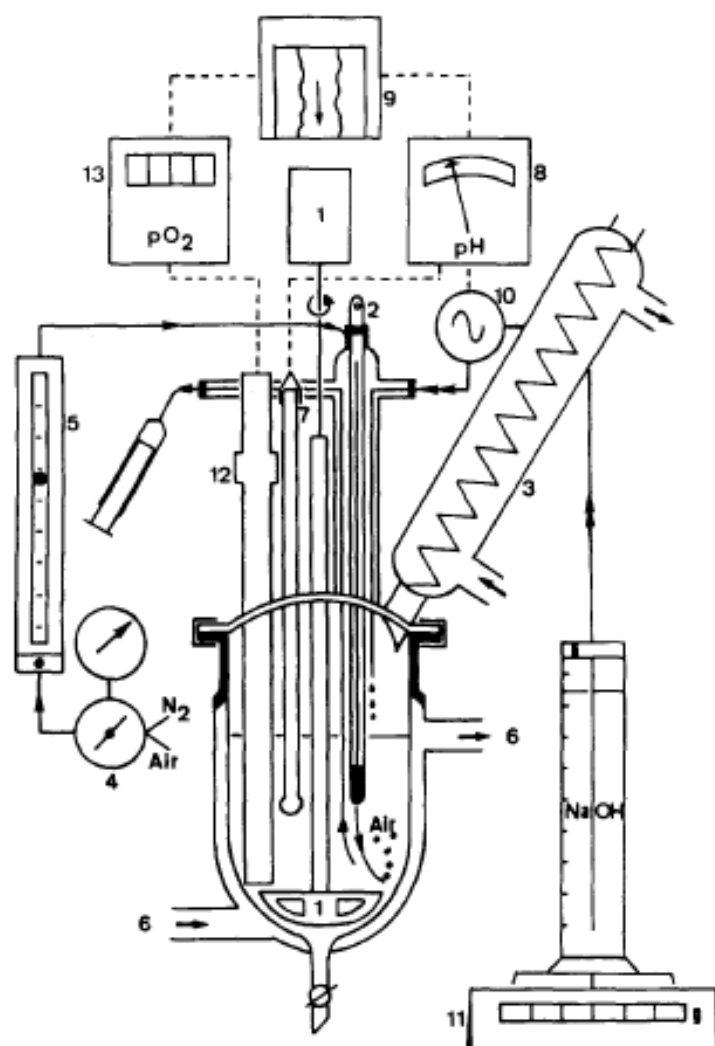


Figura 3.2: Representación esquemática del equipo de oxidación. 1. Agitador, 2. Termómetro, 3. Condensador, 4. Entrada de aire, 5. Medidor de caudal, 6. Regulador de temperatura, 7. Electrodo de pH, 8. pHmetro, 9. Registrador, 10. Bomba, 11. Escala, 12. Electrodo de O_2 y 13. Medidor de pO_2 .

Preparación y caracterización del catalizador

Los catalizadores de paladio fueron preparados mediante impregnación de carbón activo con disoluciones ácidas de iones de $PdCl_4^{2-}$ a 298 K durante 5 h. La reducción fue llevada a cabo a 273 K por adición gota a gota de una disolución acuosa al 37% de formaldehído seguida de adición gota a gota de una disolución al 30% de KOH. El catalizador de Pd/C (5,5% en peso de Pd) fue después secado a 333 K a vacío. Un catalizador monometálico de platino Pt/C (5% en peso Pt) fue preparado de la misma manera por impregnación con una disolución ácida de iones de $PtCl_6^-$.

Los catalizadores bimetálicos PtBi/C fueron preparados de la siguiente forma: El platino fue cargado en el carbón activo funcionalizado previamente con un tratamiento de NaClO para crear una superficie con grupos de ácidos carboxílicos.

Después se produjo un intercambio de los grupos carboxílicos con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, tras esto, el catalizador obtenido Pt/C (7% en peso Pt), fue cargado con bismuto. El catalizador fue suspendido en una disolución de glucosa bajo una atmósfera de nitrógeno; después fue añadido el volumen requerido de BiONO_3 en ácido hidrociorhídrico con agitación continuada. Durante todas estas operaciones se mantuvo el flujo de nitrógeno y la temperatura a 313 K. Bajo estas condiciones, el bismuto fue reducido por una redacción redox en la superficie y las partículas de bismuto se fijaron sobre el catalizador.

La concentración de metal en el catalizador fue medida por espectroscopía de absorción atómica después de disolver los sólidos y el tamaño de las partículas metálicas fueron medidas mediante un microscopio electrónico de alta resolución. La composición de las partículas individuales de metal fue determinado con un microscopio electrónico de escaner.

3.2.2. Resultados y discusión

Oxidación selectiva a ácido glicérico con el catalizador de paladio

La conversión de la glicerina con el catalizador de 5% en peso Pd/C fue estudiada en función del tiempo y pH. La Figura 3.3a muestra que cuanto mayor es el pH, mayor es la velocidad de reacción. A pH 11, la velocidad es tan alta que la presión de oxígeno en la fase líquida es cero hasta el final de la reacción (Figura 3.3b) lo que indica que la cinética está limitada por la velocidad de la difusión del oxígeno desde la fase gas a la fase líquida. La velocidad de reacción inicial, medida a pH 9, donde hay poca o ninguna transferencia externa de materia, fue 0,1 mol/h mmol_(Pd) (Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Dato de la reacción para la oxidación de la glicerina.

Catalizador	Modo de preparación ^a	Rel. molar Bi/Pt	Velocidades iniciales de reacción a diferentes valores de pH					Selectividad inicial a DHA (%)	Rendimiento máximo (%) ^b	
			2	5	7	9	11		DHA	GLYA
5%Pd/C				26	58	96	109	10 ^c	8(100) ^c	70(90) ^c
5%Pt/C			107	174	375	300		25 ^d	12(65) ^d	55(90) ^d
PtBi/C		0,95	112	177	203	277	347	77	30(40) ^e	
PtBi/C _{int}	(1)	0,15	107					40	20(70)	
PtBi/C _{int}	(1)	0,47	66					80	30(60)	
PtBi/C _i	(2)	0,19	87					70	22(80)	
PtBi/C _i	(2)	0,48	100					80	28(60)	
PtBi/C _{coi}	(3)	0,13	38					70	34(70)	
PtBi/C _{coi}	(3)	0,37	52					80	37(75)	

^a Modo de preparación: (1) Carga del Pt mediante intercambio iónico con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{3+}$. (2) Carga del Pt mediante impregnación con PtCl_6^{2-} . (3) Coimpregnación de Pt y Bi.

^b Rendimiento máximo obtenido a las conversiones dadas en paréntesis.

^c A pH 11, ^d A pH 7, ^e A pH 11

La selectividad a GLYA aumenta con el pH, por lo tanto, a pH 7, 9 y 11, las máximas selectividades obtenidas son respectivamente 30, 55 y 77%. Las Figuras 3.3 a y b dan las distribuciones de productos medidas en una reacción a pH 11 en función del tiempo y de la conversión, respectivamente. El máximo rendimiento en GLYA (70%) fue obtenido a una conversión del 90-100%; las selectividades a los otros productos de reacción [DHA, y ácidos oxálico y tartrónico] fueron menores al 10%. Tras la conversión del 10% (Figura 3a), la concentración de GLYA disminuyó a expensas del ácido oxálico.

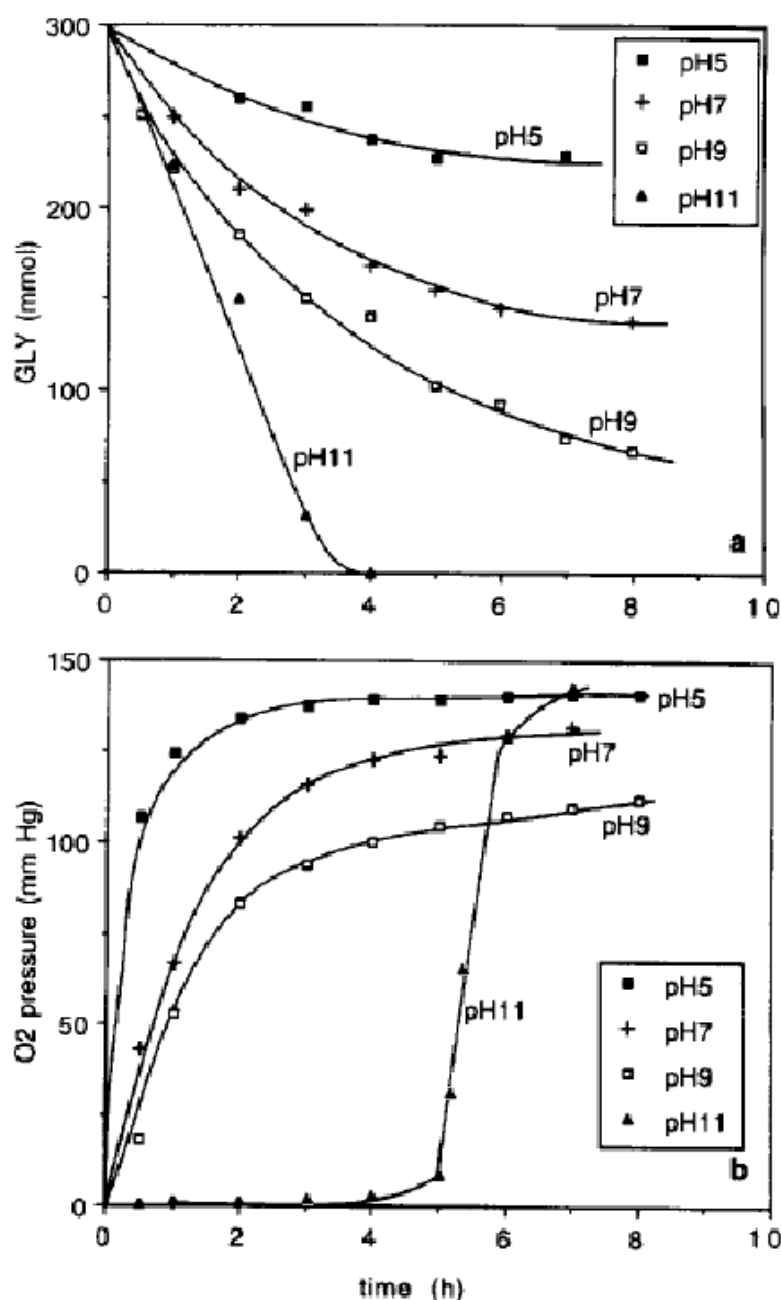


Figura 3.3: Efecto del pH en la actividad del catalizador 5%Pd/C en la oxidación de la glicerina. (a) Consumo de glicerina y (b) presión de oxígeno en la disolución, frente al tiempo.

La velocidad de oxidación de los alcoholes primarios es mayor que la de los secundarios. La oxidación para en la etapa del aldehído, sólo en estos momentos, cuando el alcohol primario está localizado junto al anillo aromático o al doble enlace C=C. Un pH básico aumenta la velocidad de oxidación ya que favorece la desprotonación del grupo hidroxil o porque se favorece la desorción del ácido desde el metal. A mayores tiempos de contacto, GLYA se oxidó a oxálico más que a ácido tartrónico.

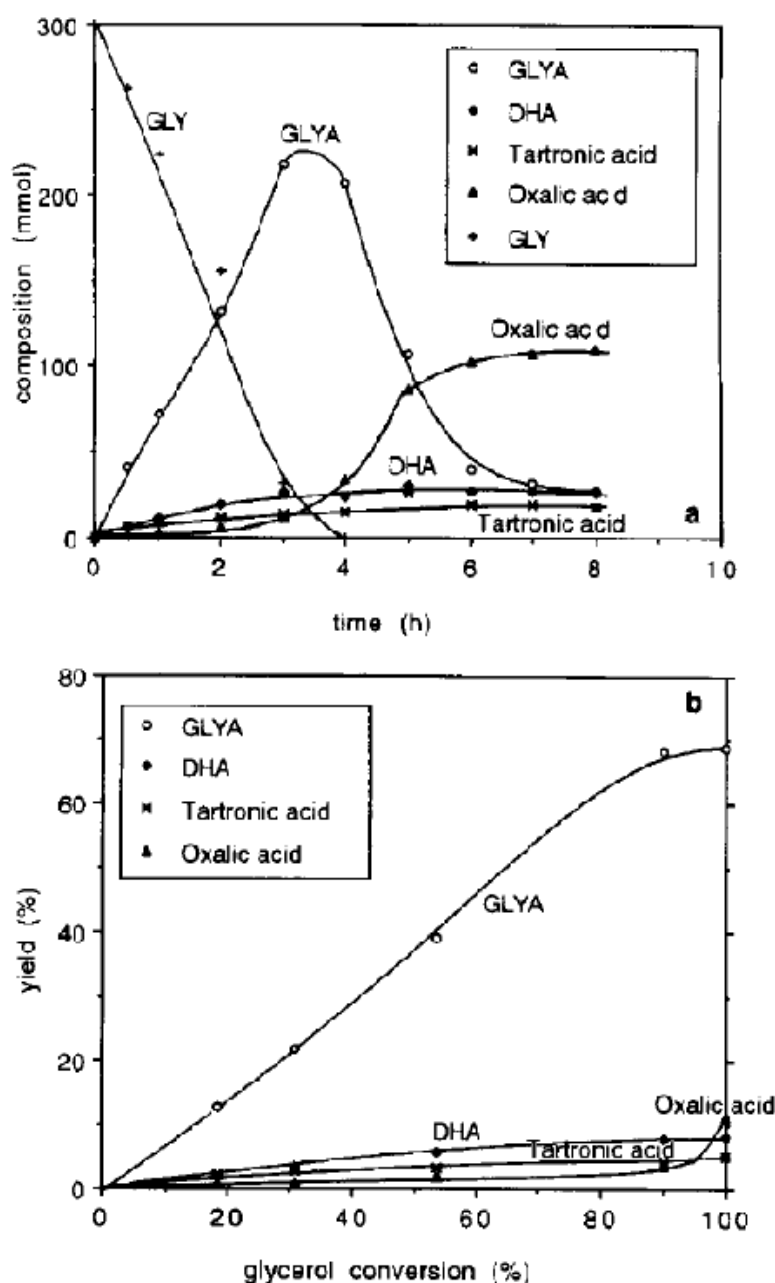


Figura 3.4: Distribución de productos obtenida a pH 11 con catalizador 5%Pd/C, en función del tiempo (a) y en función de la conversión de glicerina (b).

Los catalizadores de paladio-bismuto también fueron utilizados, pero la deposición del bismuto en el catalizador de 5% en peso Pd/C disminuye la velocidad de la oxidación de la glicerina sin mejorar la selectividad a GLYA o a DHA.

Datos de la reacción en los catalizadores de platino sin promotor

Las velocidades iniciales de la oxidación de la glicerina en el catalizador Pt/C al 5% en peso dadas en la Tabla 3.1 son dependientes del pH. La velocidad más alta (375 mmol/h mmol_(Pt)) a pH neutro fue 6 veces más alta que en el paladio. Mayores velocidades de oxidación en el platino que en el paladio fueron observadas en el caso de las oxidaciones del glyoxal y metanol. Estos resultados fueron atribuidos al menor potencial redox del paladio, el cual lleva a una cobertura más alta del oxígeno en la superficie, por lo que disminuye la probabilidad de adsorción del sustrato orgánico; metales con menores potenciales redox, como el rutenio, que fue casi inactivo debido al envenenamiento por oxígeno de su superficie. Una interpretación similar en términos de oxidación de la superficie puede explicar la menor actividad del paladio en la oxidación de la glicerina.

La selectividad del catalizador de Pt/C fue diferente que en Pd/C. El GLYA fue aun el producto mayoritario pero su rendimiento fue menor (máximo rendimiento de 55% al 90% de conversión) mientras que un rendimiento ligeramente mayor fue obtenido en el DHA (máximo rendimiento del 12% comparado con el 8% obtenido en paladio).

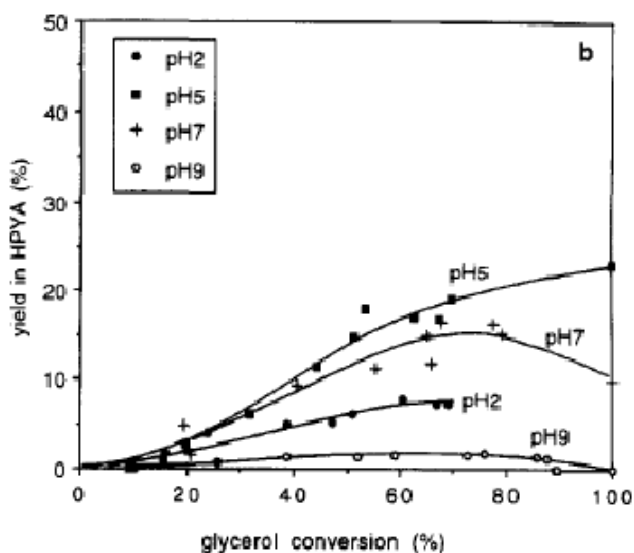
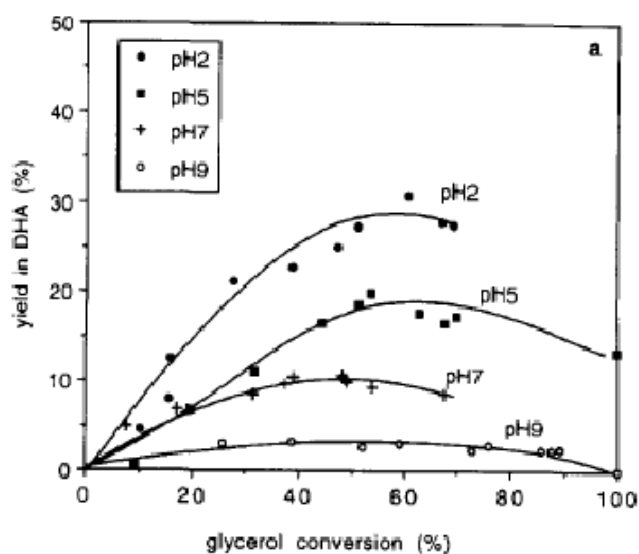


Figura 3.5: Influencia del pH en la selectividad a la oxidación de la glicerina en un catalizador comercial de PtBi/C. Rendimiento DHA (a) y rendimiento HPYA (b) frente a la conversión

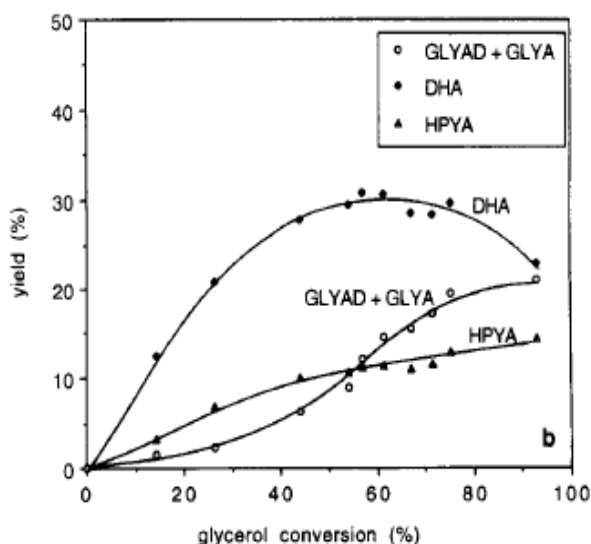
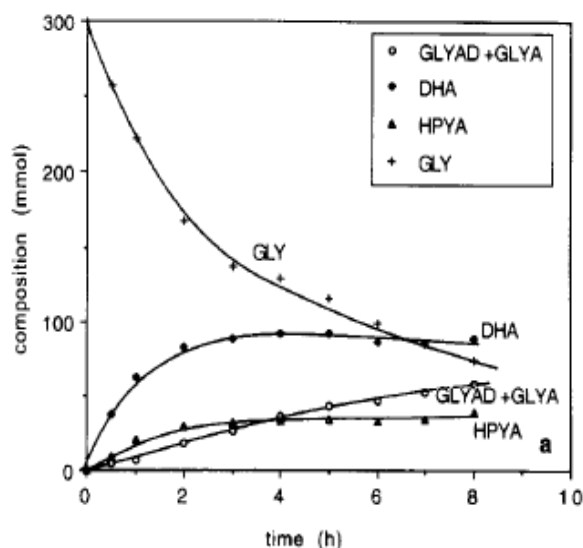


Figura 3.6: Distribución de productos obtenida a pH 2 en un catalizador de PtBi/C_{int}, en función del tiempo (s) y la conversión de glicerina (b)

Oxidación selectiva a dihidroxiacetona en catalizadores de platino-bismuto

De acuerdo con los datos de la bibliografía, la selectividad hacia la oxidación del alcohol secundario puede ser considerablemente mejorada mediante la asociación del platino con electrones 'p' de metales como el bismuto. Un catalizador comercial de 5%Pt-5%Bi/C fue usado para determinar las condiciones de reacción óptimas y particularmente el pH de la reacción, para dar el rendimiento más alto de DHA. Las Figuras 3.5 a y b muestran esto, al menor pH la oxidación de la glicerina da

principalmente dihidroxiacetona (50% de selectividad al 60% de conversión). La reacción a pH 2 fue realizada sin añadir ninguna base; el pH inicial de 4 cayó rápidamente a 2-1,5. A mayores tiempos de contacto, el alcohol primario fue oxidado lentamente para dar HPYA (23% selectividad a 100% de conversión).

Los catalizadores preparados mediante el método anteriormente descrito fueron caracterizados. Se observó que por el método del intercambio de ion las partículas de platino estaban en un intervalo de medida de 1-2 nm, uniformemente distribuidas.

La distribución de productos obtenidos con el catalizador de PtBi/C (Bi/Pt = 0,47) esta dada en función del tiempo y la conversión en las Figuras 3.6 a y b, respectivamente. La selectividad inicial en DHA fue del 80%, pero descendió gradualmente hasta alcanzar un máximo de rendimiento del 30% en DHA con una conversión del 60%. A partir de los datos dados en la Figura 3.6a, DHA aparece estable y no se transforma en HPYA. De hecho, las moléculas de DHA, una vez formadas, tienen la oportunidad de ser oxidadas ya que los ácidos carbosílicos (GLYA y HPYA) formados concurrentemente se pueden enlazar fuertemente a la superficie del metal y prevenir la adsorción del DHA.

3.2.3. Conclusiones

Este estudio muestra que, dependiendo de las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador, es posible orientar la selectividad de la oxidación de la glicerina hacia el alcohol primario o secundario. Estos resultados son alentadores ya que aunque las condiciones de reacción y los catalizadores no han sido completamente optimizados, los siguientes puntos han sido destacados:

Se puede mediante este estudio obtener con alta selectividad, ácido glicérico (77% rendimiento a 90% conversión) mediante oxidación de las disoluciones de glicerina en catalizadores de paladio. Con el uso de este catalizador no contaminante, se puede evitar el uso de ácidos minerales, produciendo ácido glicérico a precio más barato al beneficiarse de la glicerina procedente de la obtención del biodiésel.

Los estudios previos de la oxidación de la glicerina usando catalizadores de platino-bismuto en un reactor discontinuo, fueron confirmados y mejorados obteniendo un 37% de rendimiento de dihidroxiacetona al 70% de conversión, en lugar de los anteriormente obtenidos de 20% con una conversión del 30%.

3.3. Esterificación de la glicerina

Esterification of glycerol by lauric acid over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in supercritical carbon dioxide medium.

Sakthivel, A., Nakamura, R., Komura, K. y Sugi, Y.

Los ésteres de ácidos grasos, normalmente son utilizados como materias primas para

emulsificadores, como agente de engrase en alimentación, en textiles, lubricantes en plásticos, pinturas y aditivos, cuidado personal, surfactantes y materias base en perfumes. Convencionalmente han sido preparados mediante esterificación de ácidos y alcoholes usando ácidos homogéneos y ácidos de Lewis. Estos catalizadores sufrían problemas de corrosión, susceptibilidad al agua, difícil recuperación, daños ambientales, control de vertidos, etc. Estos métodos necesitan de una gran cantidad de catalizador y mayor exceso de ácidos carboxílicos o alcoholes, para conseguir rendimientos altos de ésteres. En la estrategia para desarrollar zeolitas de alta eficiencia como catalizadores, se ha probado el potencial de varios materiales, que posean fortaleza ácida; sin embargo, las limitaciones han sido impuestas a los productos de reacción debido a la dimensión de los poros. Han sido aplicadas arcillas de montmorillonita de intercambio de iones para la esterificación de varios ácidos grasos utilizando exceso de metanol, para obtener rendimientos entre el 60-85%. De forma similar se aplicó montmorillonita de intercambio de titanio para la esterificación de ácidos aromáticos utilizando metanol. Más tarde se estudió la esterificación del ácido palmítico con metanol sobre óxido de tungsteno soportado en zirconio y se encontró que la actividad catalítica (30-75% conversión) es comparable a la del ácido sulfúrico.

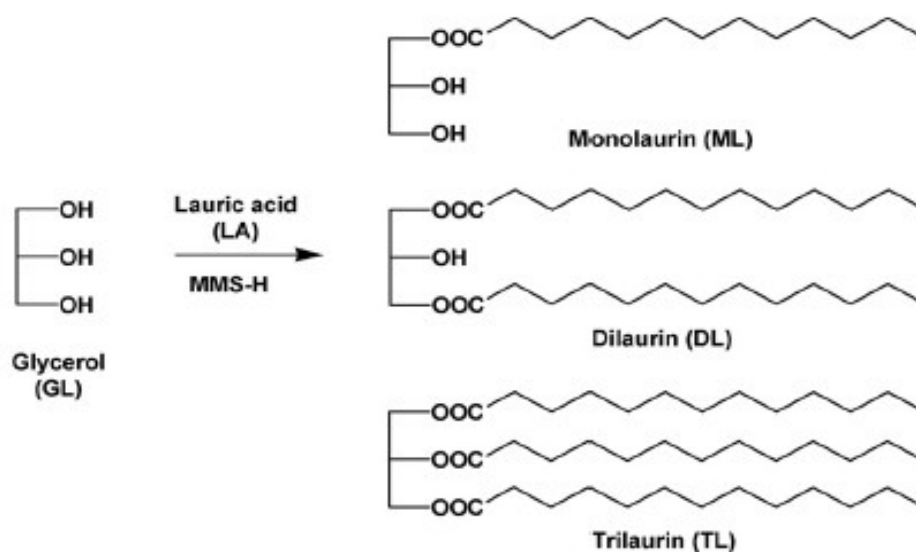


Figura 3.7: Esterificación de la glicerina con ácido láurico.

Una de las tareas importantes para la reacción catalítica es el cómo desplazar los reactantes y productos fuertemente adsorbidos en las especies catalíticas, para poder evitar así la desactivación. A este respecto, un medio con dióxido de carbono supercrítico (SCC) tiene varias ventajas como las velocidades de reacción, debido al incremento de solubilidad del reactivo en él, eliminándose por tanto la resistencia a la transferencia de materia, teniendo una fácil separación de los productos del catalizador y reduciéndose la formación de coque en el catalizador sólido.

Por lo tanto en este estudio, el aluminio y zirconio contenido en materiales mesoporosos, AlZrMMS-H, son sintetizados en un medio hidrotérmico y los materiales son aplicados para la esterificación de la glicerina (GL) con ácido láurico (LA) en presencia de un medio con SCC, para mejorar el comportamiento del catalizador y su estabilidad hidrotérmica durante la reacción (Figura 3.7).

3.3.1. Parte experimental

Catalizadores

Todos los productos químicos utilizados en el presente estudio fueron utilizados tal cual, sin posterior purificación. Los siguientes materiales, sílice coloidal (SiO₂), hexadeciltrimetil bromuro de amonio (CTMABr), polioxietilen(4)-laurileter, tetrepropil hidróxido de amonio (TPAOH), nitrato de aluminio nonahidratado e isopropóxido de zirconio fueron utilizados sin purificar para la síntesis de los materiales mesoporosos. Los tapices moleculares mesoporosos altamente estables, MMS-H, fueron sintetizados a partir de informaciones bibliográficas. Los materiales sintetizados fueron calcinados al aire a 550 °C durante 6 h para obtener muestras calcinadas. Las muestras se designaron de la siguiente forma AlMMS-H(50); AlZrMMS-H(150-50); AlZrMMS-H(100-50) y AlZrMMS-H(50-50), donde el número en paréntesis denota la proporción entre Si/Al y Si/Zr.

Esterificación

La esterificación de la glicerina ha sido llevada a cabo en un medio de SSC, de la siguiente manera: glicerina (1,38 g; 15 mmol), ácido láurico (0,6 g; 3 mmol) y un catalizador (0,1 g) que fue colocado en un autoclave en 100 ml y con hielo seco, fue cargado al reactor. La cantidad de CO₂ necesaria para las condiciones de reacción fueron calculadas a partir del volumen vacío del reactor y la temperatura de reacción. Después, el reactor fue calentado hasta la temperatura de reacción deseada y tras ello comenzó la reacción con agitación. Transcurrido el tiempo de reacción especificado, el reactor fue enfriado a temperatura ambiente y lentamente despresurizado. El contenido del reactor fue lavado rápidamente con etanol y cloroformo. Los productos de reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases usando fenil benzoato como estándar interno. La conversión obtenida se expresó en función de el ácido láurico consumido. Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

Reciclado del catalizador

Tras completarse la reacción, el catalizador fue separado mediante filtración y lavado con etanol, cloroformo y acetona. El catalizar estuvo nuevamente listo para repetir reacción tras su calcinación en aire a 550 °C durante 6 horas.

3.3.2. Resultados y discusión

La Tabla 3.2 resume las características fisico-químicas de varios materiales mesoporosos. El análisis ICP de los materiales, muestra un contenido relativamente mayor de alumina, comparado con el de sílice en la composición inicial del gel. Esto puede ser debido a una condensación incompleta de las especies monoméricas de la sílice, que permanecen en disolución durante la síntesis. En las isotermas de adsorción/desorción de N_2 (Figura 3.8) se ve una inflexión muy clara entre la presión relativa (P/P_0) de 0,3-0,4 debido a la condensación capilar del nitrógeno dentro de los mesoporos primarios. El área superficial, tamaño de poro y volumen del poro fueron las típicas de los materiales mesoporosos.

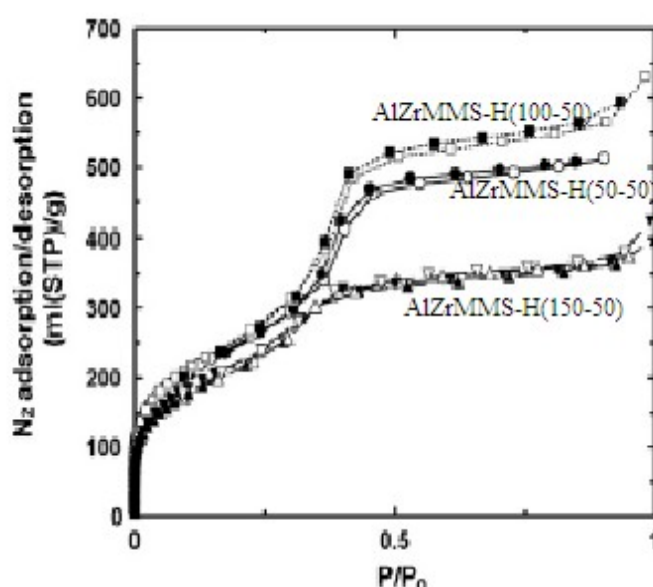


Figura 3.8: Isoterma de adsorción/desorción del N_2 en materiales mesoporosos de aluminio y zirconio.

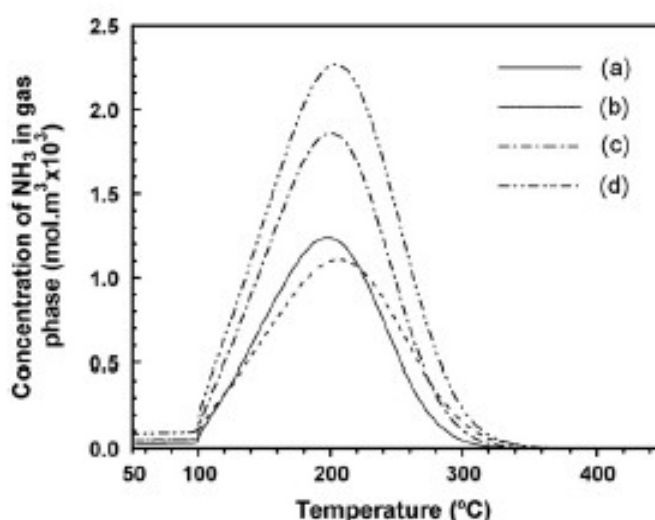


Figura 3.9: Perfiles NH_3 -TPD en (a) AlMMS-H(50), (b) AlZrMMS-H(150-50), (c) AlZrMMS-H(100-50) y (d) AlZrMMS-H(50-50)

Los perfiles de la desorción a temperatura programada del amoniaco se muestran en la Figura 3.9. Los perfiles muestran un pico amplio con un máximo de desorción a 210 °C, lo que indica una fortaleza en la acidez moderada. Puede ser considerado por estos perfiles, que la cantidad de sitios ácidos aumenta con el incremento en el contenido de alúmina (Tabla 3.2).

Tabla 3.2: *Propiedades físico-químicas de los materiales mesoporosos con contenido en Al y Zr.*

Muestra	Análisis ICP		Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	Cantidad de ácido (mmol/g)
	Si/al	Si/Zr				
AlMMS-H(50)	49	-	869	0,79	2,7	0,038
AlZrMMS-H(150-50)	104	32	652	0,57	2,3	0,053
AlZrMMS-H(100-50)	55	26	645	0,55	2,5	0,062
AlZrMMS-H(50-50)	44	34	736	1,01	3,2	0,089

La Figura 3.10 muestra la influencia de la temperatura de reacción en la esterificación de la glicerina con ácido láurico sobre AlZrMMS-H(100-50) bajo una presión de 10 MPa de CO₂. La conversión de ácido láurico aumenta con el aumento de la temperatura de reacción. La selectividad para el éster monoláurico de la glicerina disminuye a altas temperaturas mientras que la formación de éster diláurico (DL) y éster triláurico (TL) esta favorecida. El monoláurico (ML) es el producto principal cuando se trabaja a bajas temperaturas. La mayor conversión del 93% fue obtenida a 150 °C, con iguales cantidades de ML y DL obtenidas y una considerable cantidad de TL. Después, un incremento de la temperatura conlleva un descenso en la conversión del ácido láurico debido posiblemente a la reacción reversible.

La Figura 3.11 muestra la influencia del tiempo de reacción en la reacción de esterificación de la glicerina con ácido láurico en AlZrMMS-H (100-50) a 150 °C con 10 MPa de presión de CO₂. La actividad catalítica fue gradualmente mejorada con el aumento del tiempo de reacción, alcanzando el máximo a las 18 h, sin embargo, vuelve a caer al continuar aumentando el tiempo de reacción. El descenso en la conversión para mayores tiempos de reacción, puede ser debido a la reacción reversible por el agua formada durante la reacción. La selectividad de los lauratos no varió especialmente con los tiempos de reacción.

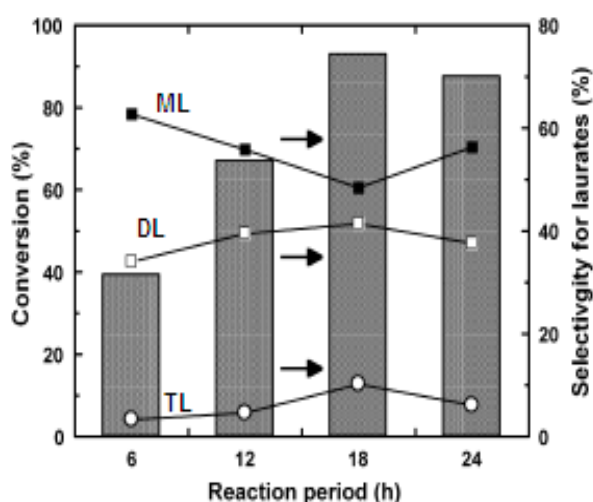


Figura 3.10: Influencia de la temperatura de reacción en la esterificación de la glicerina. 0,1 g AlZrMMS-H(100-50), 1,38 g glicerina, 0,6 g ácido láurico, temperatura 110-160 °C, presión de CO₂ 10 MPa, tiempo de residencia 6-24h.

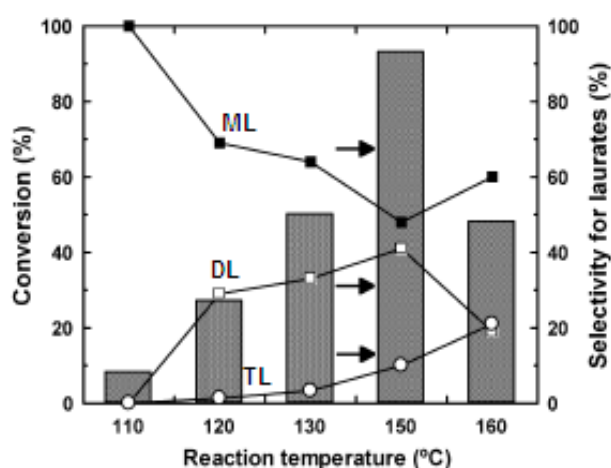


Figura 3.11: Influencia del tiempo de residencia en la esterificación de la glicerina. 0,1 g AlZrMMS-H(100-50), 1,38 g glicerina, 0,6 g ácido láurico, temperatura 150 °C, presión de CO₂ 10 MPa, tiempo de residencia 6-24h.

La influencia de la presión de CO₂ en la esterificación de la glicerina con AlZrMMS-H (100-50) a 150 °C se muestra en la Figura 3.12. La conversión del ácido láurico aumenta con el incremento en la presión del CO₂. Sin embargo, una distribución de productos similar fue observada independientemente de la presión en todos los casos. La conversión del ácido láurico disminuye en la presencia de altas presiones de CO₂. A partir de estos resultados, las condiciones óptimas de reacción fueron: temperatura de 150 °C, tiempo de reacción de 18 h y presión de 10 MPa.

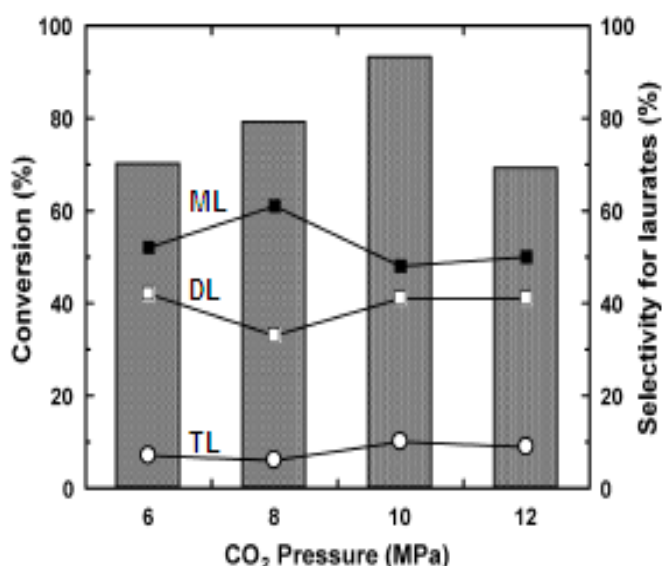


Figura 3.12: Influencia de la presión de CO₂ en la esterificación de la glicerina. 0,1 g AlZrMMS-H(100-50), 1,38 g glicerina, 0,6 g ácido láurico, temperatura 150 °C, presión de CO₂ 6-12 MPa, tiempo de residencia 18h.

La influencia de la relación Si/Al del MMS-H en la esterificación de la glicerina con ácido láurico bajo las condiciones óptimas han sido resumidas en la Tabla 3.3. El aumento en la actividad catalítica aumentó con el incremento en el contenido en alumina en los materiales (AlZrMMS-H(150-50), ALZrMMS-H(100-50)). Sin embargo, AlZrMMS-H(50-50), fue menos activo que AlZrMMS-H(100-50), aunque AlZrMMS-H(50-50) tiene mayor acidez que los demás catalizadores. La menor conversión de AlZrMMS-H(50-50) puede ser debido a la alta naturaleza hidrofílica por su mayor densidad ácida debido a sus mayores contenidos en aluminio. El agua formada durante la reacción puede envenenar los sitios activos por adsorción en ellos, resultando en una disminución en la conversión. La conversión del ácido láurico fue mayor en el caso de AlZrMMS-H(50-50) comparándolo con el que no tiene zirconia AlMMS-H(50), esto es debido a la mejora en la acidez que proporciona el zirconio. La reacción sin disolvente bajo atmósfera de nitrógeno en vez del medio SCC sobre catalizador AlZrMMS-H(100-50) da como resultado una menor conversión. La excelente conversión observada en el medio de SCC fue principalmente debido a la menor formación de coque y a la eliminación de la formación de agua en los sitios ácidos gracias al SCC (CO₂ supercrítico).

Tabla 3.3: Esterificación de la glicerina con LA sobre materiales mesoporosos^a

Catalizador	Medio	Conversión (%)	Selectividad a lauratos (%)		
			ML	DL	TL
AlMMS-H(50)	SCC	41	67	29	4,2
AlZrMMS-H(50-50)	SCC	54	62	33	4,4
AlZrMMS-H(100-50)	SCC	93	48	41	10
AlZrMMS-H(150-50)	SCC	83	60	35	5,3
AlZrMMS-H(100-50)	Nitrógeno ^b	60	53	36	10
AlZrMMS-H(100-50)	Mesitileno ^c	15	76	22	2,1

^a Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador, 1,38 g de glicerina (15 mmol), 0,6 g de ácido láurico (3 mmol, 18h de residencia, 150 °C de temperatura y 10MPa de presión de CO₂)

^b La reacción fue llevada a cabo sin disolución, bajo un presión de N₂ de 10 MPa.

^c La reacción fue llevada a cabo con 20 mL de mesitileno.

Por lo tanto, las ventajas del medio de SCC comparado con otros medios convencionales como pueden ser fases líquidas o de vapor, eran la mejora del funcionamiento del catalizador por altas difusividades del reactivo, productos, y precursores de coque. Aunque la solubilidad de la glicerina era relativamente baja en el SCC, a baja temperatura bajo las condiciones de la reacción, es decir, a 150 °C, se espera que sea bastante para difundir en poros libremente, además, las difusividades producidas también esperaban ser más altas y así conseguir una reducción en la formación de coque. La caída en la formación de coque está claramente mostrada en

el análisis termogravimétrico (TGA) de la Figura 3.13. Después de la reacción llevada a cabo en un medio de mesitileno, los catalizadores recuperados mostraron una naturaleza muy pegajosa, debido a la formación de goma a partir de la glicerina y ácidos grasos en el canal de los materiales mesoporosos. Sin embargo, la reacción llevada a cabo en medio de SCC, da como resultado una baja adsorción de coque.

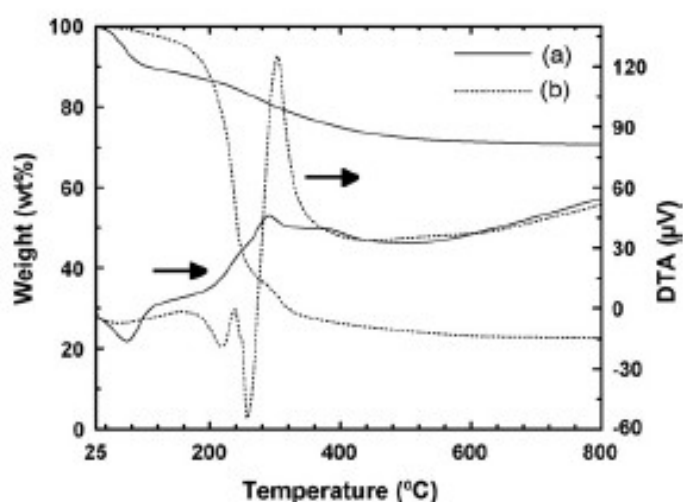


Figura 3.13: Análisis termogravimétrico del catalizador usado *AlZrMMS-H(100-50)*. (a) Medio SCC, (b) medio de mesitileno.

Una adición de exceso de agua en la mezcla inicial fue estudiada para poder entender la influencia de la formación de agua durante la esterificación. Los resultados se muestran en la Figura 3.14. Es evidente, viendo la figura que solo hubo un pequeño descenso en la conversión en presencia de una pequeña cantidad de agua (a partir de 3 mmol). La selectividad de ML mejoró con el aumento del contenido en agua, aunque la conversión disminuyó drásticamente. La mejora en la selectividad del ML fue debido a la hidrólisis del DL y TL, y el descenso en la actividad fue causado por el bloqueo de la acidez en la superficie mesoporosa causada por el agua.

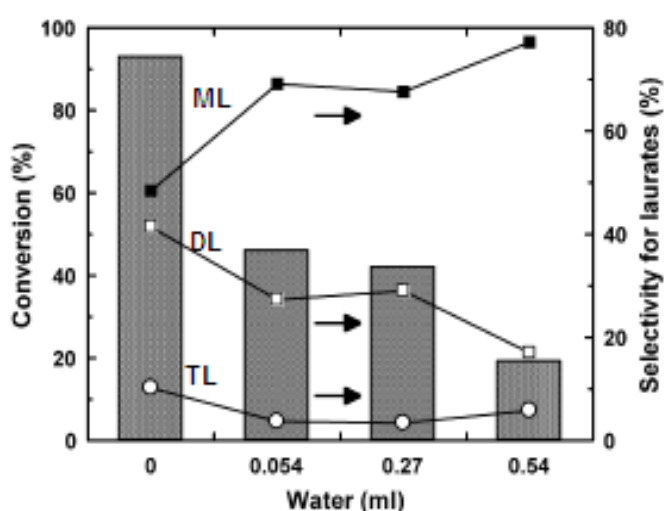


Figura 3.14: Influencia de la adición de agua en la esterificación de la glicerina. 0,1 g *AlZrMMS-H(100-50)*, 1,38 g glicerina, 0,6 g ácido láurico, temperatura 110-160 °C, presión de CO₂ 10 MPa, tiempo de residencia 18h, agua 0,00-0,54 g.

El reciclado del catalizador también ha sido examinado. Tras completarse la reacción, el catalizador presentaba un color como ceniza blanquecina, fue lavado con etanol, cloroformo y acetona y reactivado a 550 °C durante 6 h con aire. Después, el catalizador fue sometido a varios experimentos. Los resultados han sido resumidos en la Tabla 3.4. Hay un descenso considerable en la conversión tras el primer reciclo y el descenso en la conversión en experimentos sucesivos fue menor comparado con el primer reciclo. No obstante, la selectividad de ML aumento respecto comparado con el catalizador fresco, esto es debido a la menor actividad catalítica de los catalizadores reciclados. La disminución observada en la actividad catalítica durante los experimentos de reciclaje del catalizador puede ser debido parcialmente a la disminución en la mesoporosidad ($0,55-0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$) y área superficial ($645-377 \text{ m}^2/\text{g}$) del catalizador comparado con el material fresco. La disminución en la mesoporosidad y área superficial fue principalmente causada por la formación de agua durante las reacciones.

Tabla 3.4: Reciclo del catalizador en la esterificación^a.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad a lauratos (%)		
		ML	DL	TL
Sin utilizar	93	48	41	10,2
Primer reciclo	76	54	40	6,3
Segundo reciclo	66	60	38	1,3
^a Condiciones de reacción: 0,1 g de AlZrMMS-H(100-50), 1,38 g de glicerina, 0,6 g ácido láurico, temperatura 150 °C, presión de CO ₂ 10MPa y tiempo 18h.				

3.3.3. Conclusiones

Los tamices moleculares mesoporosos AlZrMMS-H fueron sintetizados y aplicados para la esterificación de la glicerina con ácido láurico en un medio de dióxido de carbono supercrítico. La actividad catalítica en el medio de SCC fue significativamente mayor que en otras condiciones, como en mesitileno y sin disolvente bajo condiciones de atmósfera de N₂. La formación de coque en medio de SCC disminuyó de forma clara comparado con el medio de mesitileno. Estas mejoras en el comportamiento catalítico se explican debido a la mejora en la difusividad de los reactivos, productos y precursores de coque.

4. Producción de H₂ por rutas termoquímicas

4.1. Introducción

Con la creciente producción de biocombustibles a partir de la transesterificación de grasas y aceites vegetales, se está obteniendo como subproducto cantidades excedentes de glicerina, a las cuales se le están buscando ya nuevos usos además de los ya existentes en los campos de la cosmética y farmacia. Por cada 100 kilogramos de éster metílico generado por transesterificación, se generan 10 kg de glicerina, lo que supone el 10% del biodiésel obtenido en el proceso.

En la actualidad, la glicerina se produce principalmente como producto secundario de la industria oleoquímica (65 %). De hecho, la glicerina constituye el subproducto más importante de esta industria, (aproximadamente el 10 % de su producción total), lo que aumenta la rentabilidad de los procesos oleoquímicos.

La glicerina tiene aún un precio relativamente elevado para ser utilizado con fines energéticos, pero el crecimiento exponencial de su producción dará lugar a que exceda la demanda para usos tradicionales, principalmente síntesis de diferentes compuestos de la química fina. En 2005 se produjeron en Europa, según los datos de *European Biodiesel Board*, más de tres millones de biodiésel, lo que supone un crecimiento del 64,7% con respecto a 2004. En 2006 hubo una producción de cinco millones de toneladas, un 54% más que el año anterior. Y las expectativas siguen por

este camino esperándose para el año 2010 una producción anual diez millones de toneladas de biodiésel y por tanto un millón de toneladas de glicerina. De ahí la importancia de encontrar nuevas aplicaciones para este producto.

Ante esta situación y la perspectiva de futuro, existe una necesidad urgente de encontrar nuevas aplicaciones para la glicerina. Aunque la glicerina puede aprovecharse energéticamente como combustible, resulta más ventajoso transformarla en productos de alto valor añadido. Así, mediante la fermentación, la oxidación catalítica y la esterificación selectiva de la glicerina, se pueden producir derivados de la misma con aplicaciones como detergentes, aditivos alimentarios, productos cosméticos y lubricante, entre otros. Sin embargo, una de las alternativas más recientes y más interesantes, consiste en la transformación de la glicerina en productos que puedan sustituir parcialmente al gasóleo de automoción, por lo que pueden considerarse, a su vez, biodiésel y, por lo tanto, su utilización contribuye a alcanzar los objetivos de la Directiva Europea 2003/30/CE. En este contexto, la glicerina puede transformarse en dos tipos de productos diferentes: éteres de glicerina, a partir de su eterificación con olefinas ligeras; o ésteres de glicerina, a partir de su esterificación con ácidos carboxílicos o su transesterificación con ésteres.

En éste capítulo se presentan las posibilidades que existen mediante procesos termoquímicos para obtener hidrógeno a partir de la glicerina, existen varias vías de investigación: el reformado con vapor de agua, la oxidación parcial, el reformado autotérmico, el reformado en fase acuosa y el reformado con agua supercrítica.

La demanda de hidrógeno está creciendo debido a los avances tecnológicos en la industria de las pilas de combustible. Hoy en día, el 95% de la producción de hidrógeno está siendo obtenida a partir de los combustibles fósiles. Utilizar recursos renovables para la obtención de este hidrógeno, es una opción atractiva debido a que además de poder valorizar estos excedentes de glicerina, se estarían reduciendo los efectos medioambientales de la actual obtención de hidrógeno.

La conversión de los combustibles en hidrógeno, se ha llevado a cabo de muy diversas técnicas, como son el reformado con vapor de agua (SR), la oxidación parcial (PO), el reformado autotérmico (ATR), el reformado en fase acuosa (APR) y el reformado por medio de agua en estado supercrítico (SCW). Se van a analizar cada una de estas técnicas.

Los estudios realizados están encaminados a evitar la formación de depósitos de

carbono en los procesos analizados. Resulta fundamental evitar las condiciones en las que se forma carbono, ya que el coque deteriora la actividad catalítica.

(Adhikari y cols. 2007), realizaron un estudio termodinámico sobre el reformado con vapor de agua de la glicerina para la producción de hidrógeno. El estudio destacó que las mejores condiciones para producir hidrógeno era una temperatura superior a los 625 °C, a presión atmosférica y una relación molar de agua/glicerina de 9:1. Bajo estas condiciones, la producción de metano está minimizada y la formación de carbono queda inhibida termodinámicamente.

(Luo y cols. 2008), desarrollaron un estudio para el reformado en fase acuosa. Encontraron que el monóxido de carbono contenido dependía de la temperatura, mientras que tanto el hidrógeno como el dióxido de carbono, eran dependientes, además de la temperatura, de la presión. Mayores temperaturas de reacción, favorecían la formación de H₂ mientras que aumentaba la concentración de CO. Con la adición de oxígeno durante el reformado en fase acuosa, la producción de H₂ se ve influenciada por la relación molar oxígeno/glicerina, mientras que la formación de CO se sigue viendo influenciada por la temperatura. Por otra parte, a bajas temperaturas, lo que se consigue es aumentar la producción de CH₄.

En el reformado con agua en estado supercrítico, la formación de hidrógeno aumenta si aumenta la temperatura, pero disminuye si aumenta la concentración en la alimentación, según los autores del estudio, el efecto de la presión en la región supercrítica era insignificante. (Byrd , Pant , Gupta. 2008).

4.2. Reformado con vapor de agua

Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption.

Baocai, Z., Xiaolan, T., Young, L., Yide, X. y Wenjie, S.

Teóricamente un mol de glicerina pura, que tiene por fórmula C₃H₅(OH)₃, puede producir 7 moles de hidrógeno y 3 moles de CO₂, como se ve en la ecuación (1.1), en caso de que la reacción fuese completa. De los diversos experimentos en el reformado con vapor se obtienen distintas selectividades. (Hirai y cols. 2005) obtuvieron una selectividad del 90% para el hidrógeno y una conversión completa a 600 °C usando un catalizador de Ru/Y₂O₃. El trabajo de (Zhang y cols. 2007) obtuvo el 100% de conversión de glicerina con un catalizador soportado sobre cerio con una temperatura más baja, 400°C.



Para incrementar la eficiencia del reformado con vapor de agua, se puede añadir un absorbente de CO₂ en el reactor, así se consigue desplazar la reacción water gas shift

(1.2) en la que participa el dióxido de carbono, aumentando la producción de H₂. En el estudio de (Ding y Alpay, 2000; Harrison, 2008) se utilizó como absorbente del CO₂ dolomita.



Se ha estudiado los efectos de la temperatura, presión, la relación vapor de agua-glicerina, la absorción del CO₂ y la dilución con N₂. Las condiciones más favorables para el reformado con vapor de agua y absorción para la glicerina pura fueron a 800-850 K, 1 bar de presión y una relación de vapor de agua/glicerina de 3. Aumentando la dilución con N₂ se consiguió incrementar la producción de H₂ y CO₂ reduciendo la formación de CH₄.

4.2.1. Materiales

Glicerina sin refinar

El experimento se realizó con glicerina obtenida en una planta de biocombustibles del Reino Unido, con una pureza entre el 70-90%. Su análisis elemental dio unos porcentajes en peso del 36,21% en Carbono, 9,07% en hidrógeno, 0,07% en nitrógeno y sin contenidos en azufre, calculando su fórmula molecular media, se obtuvo C_{3 ± 0,2} H_{8,9 ± 0,4} O_{3,4 ± 0,2} N_{(5±2)·10⁻³}. Por lo tanto, respecto a la glicerina pura se tenían relaciones H/C y O/C mayores. La densidad de la glicerina sin refinar se midió a 20 °C dando un valor de 1386 kg/m³ frente a la densidad de la glicerina pura que es de 1261 kg/m³, al igual que en la densidad, también se obtuvo un valor mayor para el poder calorífico respecto a la glicerina pura.

Materiales en el lecho del reactor

El catalizador utilizado fue uno comercial basado en níquel, en forma de pellets cilíndricos con un diámetro de 13,8 mm. Y una altura de 18,4 mm. El catalizador contenía aproximadamente un 18% de peso de NiO soportados sobre Al₂O₃. La dolomita utilizada como absorbente fue machacada y tamizada para obtenerla con el mismo tamaño del catalizador, tras su calcinación, su composición en porcentaje de peso es 21,3% MgO, 30,7% CaO, 0,3% SiO₂, 0,27% Fe₂O₃ y un 0,1% de Al₂O₃.

4.2.2. Preparación experimental

El sistema en el cual se lleva a cabo el reformado con vapor de agua, es un microreactor vertical de lecho fijo y flujo continuo colocado en un horno en el que se controla la temperatura. El reactor tiene un diámetro interno de 0,025 m y mide 0,70 metros de largo. Un inyector suministra 4 mL/h de la mezcla de glicerina y agua por la parte inferior del reactor. La mezcla es inyectada por medio de una jeringuilla programable, el inyector se encuentra en un horno y la mezcla es

calentada por encima de los 300 °C vaporizándola y encontrándose inmediatamente con una corriente de 500 cm³/min de dilución de N₂ gas. La mezcla glicerina/nitrógeno entonces pasa por una mezcla de 5 g de catalizador y otros 5 g de dolomita, para producir en ella la absorción del CO₂ producido durante la reacción de reformado. Dos termopares de tipo-K miden la temperatura de salida del inyector y del lecho donde se encuentra el catalizador. La composición del gas de alimentación de C/H₂O/N₂ para todos los experimentos de reformado se mantuvo sobre la siguiente relación 0,84/2,59/22,30 M, consiguiendo una relación vapor de agua a carbono de 3,0. El grado de dilución del N₂ utilizado, venía dado por la necesidad de mantener un flujo nominal de gases secos. En ausencia de agente absorbente, el N₂ permite mediante el balance elemental el cálculo de las conversiones y rendimientos de los productos. Los experimentos fueron realizados a temperaturas de 400, 500, 600 y 700 °C con y sin uso de absorbente para el CO₂.

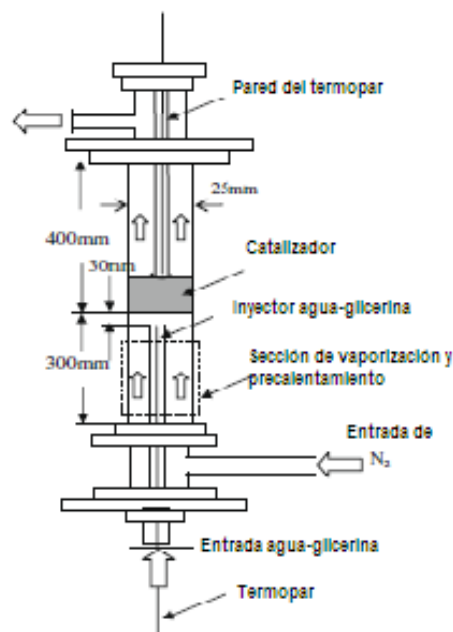


Figura 4.1: Diagrama esquemático del reactor

4.2.3. Análisis de productos

Tres analizadores en línea, fueron utilizados para registrar cada 5 segundos las concentraciones del gas en los efluentes del reactor. Uno de ellos medía la concentración de H₂ usando un detector de conductividad térmica, otro era el encargado de tomar medida a la concentración de O₂ por medio de una célula paramagnética y el último analizador medía la concentración de CO, CO₂ y CH₄ por absorción de infrarrojos. Además los gases fueron recogidos y analizados separadamente por dos cromatógrafos de gas, uno de ellos era para medir los gases

hidrocarburos con contenido en carbono de C₁ a C₄ (CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈...), mientras que el otro cromatógrafo midió los gases permanentes (H₂, CO, N₂, O₂ y CO₂).

4.2.4. Conversiones de combustible y vapor: Comparación de la glicerina refinada y sin refinar sin absorbente de CO₂

La Figura 4.2, muestra cuales fueron las conversiones a unas temperaturas dadas, se obtuvieron conversiones del 71, 96 y 100% a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C respectivamente para la glicerina sin refinar. Los mismos experimentos se realizaron con la glicerina refinada (pura), obteniéndose a las mismas temperaturas las siguientes conversiones respectivamente de 63, 92 y 97%.

Por lo tanto, la glicerina cruda y pura alcanzan el equilibrio óptimo en sus conversiones en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500 y 700 °C. Una deposición importante de coque es el efecto de la incompleta conversión del combustible a 400 °C.

La presencia de residuos que causan resistencia térmica por la descomposición de la glicerina sin refinar en la zona de precalentamiento, podría explicar las diferencias de conversión entre la glicerina pura y la glicerina sin refinar.

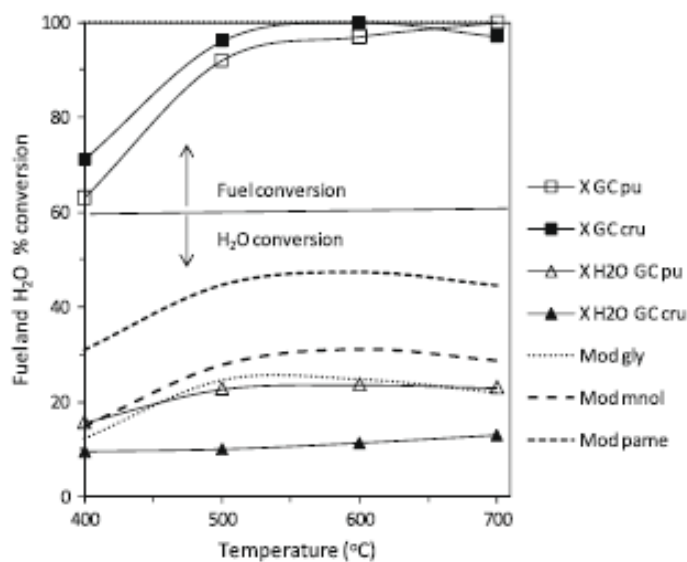


Figura 4.2: Conversión de combustible (>60%) y de vapor de agua (<60%), sacado de las medidas de cromatografía de gases. Se muestran los valores para la glicerina pura y cruda, así como un modelado 'mod' termodinámico para la glicerina 'gly', el metanol 'mnol' y el ácido palmítico 'pame'.

4.2.5. Distribución de productos: Comparación de la glicerina refinada y sin refinar sin absorbente de CO₂

Un análisis mediante cromatografía de gases reveló que no había una producción significativa de hidrocarburos C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈ y C₄H₁₀ a las temperaturas investigadas. Los productos gaseosos principales eran por tanto, H₂, CO₂, CO y CH₄. El efecto de la temperatura en el gas producto en base seca se muestra en la Figura 4.3. Las mayores discrepancias comparando con los valores del modelo de equilibrio se pueden observar a 400 °C. A 400 °C los cálculos con el equilibrio predijeron una producción de CH₄ entre el 15 y 20%, pero experimentalmente se midió una producción del 5-10%, esto puede explicarse por la presencia de carbono sólido que no se tuvo en cuenta a la hora de realizar los cálculos. Por encima de los 500 °C se pueden ver pequeñas diferencias entre la glicerina sin refinar y la pura, CO en la cruda fue menor mientras que se obtuvo más cantidad de CO₂. La pureza del H₂ obtenido tanto en la pura como en la glicerina sin refinar estuvieron muy cercanos en ambos, con una pureza ligeramente mayor en la glicerina cruda (68% frente a 66%).

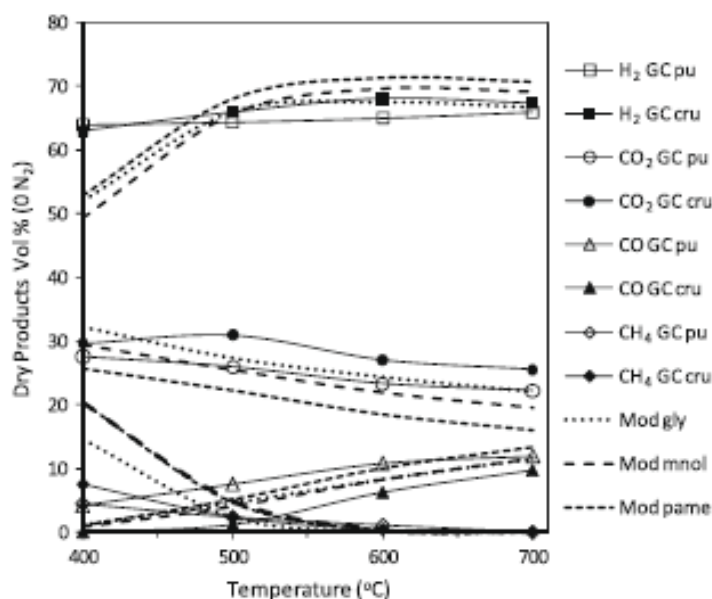


Figura 4.3: Concentraciones medidas fuera de línea por cromatografía de gases y utilización del modelo 'mod' termodinámico para H₂ (pureza de H₂), CO₂, CO y CH₄, en base seca, para las mismas condiciones que en la Fig 4.2.

4.2.6. Efecto de la eliminación in-situ del CO₂ en los productos de la glicerina cruda y en la pureza del H₂

La distribución de productos típica de gas en base seca para el reformado de glicerina sin refinar con vapor de agua y con absorción in-situ de CO₂, a 500, 600 y

700 °C, se muestran en la Figura 4.4, durante los primeros 15 minutos de reacción, aunque cada experimento tenía una duración de unos 50 minutos.

La concentración de CO₂, puede mantenerse en torno al 0% en volumen con muy pocas cantidades de CO y CH₄, a 500 y 600 °C en presencia de dolomita calcinada como agente absorbente. Los estudios previos muestran que las conversiones del combustible y del vapor de agua aumentan al eliminar el CO₂. Con la ausencia de agente absorbente, se conseguían unas conversiones del 96% y 100% a las temperaturas de 500 y 600 °C, con lo que al añadir la dolomita calcinada, se obtendrá el 100% para ambas temperaturas. Los resultados obtenidos a 700 °C, indican que la absorción del CO₂ no fue tan eficaz a esta temperatura.

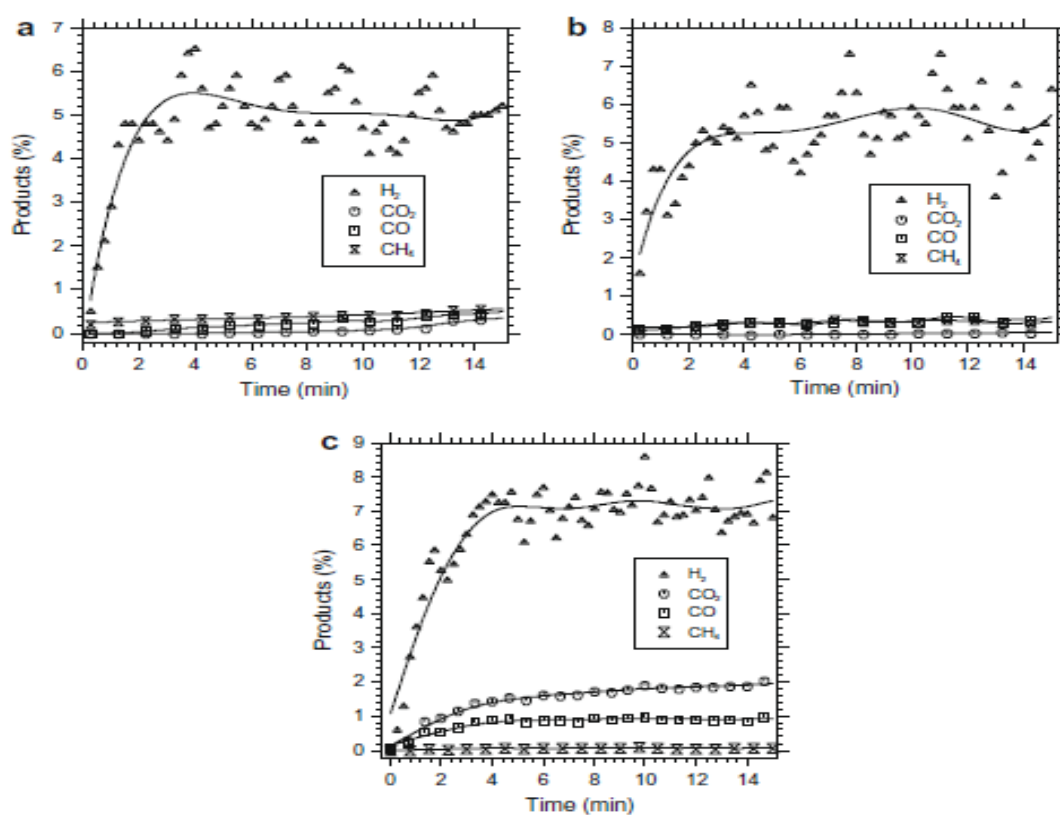


Figura 4.4: Concentraciones de los productos H₂, CO₂, CO y CH₄ del gas en base seca respecto al tiempo, a partir del reformado de la glicerina con vapor de agua y absorción de CO₂, (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C.

La pureza del hidrógeno en función del tiempo de reacción, para la glicerina sin refinar con absorción del CO₂, se muestra en la Figura 4.5. La máxima pureza alcanzada se obtuvo en el periodo inicial de la reacción.

A 500 y 600°C se obtienen purezas máximas del 90% antes de sobrepasar los 10 minutos de reacción, mientras que a 700 °C es sólo del 80% en los minutos iniciales, cayendo por debajo del 70% transcurridos los 10 minutos de reacción, que además viene acompañado del pobre efecto de la eliminación del CO₂ a esta temperatura.

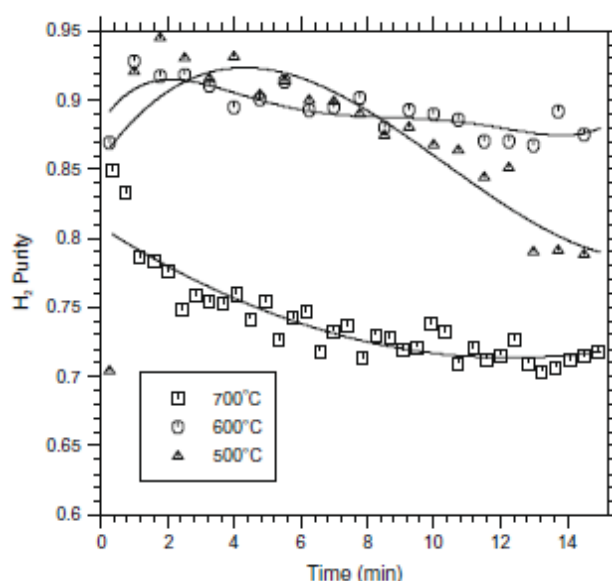


Figura 4.5: Pureza del H_2 ($\text{mol } H_2/\text{mol } H_2 + CO + CO_2 + CH_4$) respecto al tiempo para la glicerina sin refinar a 500, 600 y 700 °C

La Tabla 4.1 muestra las concentraciones de gas en base seca, la pureza del hidrógeno y las conversiones de combustible y vapor de agua, todo ello comparando el proceso sin absorción y con absorción del CO_2 . Los valores obtenidos con absorción, muestran las medias de los primeros 15 minutos. Las mayores diferencias entre los procesos con o sin absorción del CO_2 , pueden verse reflejadas en el tanto por ciento en moles de CO y CO_2 y en la pureza del H_2 obtenido.

Tabla 4.1: Resumen de los resultados para el reformado con vapor de agua de la glicerina sin refinar:

T (°C)	Uso de absorbente	% mol en el gas en base seca				% Pureza	% Conversión	
		H_2	CO_2	CH_4	CO		glicerina	vapor agua
500	no	5,9	2,4	0,2	0,7	64,1	96	13
500	si	5,07	0,04	0,4	0,24	88,2	>96	>13
600	no	6,7	2,4	0,1	1,1	65	100	14
600	si	5,51	0,2	0,32	0,34	86,5	100	>14
700	no	6,6	2,1	0	1,2	66,7	97	16
700	si	6,88	1,61	0,06	0,85	73,2	>97	>16

4.2.7. Conclusiones

Sin absorción de CO_2 , la conversión de la glicerina y la pureza del H_2 , están próximos al equilibrio calculado entre 500 y 700 °C, pero la conversión del vapor de agua fue la mitad que la de la glicerina pura. Con absorción in-situ del CO_2 , en la glicerina sin refinar, el reformado con vapor produce una pureza de H_2 , cercana al

90%, durante un largo periodo de tiempo, lo cual proporcionará una mayor calidad y cantidad de combustible gaseoso tras la reacción.

4.3. Oxidación parcial

Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production.
Wenju, W.

La principal ventaja de la oxidación parcial reside en su rápida puesta en marcha, al tratarse de un reacción de naturaleza exotérmica. Además, el reactor en el que se produce la oxidación parcial, es más compacto que el usado para el reformado por vapor de agua, ya que no necesita tener un intercambiador de calor para poder proporcionar calor al sistema. Aunque la oxidación parcial tanto del metano como del etano ha sido extensamente estudiada, hay muy pocas investigaciones sobre la termodinámica de la oxidación parcial de la glicerina en fase gas.

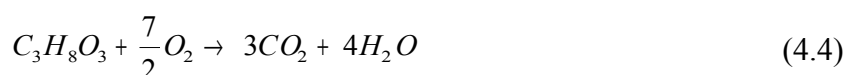
En este estudio se investiga el equilibrio termodinámico de la oxidación parcial en fase gas para la obtención de hidrógeno mediante el método de minimización de la energía libre de Gibbs.

4.3.1. Reacciones durante la oxidación parcial

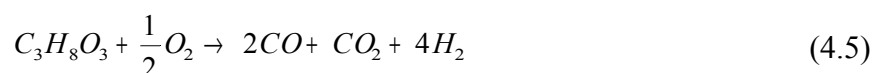
A continuación se van a describir las posibles reacciones que pueden tener lugar durante el proceso, la descomposición estequiométrica de la glicerina líquida sin especies adicionales se produce mediante la siguiente ecuación ($\Delta H^{\circ}_{298,15} = 340,2$ kJ/mol):



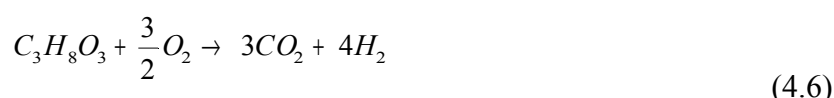
Sin embargo esta descomposición requiere un significativo aporte de calor, que puede ser proporcionado mediante una combustión parcial de la glicerina, ya que esta reacción es fuertemente exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298,15} = -1565,0$ kJ/mol):



Por lo tanto, en un reactor adiabático, la combustión de un mol de C₃H₈O₃ proporciona suficiente calor para reaccionar 4,5 moles en la ecuación (1.3). Hasta 3 moles de agua líquida por cada mol de C₃H₈O₃ pueden ser adicionados para ajustar la relación en el gas de síntesis sin afectar significativamente a la energía de entrada, pero si se adiciona mayor cantidad de agua se enfriará la reacción. La reacción del C₃H₈O₃ con oxígeno por debajo del estequiométrico, es exotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298,15} = -31,8$ kJ/mol) y produce H₂, CO y CO₂ si la reacción transcurre de forma deseable:



La reacción con el oxígeno estequiométrico es fuertemente exotérmica ($\Delta H^\circ_{298,15} = -597,7$ kJ/mol) y produce solamente H_2 y CO_2 :



Otras reacciones y mecanismos que pueden producirse son:

- Deshidrogenación para dar gliceraldehído ($\Delta H^\circ_{298,15} = -38,64$ kJ/mol)
- Dos deshidrataciones para dar hidroxiacetona, acroleína y 2-oxopropanal ($\Delta H^\circ_{298,15} = -24,9$ kJ/mol)
- A altas temperaturas se pueden descomponer en etileno
- 2-oxopropanal puede descomponerse en acetaldehído, el cual puede descomponerse para dar metano.

El monóxido de carbono y el dióxido de carbono pueden transformarse en metano a través de las siguientes reacciones de metanación:



La reacción Water Gas Shift es exotérmica y reversible y aquí el equilibrio se desplaza hacia la derecha y favorece la formación de H_2 y CO_2 a bajas temperaturas.



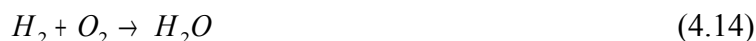
La formación de carbono puede suceder por la reacción de descomposición del etileno, por la descomposición del metano y por la reacción de Boudouard:



La reducción de los dióxidos de carbono, también pueden dar formación de carbón:



Y por último también pueden ocurrir las reacciones de oxidación del H₂ y del CO:



Como se puede observar, la producción de hidrógeno varía significativamente según sean los caminos de la reacción. Para maximizar la producción de H₂ es crucial suministrar suficiente oxígeno y minimizar la deshidratación y descomposición de la glicerina.

En este procedimiento se han considerado 30 especies diferentes en la oxidación parcial en fase gas, incluyendo doce especies gaseosas diferentes: C₃H₈O₃, H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O, C₂H₄, CH₃CHO, C₃H₄O₂, C₃H₄O, C₃H₆O₂ y C₃H₆O₃ y el carbono como sólido.

Para evaluar el desarrollo del proceso de oxidación parcial se definen de la siguiente manera la conversión en el equilibrio de la glicerina, el rendimiento de H₂ y el rendimiento del CO:

$$X_G(\%) = ((F_{G,in} - F_{G,out}) / F_{G,in}) \times 100$$

$$Y_H(\%) = (F_{H_2,out} / (4 \times F_{G,in})) \times 100$$

$$Y_{CO}(\%) = (F_{CO,out} / (3 \times F_{G,in})) \times 100$$

Donde F_{G,in} y F_{G,out} son las relaciones de flujo molar de la glicerina a la entrada y salida respectivamente. F_{H₂, out} y F_{CO, out} son las relaciones de flujo molar de H₂ y CO a la salida del reactor. (4x F_{G,in}) y (3x F_{G,in}) son las relaciones molares teóricas de H₂ y CO producidos respectivamente.

4.3.2. Condiciones de operación en la simulación

La relación molar entre el oxígeno y la glicerina (O₂/C₃H₈O₃) fue variando en el intervalo de 0 y 4. Los intervalos de temperatura y presión de reacción estudiados, estaban entre 500-1500 K y 1-20 atm, respectivamente. Para estudiar la influencia de los gases inertes en la reacción, se utilizó una relación molar N₂/C₃H₈O₃ entre 0 y 100 en la alimentación.

4.3.3. Conversiones obtenidas de C₃H₈O₃

La producción de H₂ y CO, fue analizada a diferentes temperaturas, presiones y

relaciones molares de O_2 y N_2 respecto a $C_3H_8O_3$, obteniéndose siempre una conversión de la glicerina superior al 99,99%, con lo cual puede considerarse que la conversión es completa. Tanto las reacciones de oxidación, como la combustión de la glicerina, fueron destacadas en el sistema de oxidación parcial por debajo de los 1000 K, mientras que las reacciones de oxidación y descomposición predominaban en temperaturas superiores a los 1000 K. Se puede concluir que la conversión de la glicerina es completa en un sistema de oxidación parcial, a unas condiciones dadas de 1000 K y una relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ de 1,0 con un catalizador de Rh soportado sobre Ce.

4.3.4. Efecto de la temperatura y la relación molar en la producción de H_2 y CO

Los cambios en el rendimiento de H_2 con la temperatura y la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ en el proceso de oxidación parcial a una atmósfera, se muestran en la Figura 4.6 (a). Para una relación molar dada, el rendimiento de H_2 primero aumenta repentinamente con el aumento de la temperatura y luego disminuye lentamente. El rendimiento para el hidrógeno se aproxima al 99,66% cuando la temperatura es de 1500K y la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ vale cero.

El aumento de la relación molar hace que el rendimiento a hidrógeno disminuya ligeramente inicialmente, para luego caer bruscamente a temperaturas por debajo de los 1000 K.

Sin embargo, el aumento de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ disminuye levemente el rendimiento de H_2 por debajo de los 1000 K. Por ejemplo, el rendimiento de hidrógeno disminuye de forma clara desde 80,94 a 72,01% al aumentar la relación molar de 0 a 1 a la temperatura de 1000 K, pero se ve una disminución más ligera en el rendimiento de 34,42 a 33,36% al aumentar la relación molar desde 0 hasta 1 a una temperatura de 800 K.

La Figura 4.6 (b) ilustra la concentración en el equilibrio de H_2 en base seca en la oxidación parcial, en función de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ y de la temperatura a una presión de una atmósfera. La máxima concentración de hidrógeno que puede obtenerse en base seca es de 57,06%, utilizando una relación molar de 0 y una temperatura de 1500 K. Al aumentar la relación molar desde 0 hasta 4, la concentración decrece continuamente, lo cual puede ser atribuido a que se produce la reacción de oxidación, porque al aumentar la concentración de O_2 , se produciría una mayor cantidad de H_2O , al desplazarse la reacción de la ecuación (4.14) por efecto del principio de Le Châtelier.

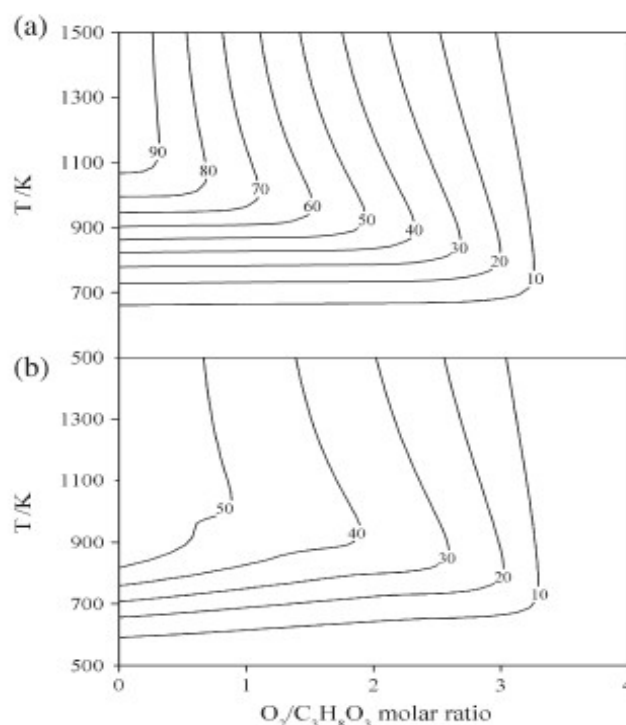


Figura 4.6: Rendimiento de H₂ (a) y la concentración de H₂ (b) en base seca en el equilibrio de la oxidación parcial a 1 atmósfera.(%)

El rendimiento del CO en función de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ y la temperatura a 1 atmósfera de presión se muestra en la Figura 4.7 (a). El rendimiento del CO aumenta desde el 0,00 al 99,80% con el incremento de la temperatura desde 500 a 1500 K cuando la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ es 0. El aumento de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ primero aumenta suavemente y después disminuye acusadamente el rendimiento del CO a una temperatura por debajo a 1100 K. Por ejemplo, el rendimiento del CO aumenta desde el 62,96 al 78,47% con el cambio de la relación molar de 0 a 0,5 y después disminuye desde 78,47 hasta el 38,02% con el aumento de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ desde 0,5 a 2 a una temperatura de 1000 K, sin embargo, para relaciones molares mayores, el exceso de O_2 hace que se produzca la oxidación obteniéndose CO_2 .

La Figura 4.7 (b) muestra la concentración de CO en base seca en el proceso de oxidación parcial en función de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ y de la temperatura a 1 atm de presión. En el intervalo de relación molar entre 0 y 4, la concentración de CO aumenta constantemente con el aumento de la temperatura de reacción, aproximándose al 44,55% a 1500 K y una relación molar del 0,8. El aumento de la relación molar trae consigo un incremento de la concentración de CO y después disminuye a una temperatura dada. Por ejemplo, la concentración de CO aumenta desde 33,47 a 35,07% al incrementar la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ desde 0 hasta 0,8

y después disminuye desde el 35,07 al 0,00% al aumentar la relación molar desde el 0,8 hasta el 4 a una temperatura de 1000 K.

Dado que el CO también puede ser usado como combustible, los productos obtenidos tras la oxidación parcial pueden ser usados directamente en una pila de combustible del tipo de carbonato fundido (MCFC) o del tipo de óxido sólido (SOFC). Sin embargo, el CO es una especie capaz de envenenar el electrodo de Pt de las pilas de combustible de electrolito de polímero de baja temperatura (PEFC). Para las pilas de combustible del tipo PEFC, de ácido fosfórico y alcalinas, el CO debe ser eliminado a través de la reacción water gas shift o por reacciones de oxidación.

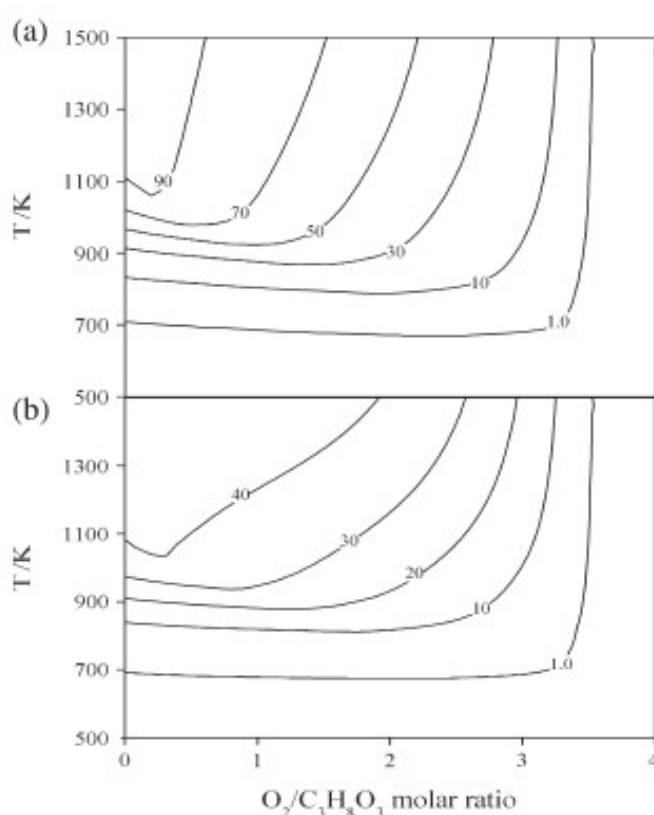


Figura 4.7: Rendimiento de CO(a) y la concentración de CO (b) en base seca en el equilibrio de la oxidación parcial a 1 atmósfera. (%)

4.3.5. Efecto de la presión

La influencia de la presión en el proceso de oxidación parcial fue investigado en un intervalo de temperaturas entre los 500 y 1500 K para una relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ dada de 1,0. La presión entre 1 y 20 atmósferas no tiene efecto en la conversión de

la glicerina, que es siempre del 100%.

Las diferentes tendencias observadas para la concentración y el rendimiento de H_2 se muestran en la Figura 4.8 (a) y (b). El incremento de la presión disminuye tanto la concentración como el rendimiento del hidrógeno, debido a que probablemente el aumento de la presión, desplace el equilibrio hacia el CH_4 y H_2O en las ecuaciones de metanación y formación de carbono, respectivamente. Por ejemplo, el rendimiento hacia metano aumenta constantemente desde el 4,08 al 21,88% y el rendimiento hacia la formación de agua aumenta desde el 13,93 al 35,09% al pasar desde 1 a 20 atm con una relación molar de 0,5 a una temperatura de 1000 K.

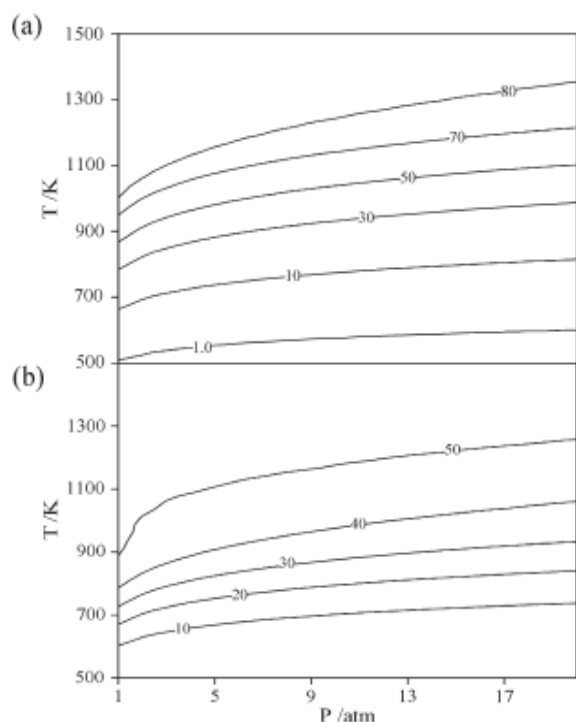


Figura 4.8: Rendimiento de H_2 (a) y la concentración de H_2 (b) en base seca en el equilibrio de la oxidación parcial con una relación molar de 0,5. (%)

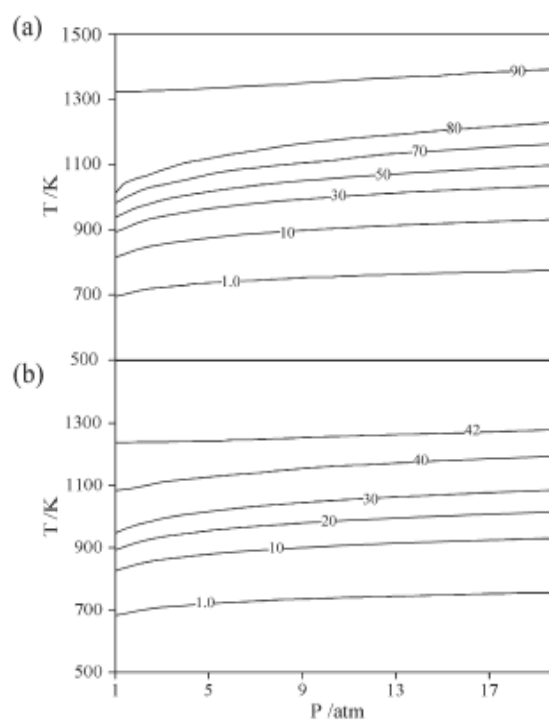


Figura 4.9: Rendimiento de CO (a) y la concentración de CO (b) en base seca en el equilibrio de la oxidación parcial con una relación molar de 0,5. (%)

La influencia de la presión en el rendimiento y la concentración del CO se muestra en la Figura 4.9 (a) y (b). El incremento de la presión desde 1 a 20 atm no varía la concentración de CO a temperaturas entre 500 y 700 K, debido a que predomina la reacción de water gas shift, cuyos números molares de las especies participantes no se ven afectados por el cambio de presión. Pero a altas temperaturas, el incremento de la presión disminuye considerablemente la concentración de CO debido a la influencia de las reacciones de metanación, formación de carbono, reducción y oxidación que sufre el monóxido de carbono.

4.3.6. Efecto de los componentes inertes

Como agente inerte se utilizó nitrógeno, investigando su influencia en la oxidación parcial en un intervalo de temperaturas de entre 500 y 1500 K para una relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ fija de 0,5 y una presión constante de 1 atm. El incremento de la relación molar con el agente inerte, $N_2/C_3H_8O_3$, desde 0 hasta 100 no tuvo ningún efecto apreciable en la conversión de la glicerina, en la que ya se había obtenido un 100%. Sin embargo, el nitrógeno si que tuvo un efecto positivo sobre el rendimiento en la obtención de hidrógeno, como se muestra en la Figura 4.10.

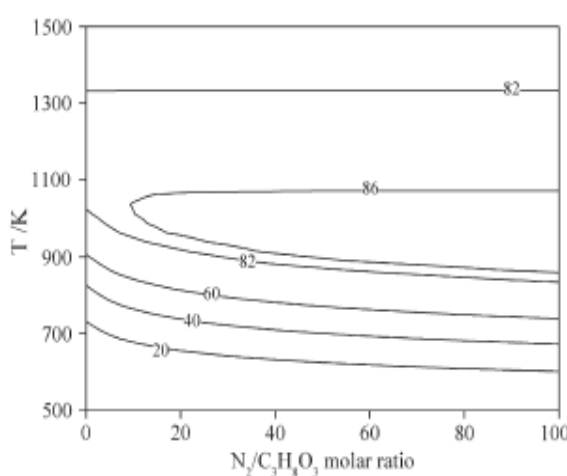


Figura 4.10: Rendimiento de H_2 en el equilibrio de la oxidación parcial con una relación molar de 0,5 y 1 atmósfera. (%)

El aumento de la relación molar $N_2/C_3H_8O_3$ desde 0 hasta 100, proporciona un ligero aumento en el rendimiento del CO como se puede observar en la Figura 4.11.

Como se ve en la ecuación (4.3) de descomposición de la glicerina, cuando un gas inerte se introduce en el sistema, las presiones parciales de los reactivos disminuyen, lo cual favorece la formación tanto del CO como del H_2 .

Una de las ventajas más positivas en el proceso de oxidación parcial con la adición del nitrógeno, es que al ser beneficioso para la producción de H_2 y CO , según cual sea la fuente de O_2 utilizada en el proceso, no será necesario el hacer un paso previo de separación entre el N_2 y el O_2 .

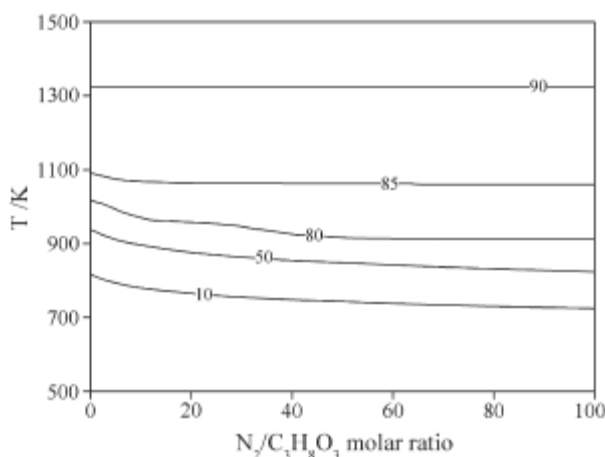


Figura 4.11: Rendimiento de CO en el equilibrio de la oxidación parcial con una relación molar de 0,5 y 1 atmósfera.(%)

4.3.7. Formación de carbono y regiones libres de carbono

La formación de carbono puede proceder por cualquiera de las reacciones descritas al inicio de este capítulo; las descomposiciones de metano y etileno, la reacción de Boudouard y/o la reacción de reducción de óxidos de carbono con hidrógeno.

Las diferentes regiones libres de carbono a diferentes presiones, se muestran en la Figura 4.12. La temperatura, T_c , por debajo de la cual el carbono no se forma, esta trazada en función de la relación molar O₂/C₃H₈O₃. Las regiones por encima y por debajo del trazo, son respectivamente, las regiones libres de carbono y de formación de carbono.

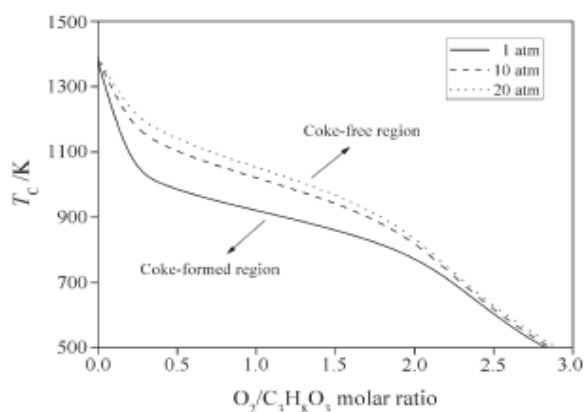


Figura 4.12: Regiones de formación de coque y libres de coque (free región) en la oxidación parcial a diferentes presiones.

A presión atmosférica, el carbono (grafito), está ausente a temperaturas por encima

de los 1373 K y relaciones molares $O_2/C_3H_8O_3$ de 0 a 1 atm. El carbono está termodinámicamente favorecido a bajas temperaturas y bajas relaciones molares, mientras que con altas temperaturas y relaciones molares, se inhibe, obviamente, la formación de carbono. Con una relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ de 0,5 ocurrirán serias formaciones de carbono a temperaturas por encima de los 1000 K. Con el incremento en la relación molar desde 0,5 hasta 2,0, la T_c disminuye ligeramente.

El incremento de la presión desde 1 a 20 atm, afecta de manera considerable a la formación de carbono. Cuando la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ está por debajo de 2,0, pero en el intervalo de 0,5 y 2,0, T_c , aumenta con el aumento de la presión, por lo que obviamente, un aumento de presión promueve la formación de coque.

4.3.8. Formación de metano y dióxido de carbono

En la Figura 4.13 se muestra la concentración de CH_4 en base seca en función de la temperatura y de la relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ a una presión de 1 atm. La concentración de CH_4 está entre 0,00 y 66,49% en el intervalo de temperaturas de 500 y 1500 K y relación molar entre 0 y 4. A temperaturas por debajo de los 900 K se obtiene una concentración relativamente alta de CH_4 , aumentando las temperaturas o la relación molar, se consigue una disminución en la formación de metano.

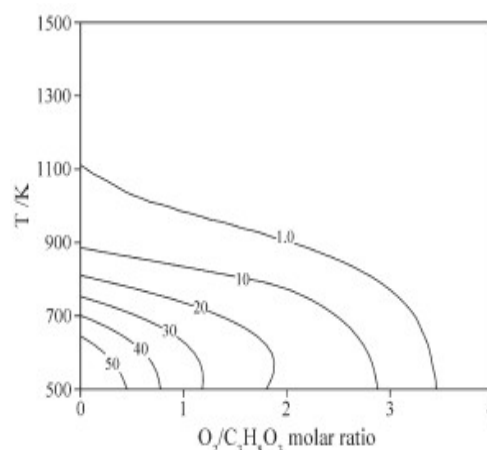


Figura 4.13: Rendimiento de CH_4 en base seca en el equilibrio de la oxidación parcial a 1 atmósfera.

Hay pequeñas cantidades de CO_2 en el proceso de oxidación parcial. Con temperaturas por debajo de los 1000 K se obtienen concentraciones relativamente altas en CO_2 debido a que a bajas temperaturas, predomina la ecuación exotérmica de combustión de la glicerina, dando como producto en cantidad considerable el CO_2 . Para una relación molar $O_2/C_3H_8O_3$ dada de 0,5, el aumento de temperatura conlleva la disminución en la concentración de dióxido de carbono, debido a que se produce la reacción water gas shift en sentido inverso.

4.3.9. Otros productos termodinámicamente posibles

Además de los productos anteriormente mencionados, las concentraciones de C_2H_4 , CH_3CHO , $C_3H_4O_2$, C_3H_4O , $C_3H_6O_2$ y $C_3H_6O_3$ son prácticamente cero, a lo largo de todos los intervalos de temperatura y relaciones molares investigados. Sin embargo, fueron observados experimentalmente al trabajar sobre los catalizadores de Rh-Ce y Pt.

4.3.10. Condiciones óptimas de operación

Las condiciones óptimas, están diseñadas para obtener la máxima producción de hidrógeno con la conversión completa de la glicerina. Las condiciones óptimas están referidas a las relaciones molares, las temperaturas y las presiones. Bajo estas condiciones óptimas, se puede obtener un combustible de gran calidad, con un uso eficiente de la energía y un tamaño de reactor lo más pequeño posible.

Las condiciones óptimas que se presentan en la Tabla 4.2 son 1000-1100 K, 1 atm y una relación molar O₂/C₃H₈O₃ entre 0,4-0,6. Bajo estas condiciones, existe una conversión completa de la glicerina, un rendimiento de hidrógeno entre 78,93-87,31% y un rendimiento de CO entre 75,12-87,97%.

Desde el punto de vista de su aplicabilidad, el proceso de oxidación parcial, puede operar a temperaturas bajas, con un menor gasto energético en el proceso. Sin embargo, trabajar a temperaturas por debajo de los intervalos marcados como óptimos, se comenzará a formar carbono en mayor cantidad pudiendo desactivar el catalizador utilizado en el proceso. Por otra parte, operando a temperaturas superiores a las óptimas, se incrementaría notablemente el gasto energético, restando rentabilidad al proceso. En los intervalos de temperatura óptimos, la reacción se producirá de una forma rápida, mientras que se formaran muy pocas cantidades de metano y carbono.

Tabla 4.2: Condiciones óptimas de operación con sus resultados correspondientes.

Condiciones óptimas	
Temperatura (K)	1000-1100
Presión (atm)	1
Relación molar O ₂ /C ₃ H ₈ O ₃	0,4-0,6
Resultados de la oxidación parcial	
Conversión C ₃ H ₈ O ₃ (%)	100
Rendimiento de H ₂ (%)	78,93-87,31
Concentración H ₂ (%)*	51,27-53,79
Concentración CO (%)*	36,60-40,65
Concentración CH ₄ (%)*	0,14-2,46
* En base seca	

Como el O₂ es también reactivo, la relación molar en la alimentación va a tener una notable importancia. Bajas relaciones molares O₂/C₃H₈O₃ (<0,4) favorecerán la formación de carbono, mientras que si se utilizan relaciones más altas a las óptimas (>0,6), esto llevará consigo una disminución en el rendimiento hacia el hidrógeno y se necesitará un reactor de mayor volumen en el proceso de oxidación parcial.

La presión tiene un efecto negativo sobre el contenido de H₂. La eficiencia máxima en la obtención de hidrógeno está recogida para una presión igual a la atmosférica.

Los gases inertes actúan positivamente en el rendimiento de hidrógeno. Incrementando las concentraciones de gas inerte en la alimentación se puede conseguir un ligero aumento en el rendimiento de hidrógeno. Por supuesto, desde el punto de vista de su aplicación, los gases inertes en gran cantidad se tienen que evitar, ya que se invierte buena parte de la energía necesaria en calentarlos a ellos también hasta las temperaturas requeridas, con lo cual se incrementa el gasto energético del proceso.

Los productos que se obtienen del proceso de oxidación parcial pueden ser directamente aplicados en las pilas de combustible MCFC y SOFC, pero como ya se explicó anteriormente en las de tipo PEFC, AFC y PAFC, se debería eliminar la presencia de CO para su alimentación.

Desde un punto de vista práctica, considerando la durabilidad, actividad y selectividad del catalizador, la operación debería llevarse a más altas temperaturas o mayores relaciones molares $O_2/C_3H_8O_3$. De lo contrario, el catalizador seleccionado, debe de ser capaz de resistir la formación de carbono.

4.3.11. Conclusiones

El gas producto de la oxidación parcial puede servir de alimentación para las pilas de combustible basadas en H_2 . Ya que debido a la completa conversión y a los altos rendimientos obtenidos para el H_2 y el CO, se podrían aplicar directamente en aquellas que permitan la utilización de monóxido de carbono como combustible.

Para los intervalos de temperaturas, presión y relaciones molares estudiados, la parte mayoritaria de los componentes son H_2 y CO coexistiendo en pequeñas cantidades con ellos H_2O , CO_2 , CH_4 y C, quedando otros componentes que termodinámicamente podrían coexistir, prácticamente a cero.

El máximo rendimiento obtenido para el H_2 es a presión atmosférica, siendo negativo el uso de presiones mayores.

Los gases inertes tienen efectos positivos sobre el rendimiento del H_2 , aunque desde el punto de vista de su aplicación, los gases inertes se deben evitar, debido al mayor consumo energético.

La reacción se debe de llevar a cabo en regiones en las que no se produzca una formación de carbono significativa, ya que de lo contrario, habría que buscar un catalizador que no se vea afectado o desactivado por esta causa.

4.4. Reformado autotérmico

Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming

Hao, W., Xiaodong, W., Maoshuai, L., Shengping, W. y Xinbin, M.

A diferencia de otros procesos como puede ser el reformado con vapor de agua, el

reformado autotérmico (ATR) no requiere de una adición externa de calor, ya que se trata de una combinación del reformado con vapor de agua y la oxidación parcial. Por lo tanto, con el correcto ajuste de las condiciones de reacción, este reformado funciona con su propio aporte térmico. Además, la temperatura del reactor puede ser optimizada y la desactivación o sinterización del catalizador se evita con este proceso. Se utilizó presión atmosférica en estos estudios, ya que no se veía favorecido el reformado a altas presiones.

Las reacciones del reformado autotérmico pueden expresarse de la siguiente forma:

La reacción global del reformado de glicerina con vapor de agua:



Oxidación de la glicerina:

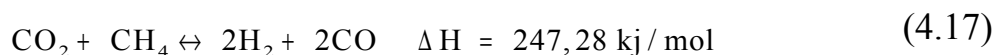


Otras posibles reacciones que se pueden llevar a cabo son:

Metanación:



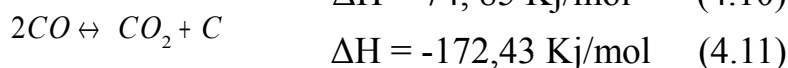
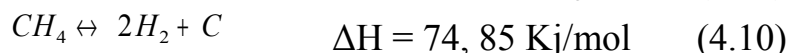
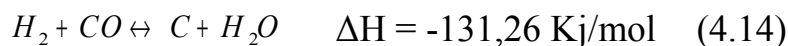
Reformado del metano con CO₂:



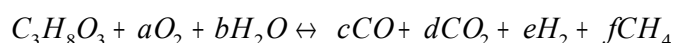
Water Gas Shift:



Formación de carbono:



La reacción global que se produce en el reformado autotérmico se obtiene de una combinación de los procesos de oxidación parcial y reformado con vapor de agua, los coeficientes estequiométricos dependen de la temperatura de reformado:



El estudio se realizó a temperaturas comprendidas entre los 700 y 1000 °C, usando relaciones molares de vapor/glicerina entre 1-12 y de oxígeno/glicerina de 0,0-3,0. La conversión de la glicerina y del O₂ fue siempre del 100%, pudiéndose producir H₂, CH₄, CO, CO₂ y C acompañados de H₂O sin reaccionar.

4.4.1. Producción de Hidrógeno

La Figura 4.14 muestra la cantidad de hidrógeno producido en función de la relación vapor de agua/glicerina (S/G) y de la relación oxígeno/glicerina (O/G) a diferentes temperaturas.

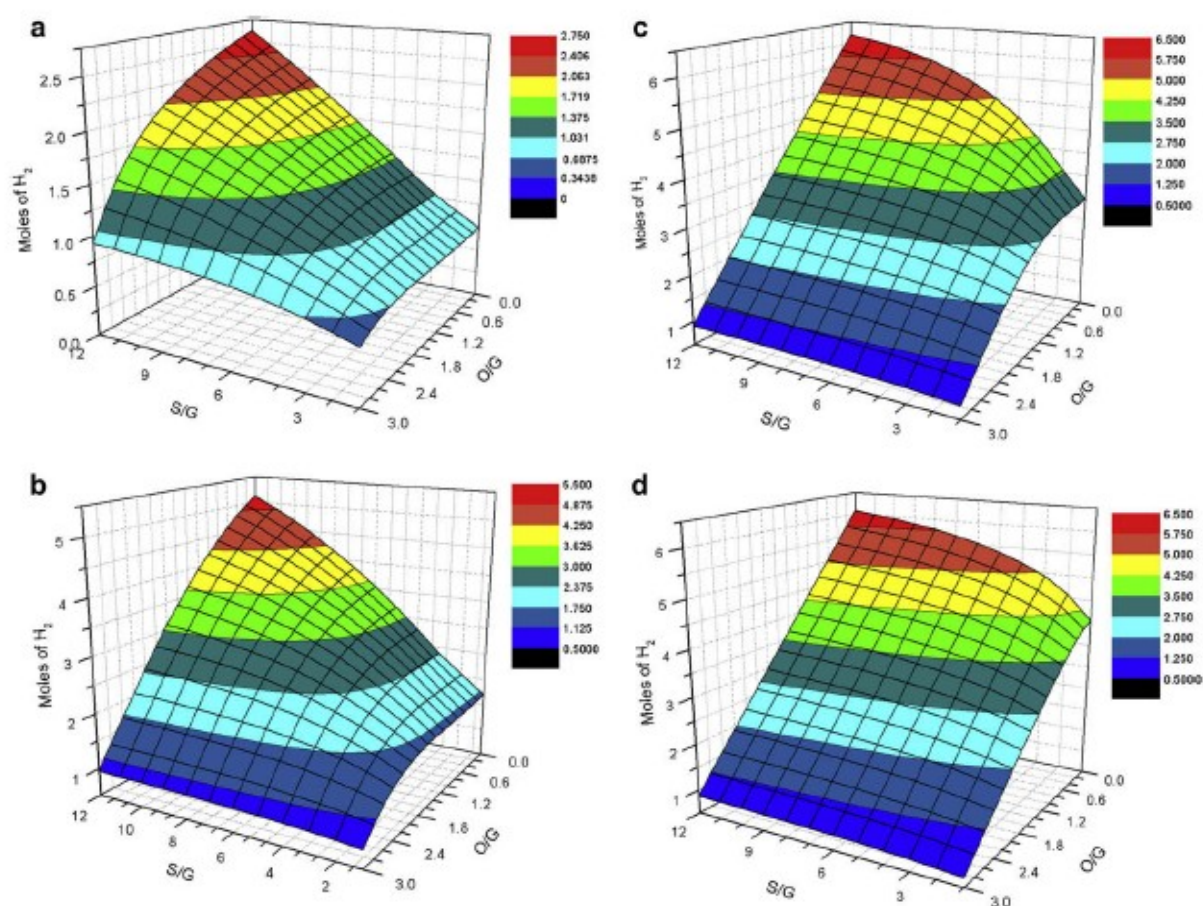


Figura 4.14: Moles de H₂ producidos por mol de glicerina, a presión atmosférica y diferentes temperaturas (a) 700 K, (b) 800 K, (c) 900 K, (d) 1000 K.

Se puede observar que el número de moles de hidrógeno obtenidos aumenta con el incremento de la temperatura. La cantidad de hidrógeno producido es relativamente menor en 700 K a las obtenidas tanto a 900 K como a 1000 K. La relación vapor de agua/glicerina es la que determina la producción de hidrógeno y la tendencia en la formación de coque bajo las condiciones del reformado, valores más altos en esta relación favorecen la producción en H₂. Las mejores condiciones para producir hidrógeno en el reformado con vapor de agua se encuentran para valores S/G entre 9 y 12, lo cual es similar para el reformado autotérmico. La cantidad de oxígeno en la alimentación al reactor es clave, ya que puede cambiar la entalpía de toda la reacción, afectando simultáneamente a la producción de hidrógeno, con altas relaciones O/G, especialmente a altas temperaturas y altas relaciones S/G la capacidad de producción de hidrógeno se ve muy reducida. Para una producción optimizada de hidrógeno mediante reformado autotérmico, se han encontrado que los siguientes parámetros son los más adecuados, temperaturas de 900-1000 K, relaciones S/G entre 9 y 12 y relaciones O/G entre 0,0 y 0,4.

El reformado autotérmico es un método excelente dado que es muy ligeramente exotérmico ($\Delta H \approx 0$) mediante el ajuste de las relaciones en la alimentación, ahorrando el esfuerzo de calentar el reactor.

4.4.2. Producción de monóxido de carbono

La formación de CO tiene que minimizarse, ya que puede dañar el ánodo de membrana de intercambio de protones (PEM) en las pilas de combustible en las que se utilice este hidrógeno como combustible. En la Figura 4.15 se puede observar la cantidad de CO producido por mol de glicerina.

A temperaturas de 700-900 K el máximo CO producido se obtiene para una relación S/G = 1 con una relación O/G entre 0,6 y 1,8, mientras que a 1000 K la producción de CO se maximiza para la misma relación S/G. Comparando las gráficas se puede concluir que a bajas temperaturas se inhibe significativamente la producción de CO. No obstante, ya que las bajas temperaturas reducen la producción de hidrógeno, se prefieren temperaturas moderadamente altas aunque se produzca una pequeña cantidad de CO, por lo tanto, será necesario un proceso de eliminación del CO posterior si se necesitase la aplicación del hidrógeno en una pila de combustible.

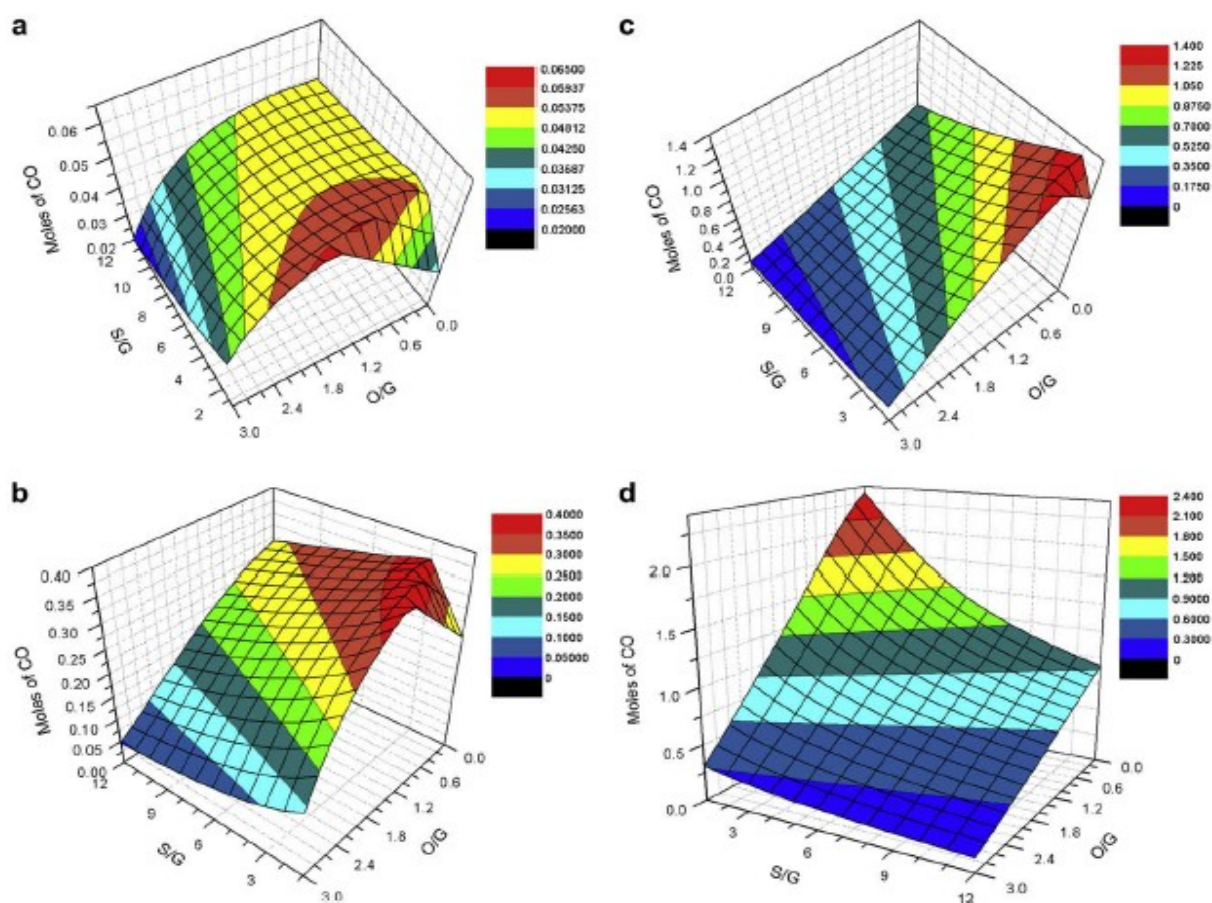


Figura 4.15: Moles de CO producido por mol de glicerina, a presión atmosférica y diferentes temperaturas (a) 700 K, (b) 800 K, (c) 900 K, (d) 1000 K.

4.4.3. Producción de metano

La producción de metano compite directamente con la producción de H_2 , afortunadamente, el número de moles de CH_4 producidos por mol de glicerina, disminuye conforme las temperaturas aumentan. Con lo cual, a las temperaturas en las que la producción de hidrógeno es óptima, la producción de metano se encuentra prácticamente inhibida. Como se puede observar en la Figura 4.16, al aumentar las relaciones S/G y O/G se favorece la eliminación de la producción de metano. Casi no existe producción de CH_4 para S/G = 7, O/G = 2,2 a 900 K y para S/G > 6, O/G > 1,2 a 1000 K.

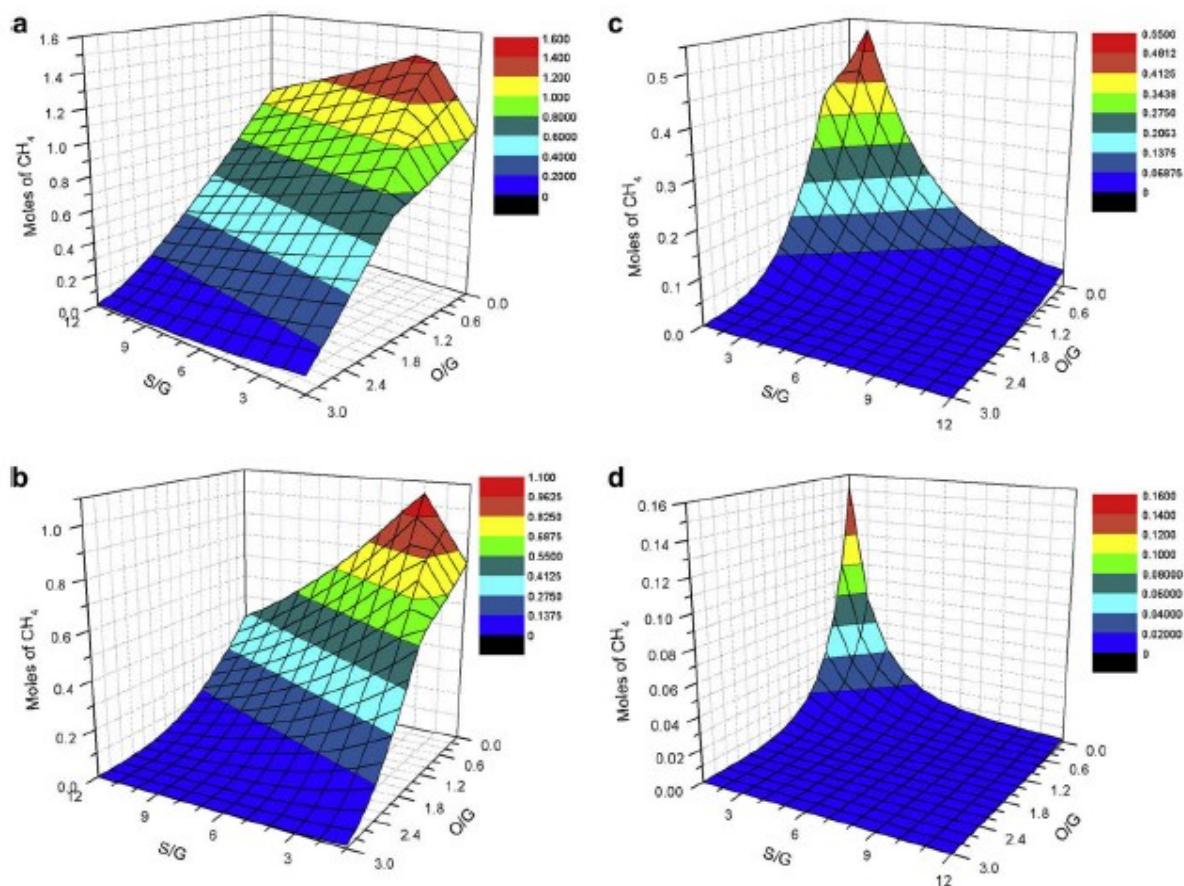
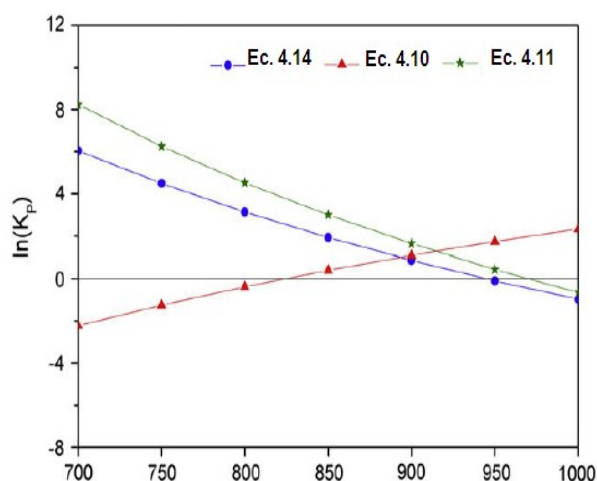
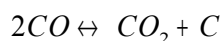


Figura 4.16: Moles de metano producidos por mol de glicerina, a presión atmosférica y diferentes temperaturas: (a) 700 K, (b) 800 K, (c) 900 K, (d) 1000 K.

4.4.4. Depósitos de carbono

Las altas temperaturas asociadas al reformado con vapor de agua para producir hidrógeno, también favorecen la aparición de depósitos de carbono, se trata de un producto indeseable en el proceso de reformado de glicerina ya que su existencia puede desactivar al catalizador, especialmente cuando se utiliza glicerina sin refinar como reactivo. El reformado autotérmico puede reducir el límite de la formación de coque, en el reformado con vapor de agua, la formación de coque se ve también afectada por los parámetros de reacción como se puede observar en la Figura 4.17, debido a sus relativamente bajas constantes de equilibrio.





Esta ecuación es predominante por encima de los 915 K, que es la que se quiere evitar, mientras que la descomposición del metano es predominante por debajo de los 915 K.

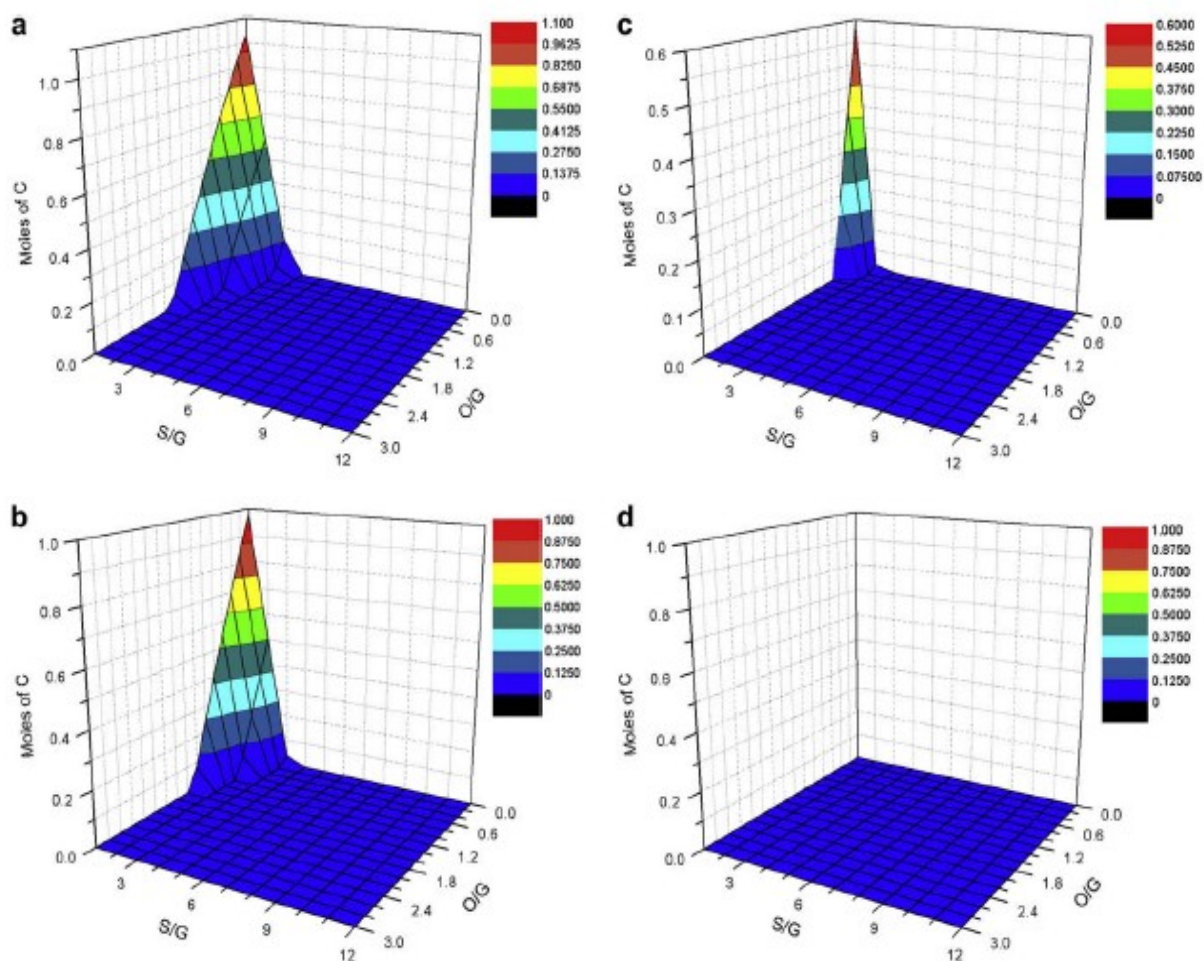


Figura 4.18: Moles de carbono producidos por mol de glicerina, a presión atmosférica y diferentes temperaturas: (a) 700 K, (b) 800 K, (c) 900 K, (d) 1000 K.

La Figura 4.18 muestra el número de moles de carbono producidos por cada mol de glicerina, informándonos sobre los mejores parámetros para inhibir su producción. Altas temperaturas favorecen la inhibición de la deposición carbono, se puede ver que a 1000 K no hay formación de carbono para cualquier relación en la alimentación. Para las diferentes temperaturas estudiadas, pocas cantidades de agua y de oxígeno en la alimentación dan una menor formación de depósitos de coque. Con lo cual la producción de hidrógeno puede ser maximizada a 900 K, mientras que sólo se producirá carbono si la relación $O/G < 0,4$ para $S/G = 1$ y $O/G = 0$ para

una relación $S/G = 2$. Desde un punto de vista termodinámico, la deposición de carbono puede ser completamente eliminada y la influencia de la formación de carbón en la producción de hidrógeno puede ser ignorada en condiciones óptimas.

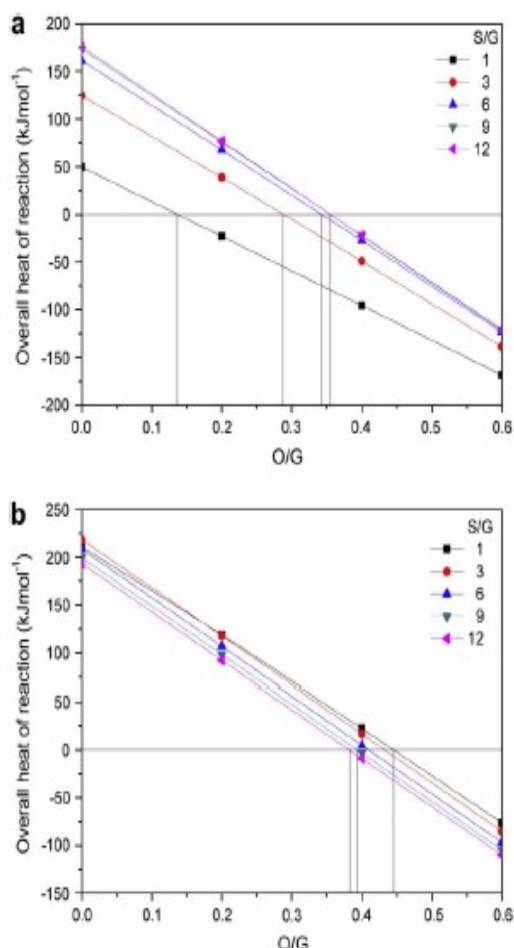


Figura 4.19: Calor global de reacción a presión atmosférica y diferentes temperaturas: (a) 900 K, (b) 1000 K.

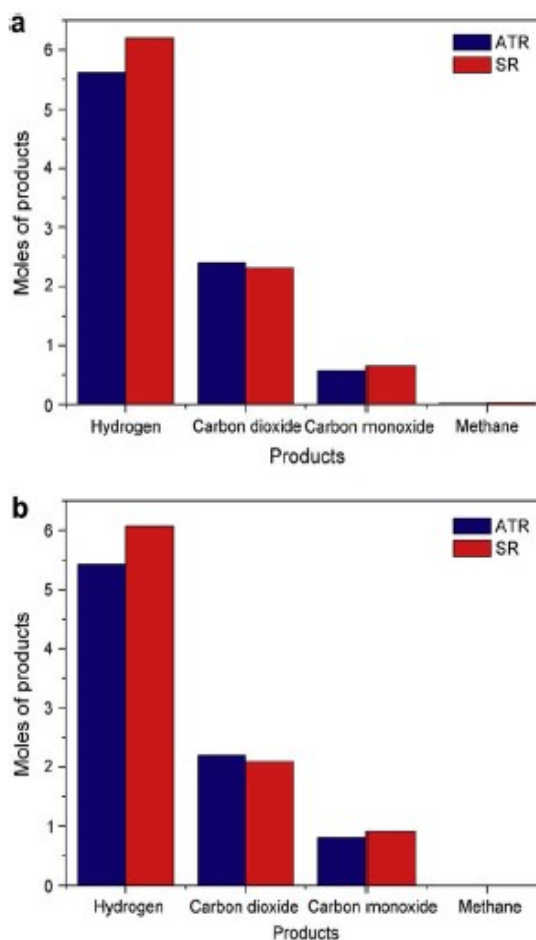


Figura 4.20: Comparación de la distribución de productos entre reformado con vapor (SR) y reformado autotérmico (ATR), con las mismas relaciones vapor de agua/glicerina = 12, a presión atmosférica y diferentes temperaturas: (a) 900 K, (b) 1000 K.

4.4.5. Condiciones termoneutras

Tras lo expuesto anteriormente, temperaturas de 900-1000 K, relaciones S/G entre 9 y 12 y relaciones O/G entre 0,0 y 0,4 pueden ser factibles para la producción de hidrógeno. Como se puede observar en la Figura 4.19, el aumento en la relación O/G puede cambiar la entalpía de la reacción global de exotérmica a endotérmica. A 900 K, con una relación aproximada O/G de 0,36 es factible obtener condiciones termoneutras manteniendo el valor de la relación S/G entre 9 y 12, mientras que a una temperatura de 1000 K la relación O/G ha de estar entre 0,38-0,39. La

distribución de los productos en condiciones termoneutras se muestran en la Figura 4.20. La máxima cantidad de hidrógeno producido en estas condiciones es 5,62 y 5,43 a 900 K y 1000 K respectivamente. Aunque se produce menor cantidad de hidrógeno en el proceso de reformado autotérmico respecto al reformado con vapor de agua, la integración calórica del autotérmico, lo hace más atractivo y competitivo.

4.4.6. Conclusiones

El reformado autotérmico ofrece muchas ventajas desde el punto de vista técnico y económico, minimizando la demanda de calor. Los resultados muestran que altas temperaturas, altas relaciones vapor/glicerina y bajas relaciones oxígeno/glicerina son los más adecuados para este proceso, concretando, se pueden utilizar temperaturas entre 900 y 1000 K, relaciones S/G entre 9 y 12 y relaciones O/G entre 0,0 y 0,4 para una buena producción de hidrógeno. El número máximo de moles que se pueden obtener en condiciones termoneutras es de 5,62 y 5,43 moles de H₂ por cada mol de glicerina. Bajo estas condiciones óptimas, la formación de metano y carbono puede disminuirse a un nivel casi indetectable.

4.5. Producción de hidrógeno por reformado de glicerina en fase acuosa

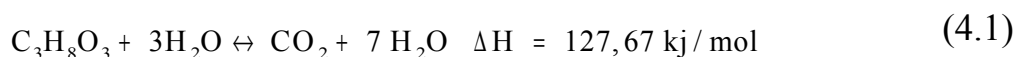
Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst.

Nianjun, L., Xianwen, F., Fahai, C., Tiancun, X. y Edwards, P.

Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol.

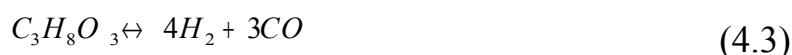
Guodong, W., Yunpeng, X., Huaijun, M., Zhusheng, X. y Zhijian, T.

El proceso de reformado en fase acuosa (APR), es un proceso ahorrador de energía porque la vaporización del agua y los hidrocarburos oxigenados no es necesaria. Además el APR, ocurre a temperaturas bajas, por lo que la reacción water gas shift (WGS) está termodinámicamente favorecida, lo que proporciona bajos niveles de CO.



El reformado en fase acuosa ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones estequiométricas:

Las siguientes reacciones pueden ocurrir durante el proceso:



4.5.1. Reactor para la reacción de reformado acuoso

El reformado en fase acuosa de la glicerina se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo. El montaje experimental consistió en un control del flujo másico del gas y una bomba de alta presión para alimentar la solución líquida de glicerina. El reactor utilizado en los experimentos era tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 17 cm y una longitud de 40 cm, con el catalizador cargado en medio del reactor. La temperatura de reacción fue medida mediante un termopar de tipo K y controlada por un controlador tipo PID. Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases.

Los datos obtenidos fueron procesados de acuerdo con las siguientes definiciones:

Rendimiento a hidrógeno:

$$\text{rendimiento } H_2 = \frac{H_2 \text{ prod. experimentalmente}}{H_2 \text{ calculado}} \times 100\%$$

Selectividad de hidrógeno:

$$\text{selectividad } H_2 = \frac{\text{moléculas de } H_2 \text{ prod experimentalmente}}{\text{átomos de C en los productos gaseosos}} \times \frac{1}{R} \times 100\%$$

donde R es la relación H₂/CO₂ que vale 7/3 para la glicerina

Selectividad de metano:

$$\text{selectividad } CH_4 = \frac{CH_4 \text{ prod. experimentalmente}}{\text{átomos de C en los prod. gaseosos}} \times 100\%$$

Conversión de carbono a gas:

$$\text{Conversión C a gas} = \frac{C \text{ en los productos gaseosos}}{C \text{ alimentado al reactor}} \times 100\%$$

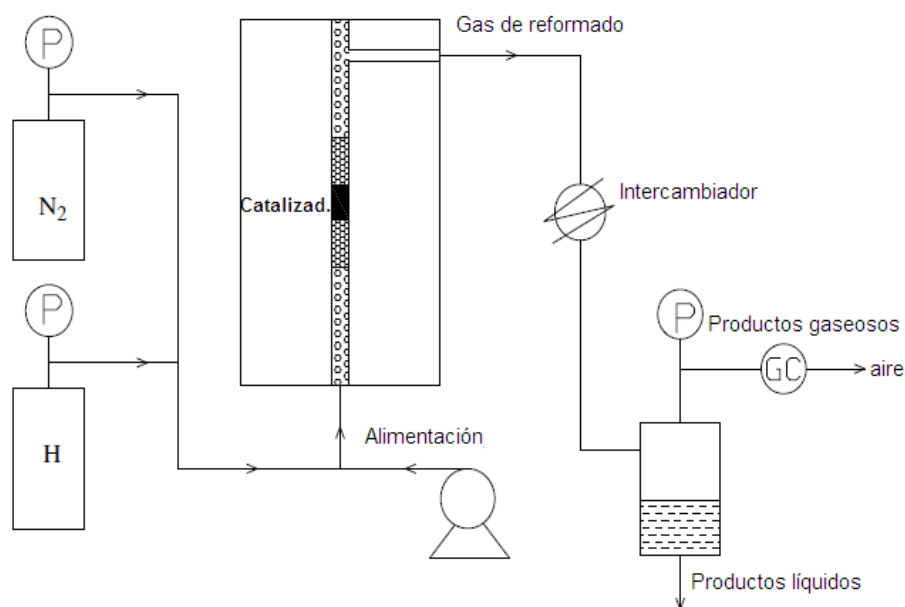


Figura 4.21: Diagrama del reformador en fase acuosa para la disolución de glicerina.

4.5.2. Efecto de la temperatura y presión en la reacción

La generación de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerina es una reacción endotérmica. Cuanto más cercana se sitúe la presión del sistema a la presión del agua saturada, menor cantidad de CO será producido.

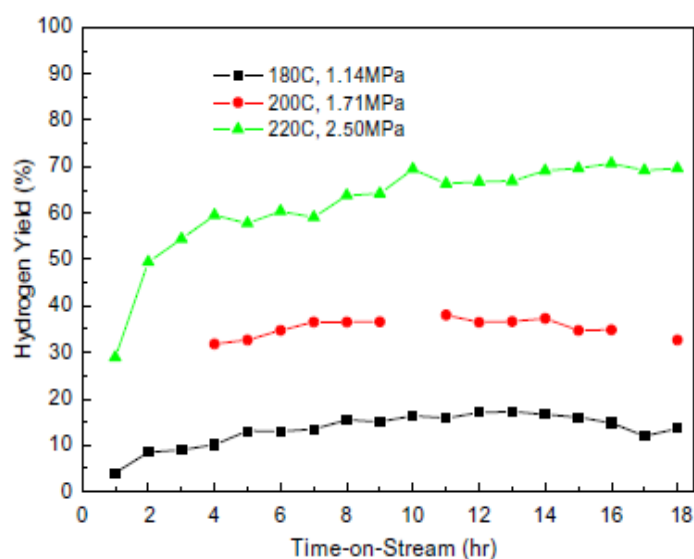


Figura 4.22: Efecto de las condiciones de operación en la actividad del reformado catalítico (Catalizador Pt). Rendimiento de hidrógeno (%) frente a tiempo.

La Figura 4.22, muestra la influencia de los parámetros de operación sobre el rendimiento en la producción de hidrógeno. Como puede observarse, una mayor temperatura de reacción y su correspondiente presión en el sistema facilita el procedimiento para producir un mayor rendimiento de hidrógeno.

4.5.3. Efecto de la concentración en la alimentación

La Figura 4.23 compara el reformado a diferentes concentraciones de glicerina en la solución, con un 5% y un 10% en peso. La concentración más baja de glicerina (5% en peso) puede ser reformada para producir hidrógeno con un rendimiento mayor, mientras que en la solución del 10% solo se genera en torno al 40% de rendimiento para el hidrógeno. Nótese que tanto la selectividad para el hidrógeno en la solución del 10% es cercana al 95% mientras que la selectividad hacia el metano es ligeramente menor que en la solución del 5% en peso, ambos resultados indican que la metanación a mayores concentraciones se reduce.

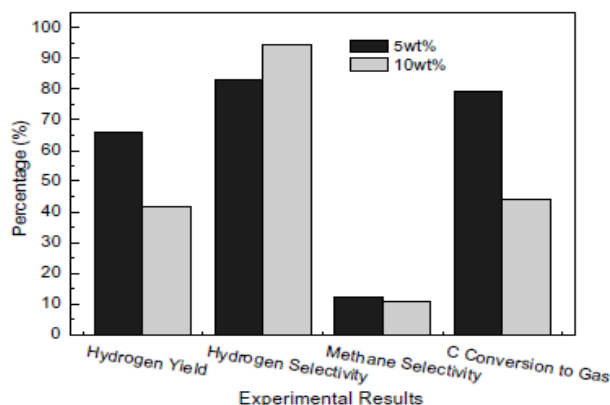


Figura 4.23: Efecto de la concentración de la alimentación en la actividad del reformado catalítico.

4.5.4. Efecto de la velocidad espacial horaria del líquido

El tiempo de contacto de los reactantes sobre el catalizador tiene un impacto muy significativo en el proceso de reformado. En este estudio se compararon diferentes velocidades espaciales 1,56/h y 3,12/h, la Figura 4.24 muestra que menores velocidades espaciales producen una mayor selectividad y rendimiento de hidrógeno en la conversión del carbono a gas. Sin embargo a esta velocidad se obtuvo también una alta selectividad de metano. Por lo tanto la comparativa muestra que un mayor tiempo de contacto facilita la conversión de la glicerina a hidrógeno.

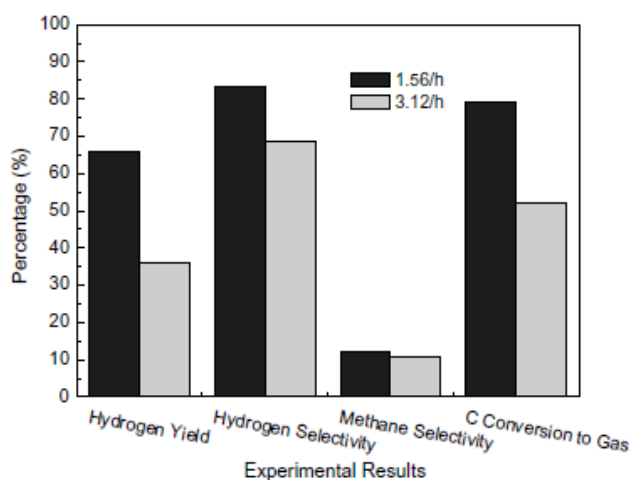


Figura 4.24: Efecto de la velocidad espacial en la actividad del reformado catalítico.

4.5.5. Preparación del catalizador

Los precursores utilizados para la preparación de los catalizadores de Pt, Ni, Co y Cu fueron ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) respectivamente. Como soporte de los catalizadores de Pt se utilizaron Al_2O_3 , carbón activo, SiO_2 , MgO , HUSY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$) y SAPO-11 ($\text{Si}_{0,129}\text{Al}_{0,499}\text{P}_{0,397}\text{O}_2$). Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente, seguido de un secado por aire en un horno a 383 K durante la noche y finalmente calcinados a 723 K durante 3 horas, excepto para los catalizadores de Pt que se calcinaron a 753 K.

4.5.6. Caracterización de los catalizadores

Mediante varios instrumentos y métodos analíticos se midieron los siguientes parámetros en cada uno de los catalizadores: la carga de metal, la superficie específica, el volumen de poros y el diámetro de los poros. Recogiéndose los resultados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Propiedades de los catalizadores de platino y soportados en alúmina.

Catalizador	Carga de metal (% peso)	Superficie específica (m^2/g)		Volumen de poro (cm^3/g)		Diámetro de poro (nm)	
		Nuevo	Utilizado	Nuevo	Utilizado	Nuevo	Utilizado
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	17,38	210,2	28,7	0,318	0,123	3,8	2,4
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	15,38	193,3	182,1	0,380	0,275	3,8	3,4
$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	6,05	208,7	63,6	0,595	0,288	6,6	9,5
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,38	229,0	49,3	0,663	0,425	9,6	32,9
Pt/SiO_2	4,34	105,2	71,6	0,400	0,739	6,6	32,2
Pt/AC	4,23	721,3	920,3	0,098	0,573	3,8	1,9
Pt/MgO	9,84	302,9	56,8	0,732	0,124	5,6	3,8
Pt/HUSY	5,10	436,8	75,9	0,133	0,277	3,8	3,8
$\text{Pt}/\text{SAPO-11}$	5,31	137,1	30,0	0,124	0,138	3,8	3,8

Tabla 4.4: Composición del gas y producción total de hidrógeno mediante APR con glicerina al 10%, a temperatura de 503 K y presión de 3,2 MPa, sobre catalizadores de alúmina.

Catalizador	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Conversión de C a gas (%)	18,9	15,8	21,0	2,0
Productos gaseosos				
H_2 (%mol)	69,7	59,0	40,9	94,5
CO_2 (%mol)	24,4	22,8	53,5	5,5
CO (%mol)	0,05	0,0	0,04	0,02
Alcanos (%mol)	5,8	18,2	5,6	0,0
Velocidad de producción de H_2 ($\mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$)	572,2	167,7	110,2	400,8

4.5.7. Pruebas con los catalizadores

El reformado en fase acuosa se llevó a cabo con soluciones del 10% en peso de glicerina mediante flujo continuo en un reactor catalítico de 3 cm de diámetro y 53 cm de longitud, a 503 K y 3,2 MPa durante 4 horas. El curso de la reacción fue monitorizado mediante un cromatógrafo de gases en línea para analizar los productos gaseosos. Los resultados de la cromatografía se muestran en la Tabla 4.4.

4.5.8. Efecto del metal en el catalizador

En la Tabla 4.4 se puede ver que en los catalizadores soportados sobre alúmina, el rendimiento global de la producción de hidrógeno disminuye en el siguiente orden: Pt > Cu > Ni > Co.

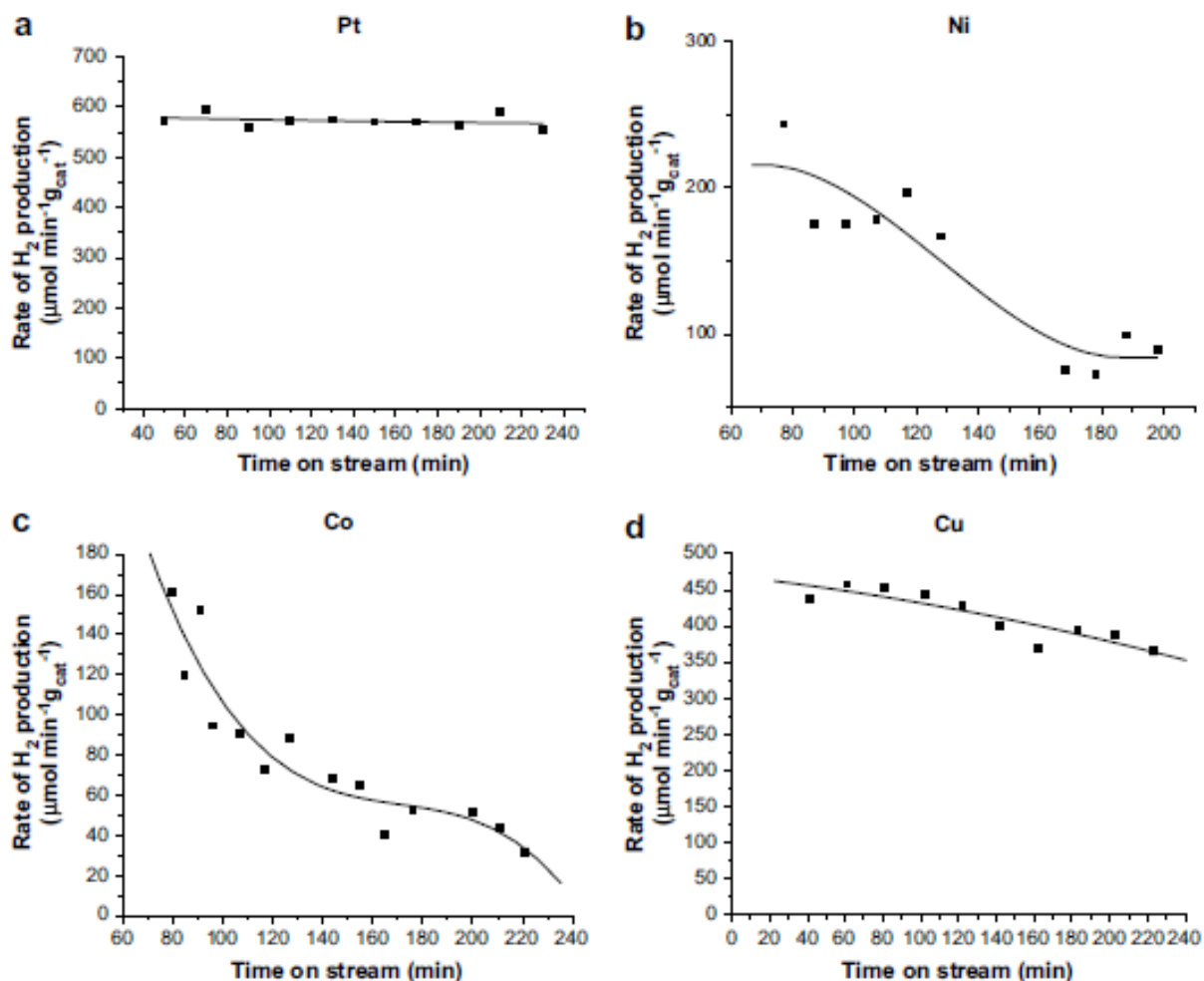


Figura 4.25: Velocidad de producción de hidrógeno sobre los diferentes catalizadores soportados en alúmina, a temperatura de 503 K y presión de 3,2 MPa.

En la Figura 4.25 está representado el rendimiento de la producción de hidrógeno frente al tiempo durante el que está pasando la corriente de reactivos, destaca el catalizador de platino, que no solo da una alta conversión inicial sino que además se mantiene estable con el paso del tiempo. En el lado opuesto están los catalizadores de níquel y cobalto que además de dar una baja actividad inicial, se desactivan rápidamente con el paso del tiempo. El Pt tiene gran actividad para romper los enlaces C-C y para la reacción water gas shift, teniendo baja actividad para la reacción de metanación, lo cual explica su alta actividad para la producción de hidrógeno. El Cu presenta también alta actividad para la reacción WGS pero es mal catalizador en la ruptura de enlaces C-C, también se ha observado actividad para la reacción de metanación.

La desactivación del cobalto y del níquel puede ser debida a la cristalización del soporte del catalizador, a la sinterización de las partículas metálicas de Ni o Co, a la oxidación de los centros metálicos y a la deposición de carbono durante la reacción.

4.5.9. Efecto del soporte

La Tabla 4.5 muestra la distribución de productos gaseosos y la producción de hidrógeno para el catalizador de platino, utilizando cada uno de los soportes disponibles, teniendo soportes básicos (MgO), soportes neutros (Al_2O_3 y SiO_2), carbón activo (AC), soportes ácidos débiles (SAPO-11) y soportes ácidos (HUSY). La actividad global en la producción de hidrógeno aumentó en el siguiente orden para los soportes del Pt: SAPO-11 > AC > HUSY > SiO_2 > MgO > Al_2O_3 .

También se puede observar que la mayor concentración molar de hidrógeno y la menor cantidad molar de alcanos se obtiene en el catalizador de Pt soportado sobre MgO, mientras que altas concentraciones molares de alcanos fueron obtenidas con el soporte ácido HUSY y el neutro Al_2O_3 .

Tabla 4.5: Composición del gas y producción total de hidrógeno mediante APR con glicerina al 10%, a temperatura de 503 K y presión de 3,2 MPa, para catalizadores de Pt..

Catalizador	Pt/ Al_2O_3	Pt/ SiO_2	Pt/AC	Pt/MgO	Pt/HUSY	Pt/SAPO-11
Conversión de C a gas (%)	18,9	10,8	17,2	13,8	22,0	13,3
Productos gaseosos (%mol)						
H ₂	69,8	71,8	69,6	79,9	71,8	72,8
CO ₂	24,5	25,8	27,1	18,2	21,4	24,4
CO	0,05	0,06	0,08	0,10	0,07	0,09
Alcanos	5,8	2,3	3,1	1,9	6,8	2,6
Velocidad de producción de H ₂ ($\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)	572,2	369,4	307,7	431,9	337,0	222,1

* El peso de cada catalizador fue de 1,7 g, 2,5 g, 2,9 g, 2,7 g, 3,2 g y 3,9 g respectivamente

En la Figura 4.26 se presenta la velocidad de producción de hidrógeno respecto al tiempo de reacción, se observa que no todos los catalizadores se comportan de manera estable, siendo Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 , Pt/AC y Pt/HUSY los más estables,

mientras que los que mostraron una notable desactivación fueron Pt/MgO y Pt/SAPO-11.

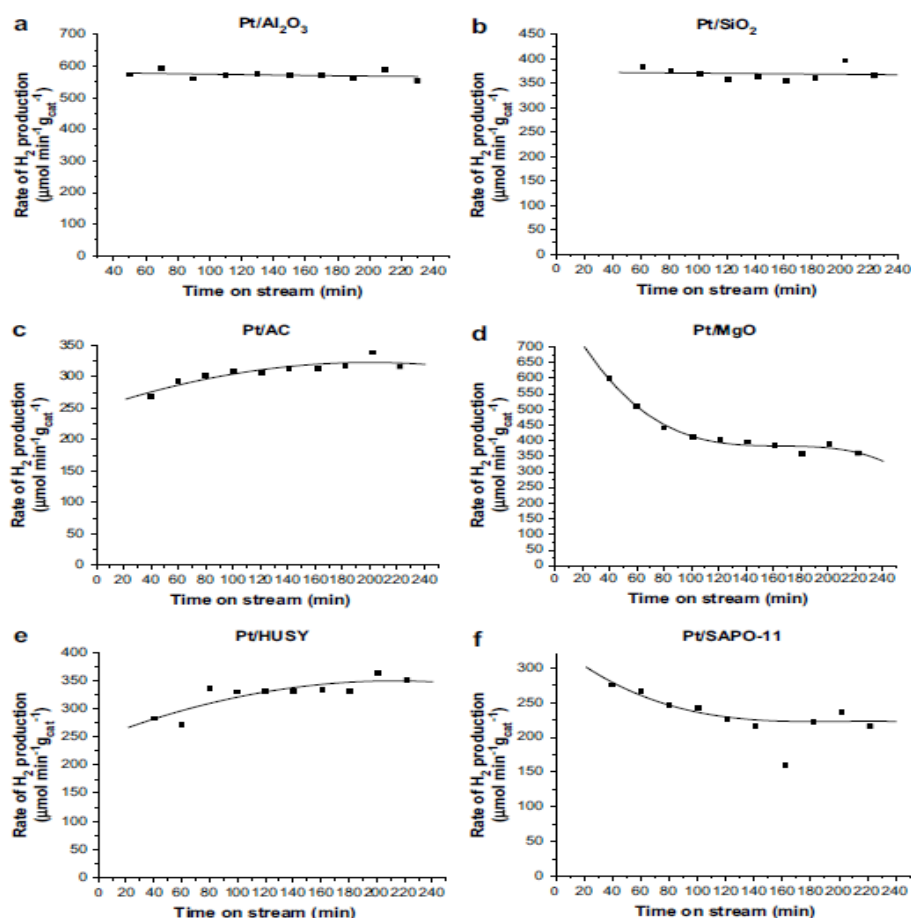


Figura 4.26: Velocidad de producción de hidrógeno sobre los diferentes catalizadores de platino, a temperatura de 503 K y presión de 3,2 MPa.

En la Tabla 4.3 se observa que el área superficial disminuye tras la reacción para todos los catalizadores de platino soportados excepto para el de carbón activo. La sinterización de las partículas de Pt sucede en todos los catalizadores soportados que contienen Pt, en las condiciones dadas de reacción. Sin embargo, no hay una desactivación remarcable en los catalizadores de Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/AC y Pt/HUSY. La cristalización del soporte de alumina, aumenta durante la reacción, siendo similar tanto con el catalizador de Co como con el de Ni.

4.5.10. Efectos de las condiciones de operación

Los resultados experimentales indican que el catalizador que mayor actividad presenta para el reformado de glicerina es el de Pt/Al₂O₃. Además de unas condiciones en torno a 230 °C y 3,20 MPa son las más adecuadas para el proceso en fase acuosa. Una menor temperatura de reacción podría disminuir la conversión de la glicerina y una temperatura más elevada podría dar lugar a un mayor número de

reacciones laterales. En la investigación de la velocidad espacial del líquido de alimentación, se obtiene que no afecta en la desactivación del catalizador de forma importante, pero una velocidad menor puede facilitar la conversión de la glicerina en hidrógeno, quedando la relación de reformado de hidrógeno a dióxido de carbono cercana al valor teórico de 2,33.

4.5.11. Caminos en el reformado

Termodinamicamente, la conversión de la glicerina en presencia de agua líquida para producir hidrógeno y dióxido de carbono es altamente favorable a temperaturas relativamente bajas ($\sim 227^\circ\text{C}$).

El objetivo del reformado en fase acuosa es producir hidrógeno. Sin embargo, la selectividad a hidrógeno sigue siendo exigente debido a las reacciones paralelas en el líquido y en el gas. Además de formarse productos gaseosos a parte del hidrógeno como el CO y CO_2 , se pueden producir reacciones de metanación para dar lugar a gas metano, la cual es favorable a bajas temperatura. Por otra parte puede aparecer la formación de productos en la fase líquida, produciéndose reacciones de deshidratación además de hidrogenación/deshidrogenación para dar productos como metanol, etanol, acetona, ácido acético, propanal, propilen glicol y diglicerol.

Por lo tanto, la competición en el proceso de reformado para producir H_2/CO_2 y las reacciones laterales que dan lugar a productos en la fase líquida, tienen lugar dentro del sistema. Obviamente estas reacciones laterales disminuyen la producción de hidrógeno, por lo que es importante controlar las variables de la reacción para obtener un máximo de producción de hidrógeno.

4.5.12. Conclusiones

La actividad y estabilidad para la producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de glicerina y la composición de los gases de producto fueron significativamente afectados por la naturaleza de la composición del metal, acidez y basicidad y la estabilidad hidrotérmica del soporte del catalizador. Los catalizadores de Pt, mostraron mayor actividad y estabilidad que los de Ni y Co, los cuales dieron bajas relaciones globales de producción de hidrógeno debido a su desactivación, que puede ser achacable a la cristalización del soporte, la sinterización de las partículas, la oxidación de los centros metálicos y a la deposición de carbono. Los catalizadores de Cu mostraron la mayor concentración molar de hidrógeno entre los cuatro soportados por alumina, debido a que domina la reacción de deshidrogenación en lugar de la de reformado. Todos los catalizadores de Pt presentaron sinterización durante la reacción. También se encontraron trazas de carbono depositado sobre los catalizadores de Pt, sin embargo no se apreció desactivación sobre Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 , Pt/AC y Pt/HUSY. Además los catalizadores de Pt sobre soporte básico dieron altas concentraciones molares de hidrógeno, mientras que los soportes ácidos daban una

mayor formación de alcanos. Los catalizadores de Pt sobre soporte de alúmina fueron los que mostraron mejor comportamiento para generar hidrógeno en el reformado de fase acuosa.

4.6. Producción de H₂ con glicerina en agua supercrítica:

Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst
Byrd, A., Pant, K. y Gupta, R.

El reformado en agua supercrítica de materiales hidrocarburos y biomasa están siendo estudiados con mayor atención en la actualidad. Kersten y su grupo de investigación, han divulgado los resultados de la gasificación para la glicerina en reactores catalíticos y no catalíticos con agua supercrítica y encontraron que sin la adición de catalizador, sólo en concentraciones muy diluidas la alimentación de biomasa se podía completar la gasificación. El agua supercrítica tiene propiedades completamente diferentes que las del agua en estado líquido o vapor. La constante dieléctrica es mucho menor, teniendo un número de enlaces por puentes de hidrógeno mucho menor, además de ser más débiles estas uniones. Por lo tanto el agua en estado supercrítico tiene una alta miscibilidad en gases y disolventes orgánicos. Su densidad es mayor que la del vapor dando un rendimiento mayor, y su mayor conductividad térmica y calor específico, son muy útiles en las reacciones de reformado endotérmicas. La formación de carbono y alquitrán también se ve minimizada, ya que la solubilidad de los hidrocarburos en el agua supercrítica es muy elevada. Una utilidad de gran importancia, es que el hidrógeno producido mediante este proceso, al acontecer a altas presiones, puede ser almacenado directamente, ahorrándose los gastos de compresión asociados a su posterior almacenamiento.

Este reformado de glicerina para la producción de hidrógeno se puede resumir mediante las siguientes reacciones:

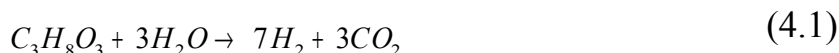
- Primero, el reformado con vapor de la glicerina:



- Seguido de la reacción water gas shift:



- La reacción global deseada queda de la siguiente forma:



- Cierta cantidad de hidrógeno se pierde debido a las reacciones de metanación:



Como resultado, la corriente de productos es una mezcla de estos gases. Más adelante, el rendimiento de hidrógeno dependerá de diferentes variables como pueden ser la presión, temperatura y la relación de alimentación agua/glicerina en el sistema.

La mayor parte de los estudios han sido realizados en proceso discontinuo, en los que la biomasa (glicerina)/agua/catalizador son cargados en un pequeño reactor tubular de acero y es introducido en un horno. Tras la reacción, la mezcla es enfriada y analizada. El tiempo de reacción puede variar de minutos a horas. En el estudio de reformado de la glucosa, se ha observado que altos tiempos de reacción hacen que se produzca la reacción de metanación. Para limitar la formación de metano, el tiempo de reacción se tiene que limitar a unos segundos. El propósito de este estudio es examinar la producción de hidrógeno a partir de glicerina en agua supercrítica, en un reactor continuo con un cortos tiempos de reacción (en el orden de segundos). Como catalizador se utilizará Ru/Al₂O₃.

4.6.1. *Materiales*

Glicerina de una pureza del 99,5% y agua desionizada.

Catalizador de Ru/Al₂O₃ del 5% en peso, de area superficial de 100 m²/g con estructura cristalina, volumen específico de poro de 0,30 mL/g, densidad 0,95 g/cm³.

4.6.2. *Procedimiento experimental*

El diagrama esquemático de la instalación experimental se muestra en la Figura 4.27.

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de 0,5 m de largo y con un diámetro interno de 0,12 pulgadas, este reactor fue colocado dentro de un horno a temperatura controlada, cubierto para evitar las pérdidas de calor y asegurar la uniformidad de la temperatura. El reactor se rellenó con 2 g del catalizador. Los detalles de las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4.6.

Una disolución compuesta por la mezcla agua/glicerina fue bombeada desde un depósito para alimentar al reactor. Debido a la naturaleza higroscópica de la glicerina, partes de glicerina pura fueron diluidas con agua hasta un 66,7% en peso y se mantuvieron cubiertas para evitar la absorción de humedad desde la atmósfera. La disolución de glicerina fue después mezclada con una corriente de agua supercrítica

y calentada hasta la temperatura de reacción. La temperatura a la salida del reactor fue medida por un termopar de tipo K, la mezcla de gases a la salida fue enfriada con la ayuda de un intercambiador de calor. Con un regulador de presión, se devolvió la presión a la atmosférica. La mezcla gas-líquido fue separada en un embudo separador de fases, previsto de una válvula para el escape de gases. Mediante un cromatógrafo de gases se midió la composición de estos, el cromatógrafo estaba equipado con un detector de la conductividad térmica y con una columna de separación usando nitrógeno como gas portador. Para asegurar la precisión todas las mediciones se realizaron por triplicado y comprobadas posteriormente mediante un balance global de carbono al sistema.

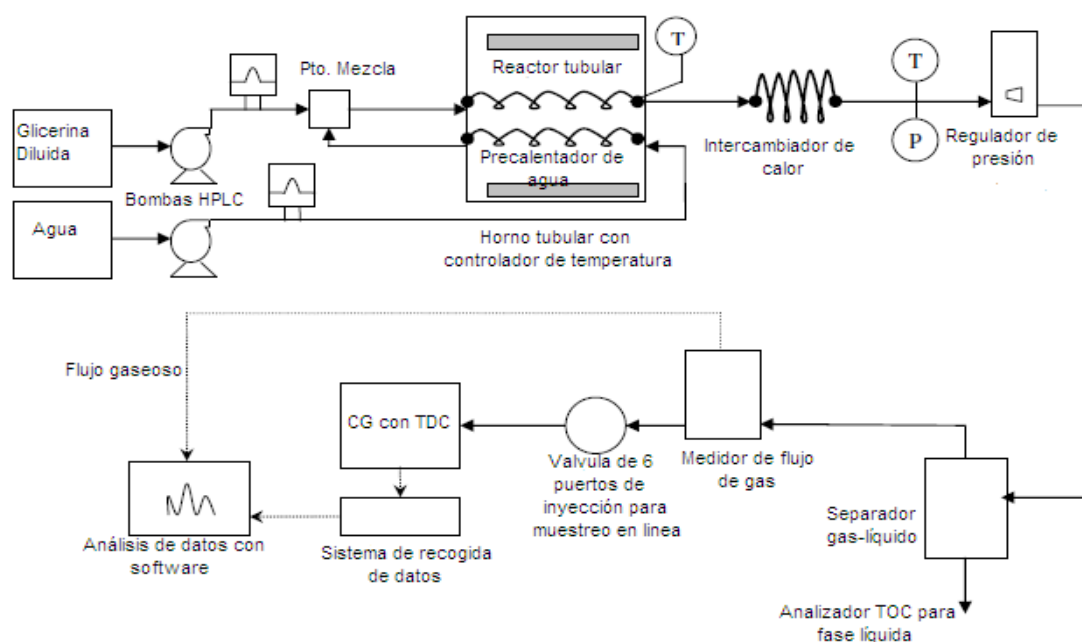


Figura 4.27: Representación esquemática del reformador SCW

La producción de hidrógeno y de otros compuestos a diferentes temperaturas, relaciones de alimentación agua/glicerina y tiempos de residencia han sido analizados. El reformado en agua supercrítica de glicerina produce una corriente rica en H₂ y CO₂ con pequeñas cantidades de CH₄ y CO. En los intervalos analizados, la conversión de la glicerina siempre fue mayor del 99%, con lo que puede considerarse completa. Estudios previos han mostrado que el cambio de presión tiene efectos menores en las regiones supercríticas, con lo cual solo ha sido estudiada una presión.

Tabla 4.6: Detalle de las mediciones experimentales.

Temperatura del reactor (°C)	Presión del reactor (bar)	Conc. Alimentación (%p)	Tiempo de residencia (s)	W/F _{A0} (g cat/ μ mol glicerina)	Composición gas producido (%mol)				Rdto. H ₂ (mol gas/mol glic)
					H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
800	241	5	4	0,353	45,3	0,0	19,5	35,2	2,0
800	241	5	2	0,221	49,4	0,0	15,9	34,7	2,8
800	241	5	1	0,137	70,0	1,1	3,7	25,2	6,5
800	241	15	1	0,050	57,9	0,6	10,7	30,9	4,1
800	241	20	1	0,035	53,5	2,2	11,5	32,9	3,9
800	241	30	1	0,023	47,2	3,2	15,6	34,0	2,9
800	241	35	1	0,022	46,5	3,8	16,8	32,9	2,6
800	241	40	1	0,019	42,2	4,3	18,9	34,5	2,2
750	241	2,5	1	0,243	66,9	0,1	3,9	29,1	5,8
750	241	5	1	0,137	66,2	1,2	3,6	29,0	6,1
750	241	15	1	0,045	56,9	2,0	9,6	31,5	4,4
750	241	30	1	0,023	46,5	3,4	15,8	34,4	2,6
700	241	5	1	0,134	63,5	0,7	6,7	29,1	5,1

* Incertidumbre ± 3 °C

4.6.3. Efecto del tiempo de residencia

El tiempo de residencia en el lecho del catalizador fue controlado mediante la corriente de entrada de los reactivos. Los rendimientos de los productos gaseosos se muestran en función del tiempo de residencia en la Figura 4.28. Los tiempos de residencia en 1, 2 y 4 s corresponden a los valores de 0,136, 0,221 y 0,353 g cat-s/ μ mol glicerina, respectivamente. El tiempo de residencia más corto da un alto rendimiento de hidrógeno, sin embargo para mayores tiempos de residencia, el rendimiento de hidrógeno cae ligeramente, dando mayores rendimientos de CO₂. Considerando las ecuaciones de metanación, el proceso de metanación del dióxido de carbono va tomando importancia con el aumento del tiempo de residencia. Viendo esto, es deseable tener tiempos de residencia más cortos para la obtención de mayores rendimientos en la obtención de hidrógeno.

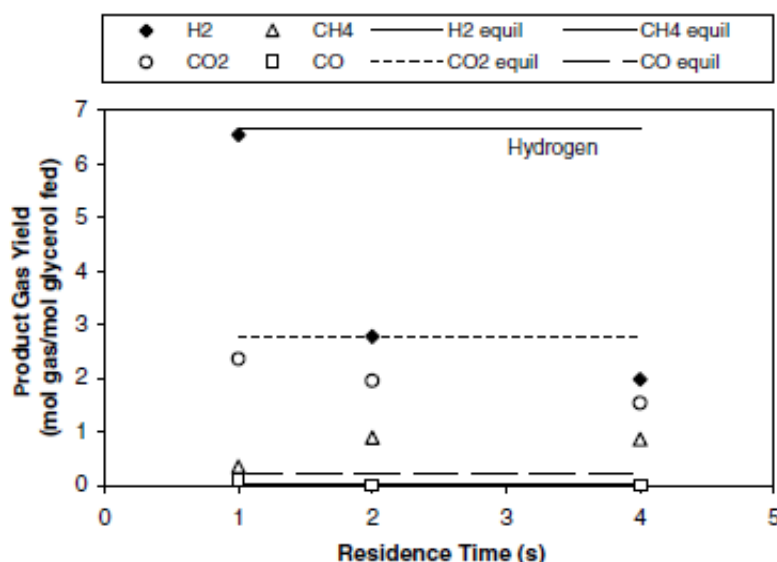


Figura 4.28: Efecto del tiempo de residencia en el rendimiento de los productos gaseosos. T: 800 °C, P: 241 bar, conc. alimentación 5% en peso de glicerina, catalizador Ru/Al₂O₃.

4.6.4. Efecto de la temperatura

El estudio de la temperatura se llevo a cabo modificando la temperatura del horno entre los 700 y los 800 °C. El rendimiento de hidrógeno aumenta con la temperatura, como muestra la Figura 4.29. También se puede observar que el rendimiento hacia metano es ligeramente mayor a 700 °C. La misma tendencia se presenta a bajas temperaturas. Operando a 700 °C continuamente, si se utiliza una concentración de glicerina superior al 5% en peso, el reactor se ve afectado por deposiciones y obstrucciones, por lo cual el problema se soluciona trabajando a 800 °C. A bajas temperaturas, la reacción de formación de coque predomina sobre la de reformado y gasificación de carbono. A temperaturas inferiores a 800 °C, el rendimiento experimental hacia hidrógeno es menor que el predicho termodinámicamente, pero está acompañado por un rendimiento mayor de metano.

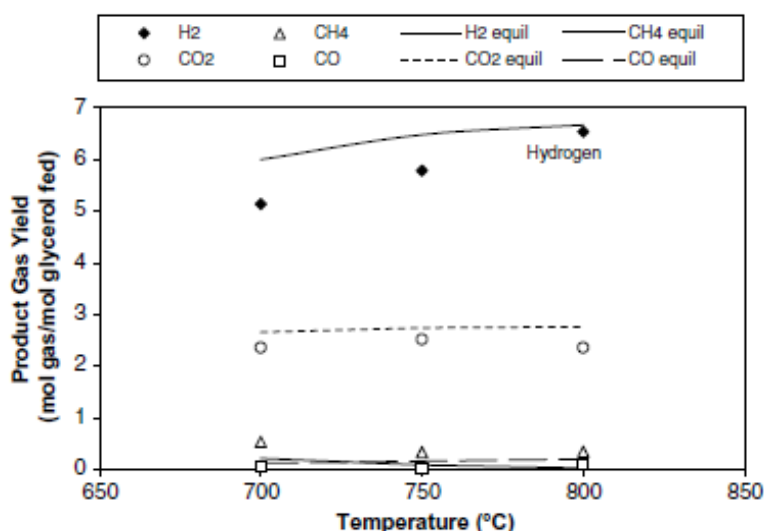


Figura 4.29: Efecto de la temperatura en el rendimiento de los productos gaseosos. 1 s de tiempo de residencia, P: 241 bar; conc. alimentación 5% en peso de glicerina, catalizador Ru/Al₂O₃.

4.6.5. Efecto de la concentración de glicerina en la alimentación

La concentración en la alimentación es un factor importante en cuanto a la consideración económica. No es deseable calentar y bombear más agua hacia el sistema que la necesaria. Para estudiar el efecto de la concentración, se varió la concentración de la glicerina desde el 5 al 40% en peso. La Figura 4.30 muestra que el aumento en la concentración de la alimentación va unido con una disminución en el rendimiento de hidrógeno y acompañado de un aumento en el rendimiento de metano. Esto puede explicarse considerando que hay menores cantidades de agua al aumentar las concentraciones en la alimentación, por lo que a relaciones vapor de agua/carbono bajas, es más fácil que el CO reaccione con el hidrógeno para producir

metano, consumiéndose parte del H_2 producido. El balance de carbono muestra la completa conversión de la glicerina a productos gaseosos para las concentraciones más altas probadas. Para mayores concentraciones, los rendimientos experimentales de monóxido de carbono son menores que los predichos en el equilibrio.

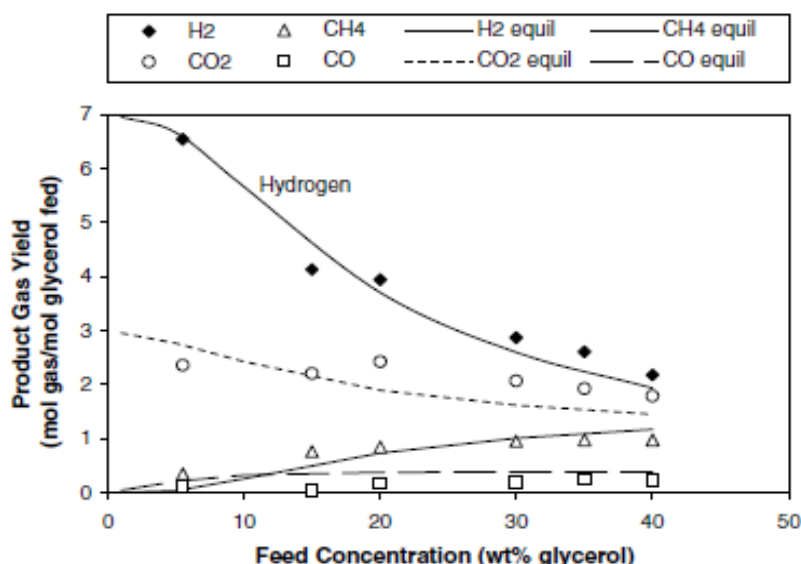


Figura 4.30: Efecto de la concentración de glicerina en la alimentación en el rendimiento de los productos gaseosos. T : 800 °C, 1 s de tiempo de residencia, P : 241 bar, catalizador Ru/Al_2O_3 .

4.6.6. Conclusiones

El reformado de la glicerina en agua en estado supercrítico sobre catalizador de Ru/Al_2O_3 es un medio efectivo de producir hidrógeno a alta presión a partir de recursos de glicerina proveniente de la biomasa o la producción de biodiésel. Aunque se alcanzaron rendimientos muy próximos a los teóricos con glicerina diluida a 800 °C, también se puede gasificar completamente concentraciones de hasta el 40% en peso de glicerina, pero con un incremento en la producción de metano. El rendimiento de hidrógeno se encontró que aumentaba con el incremento de la temperatura. La producción de metano se puede reducir trabajando con tiempos de residencia más pequeños.

5. Valorización de la glicerina por rutas biotecnológicas

5.1. Introducción

Diversas estrategias basadas en transformaciones químicas y biológicas se están investigando para convertir la glicerina procedente del biodiésel en productos de mayor valor, entre los cuales se destaca:

- La conversión de la glicerina en propilenglicol y acetona, a través de procesos termoquímicos.
- La eterificación de la glicerina con cualquier alcohol o alcano y la producción de componentes que contienen oxígeno, que pueden ser aptos para ser usados como combustible o disolventes.
- La conversión microbiológica de la glicerina para dar 1,3 propanediol, que puede ser utilizado como ingrediente básico en la obtención de poliésteres.
- Otros productos como el butanol, ácido propiónico, etanol y formato, dihidroxiacetona, polihidroxialcanoatos o hidrógeno y etanol pueden ser también obtenidos usando la glicerina como fuente de carbono.

Además de las posibles transformaciones mediante rutas termoquímicas de la glicerina para la obtención de hidrógeno y otros gases combustibles o con mayor eficiencia energética que la propia glicerina como subproducto de la fabricación del biodiésel, existen una serie de rutas biotecnológicas en las que no es necesario el uso de reacciones químicas en un reactor, sino que sirviéndose del uso de diferentes

bacterias y microorganismos puede producirse un gas de síntesis a partir de procesos de digestión anaeróbica y fermentación.

Con la necesidad de dar salida a la glicerina sin refinar obtenida en la manufacturación del biodiésel, se está investigando mucho en esta área. Un largo espectro de productos potencialmente utilizables se puede conseguir mediante oxidación catalítica o biológica. También hay estudios en los que se puede utilizar esta glicerina para alimentar cerdos. En general, dependiendo de los organismos y las rutas utilizadas, un amplio espectro de diferentes productos pueden ser generados durante las fermentaciones anaeróbicas microbiológicas. Sin embargo, la composición y distribución de los productos están sujetos a ciertas limitaciones metabólicas. Una consideración de rutas metabólicas conocidas muestra que una variedad de productos pueden fabricarse a partir de la glicerina, incluyendo: succinato, propionato, formato, 1,3 propanediol (1,3 PDO), butanol, etanol e hidrógeno.

Sin embargo, el mercado potencial, especialmente succinato, propionato y formato, es demasiado pequeño para absorber las producciones a partir de la fermentación de la glicerina. Además, son pocos los organismos conocidos actualmente capaces de realizar la fermentación anaeróbica de la glicerina, siendo la mayoría empleados para dar 1,3 PDO. Por lo tanto, han sido muchos los estudios que se han centrado en la producción de este producto, utilizado como monómero en la síntesis de un nuevo tipo de poliéster, el PTT (Politrimetilen tereftalato). Sin embargo, la producción de 1,3 PDO no es una buena opción. La producción de biodiésel mundial predicha para 2010 es de 12 billones de litros. La conversión de la glicerina generada a partir de estas cantidades, daría un rendimiento de 1 billón de kilogramos. Por lo tanto, los únicos posibles productos viables a partir de la glicerina son aquellos que tengan una demanda inagotable, los combustibles. Producir etanol a partir de la glicerina sería una solución. La obtención de un mol de etanol por cada mol de glicerina es teóricamente posible. Sin embargo, hay muy pocos estudios previos sobre la producción de etanol a partir de una fracción de glicerina sin refinar.

Otro biocombustible de interés potencial es el hidrógeno. El proceso de obtención en una fermentación anaeróbica normal, la glicerina es metabolizada a piruvato. El piruvato puede ser catabolizado por dos sistemas enzimáticos distintos. Sin embargo, en ambos casos, solo se puede obtener una molécula de H_2 por cada molécula de glicerina. De echo, la producción de hidrógeno a partir de la glicerina a sido previamente estudiada con rendimientos de entre 0,53 mol/mol y 0,77 mol/mol. Este es el típico problema encontrado en la producción de biohidrógeno a través de la fermentación; muchas fermentaciones anaeróbicas microbianas son capaces de prucir hidrógeno a partir de una variedad de sustratos. Sin embargo, ninguno puede catalizar la completa extracción de todo el hidrógeno potencialmente presente en el sustrato.

Un proceso que podría convertir completamente la glicerina en hidrógeno tendría numerosas y obvias ventajas. En todas las otras transformaciones microbiológicas, la glicerina se convierte en un producto soluble acuoso; etanol, succinato, propionato, formato, 1,3 PDO, butanol, que deben ser extraídos mediante un proceso con uso de energía, como la destilación. La dilución puede ser requerida para vencer la toxicidad o efectos inhibitorios debido a componentes contaminantes en la fracción de glicerina sin destilar.

5.2. Nuevas rutas biotecnológicas para la valorización de la glicerina

Glycerol valorization: New biotechnological routes.

Fonseca, P., Felix, T., Cardoso, G. y Zarur, M.A.

Normalmente la glicerina procedente de la elaboración del biodiésel tiene una pureza que oscila entre el 55-90%, siendo el resto de su composición formada por triglicéridos sin convertir, metanol sin convertir, partes de biodiésel, jabón y contaminantes, lo cual la hace de poca calidad para su uso farmacéutico o químico, siendo su coste de purificación bastante elevado. Algunas aplicaciones microbiológicas de la glicerina sea pura o sin refinar se centran en la obtención de productos que pueden ser comercialmente importantes, como biosurfactantes y ácidos orgánicos, reduciendo los costes de producción del biodiésel.

5.2.1. Microorganismos que utilizan la glicerina

Son muchos los microorganismos capaces de metabolizar la glicerina. Por lo tanto, el metabolismo fermentativo de la glicerina ha sido estudiado en gran detalle con diversidad de bacterias, como pueden ser *Citrobacter*, *Klebsiella*, *Enterobacter* y *Clostridium*. La asimilación de la glicerina en estos microorganismos, está estrictamente unida a su capacidad de sintetizar 1,3-propanediol (1,3-PDO). Sin embargo, varios estudios han divulgado el metabolismo fermentativo de la glicerina en ausencia de la síntesis de 1,3-PDO.

Citrobacter, *Klebsiella*, *Enterobacter* y *Clostridium*

El 1,3-PDO exhibe un amplio número de potenciales aplicaciones. Cuando es usado como monómero para la síntesis de varios poliésteres (PPT, polipropileno tereftalato), se obtienen mejores propiedades químicas y mecánicas comparadas con poliésteres convencionales (PET, polietilen tereftalato). El 1,3-PDO también puede ser utilizado como cadena extensora para la síntesis de poliuretano, lubricante, disolvente y precursor en la industria química y farmacéutica. La biodegradabilidad de los plásticos que contienen 1,3-PDO es mayor comparada con aquellos compuestos solo por polímeros sintéticos.

Los géneros *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Citrobacter* y *Clostridium* pertenecientes a la

familia de las enterobacterias (Enterobacteriaceae) son capaces de fermentar la glicerina produciendo 1,3-PDO como producto mayoritario. (Barbirato y cols. 1998) observaron un rendimiento en la conversión entre 0,51 y 0,65 mol/mol cuando 20 g/l de glicerina era inicialmente añadida al cultivo y entre 0,54 y 0,64 mol/mol en presencia de 70 g/l.

Las fermentaciones de la glicerina mediante las enterobacterias da como resultado la acumulación de dos productos principales, 1,3-PDO y acetato, mientras que los subproductos, como pueden ser el lactato, formato, succinato y etanol, son producidos dependiendo de las condiciones del cultivo fermentativo. La fermentación de la glicerina mediante la *Clostridium* da 1,3-PDO como componente mayoritario, dos ácidos (butírico y acético) como subproductos y productos gaseosos, CO₂ y H₂. (Barbirato et cols. 1998) también observó que teniendo en cuenta los ácidos sintetizados acético, butírico, succínico, fórmico y láctico durante una fermentación de glicerina con 70 g/l, la producción de ácido representaba entre el 0,36 y 0,42 mol/mol de glicerina consumida por las enterobacterias, mientras que con la *Clostridium* el rendimiento del ácido es sólo del 0,17 mol/mol.

Otras bacterias que utilizan la glicerina

La transformación de la glicerina en dihidroxiacetona es otro ejemplo del potencial de los procesos microbiológicos en la glicerina. La dihidroxiacetona se puede transformar más tarde en fosfato de dihidroxiacetona, que sirve como sustrato esencial para algunas aldolasas para producir diversos derivados de azúcares activos ópticamente. La bibliografía nombra como productoras a la *Acetobacteria* (Nabe y cols. 1979) y a la *Gluconobacteria* (Claret y cols. 1994).

La glicerina también puede ser usada como fuente de carbono mediante la *Propionibacteria* para producir ácido propiónico y mediante la *Anaerobiuspirillum* para producir ácido succínico.

El producto de interés puede ser obtenido al cambiar las condiciones de proceso. Por ejemplo, se encontró que el butanol fue el producto mayoritario de la fermentación de la glicerina por la *Clostridium pasteurianum* bajo ciertas condiciones de cultivo. En otro estudio, etanol y formato se lograron como productos principales en la fermentación de la glicerina al cultivar con la *Klebsiella planticola*, un tipo de cepa aislada. La co-producción de etanol e hidrógeno a partir de glicerina que contiene residuos mediante la especie mutada de la *Enterobacter aerogenes* también ha sido estudiada.

Un reciente desarrollo en la fermentación microbiológica de la glicerina es que la *Escherichia coli* puede fermentar a la glicerina anaeróbicamente.

Asimilación de la glicerina mediante levaduras

La glicerina puede ser asimilada via fosfato-3-glicerina o dihidroxiacetona mediante levaduras. El producto formado, fosfato-3-glicerina, puede ser usado como precursor para la biosíntesis de lípidos o para la conversión a fosfato de dihidroxiacetona. Esta ruta para la asimilación de la glicerina ha sido observada en otras levaduras como la *Debaryomyces hansenii*, *Zygosaccharomyces rouxii*, *Candida glycerinogenes* y *Saccharomyces pombe*.

Varias levaduras son capaces de asimilar la glicerina via dihidroxiacetona. Inicialmente, la glicerina se oxida a dihidroxiacetona mediante la deshidrogenación y después es fosforilizada para dar el fosfato de dihidroxiacetona.

La *Yarrowia lipolytica* es otro microorganismo que puede metabolizar la glicerina. Hay estudios que muestran que la *Y. Lipolytica* es capaz de producir algunos compuestos interesantes a partir de la glicerina, como son los biosurfactantes y los ácidos orgánicos (ácido cítrico y pirúvico).

Y. lipolytica

La *Y. Lipolytica* es estrictamente la única levadura aerobia con la capacidad de degradar eficientemente los substratos hidrofóbicos como n-alcanos, ácidos grasos, grasas y aceites, para los que tiene una ruta metabólica específica.

Otras alternativas para valorizar la glicerina están relacionadas con su biotransformación en ácido cítrico, ácido pirúvico y biomasa mediante la *Y. Lipolytica*. La glicerina también ha sido utilizada como fuente de carbono para producir biosurfactantes.

El crecimiento de microorganismos en un substrato hidrofóbico requiere el transporte del substrato desde la fase orgánica a la superficie celular y tras ello el contacto entre el substrato y las células. Este contacto puede acontecer a través de una absorción directa o mediante gotas hidrofóbicas en la superficie celular.

5.2.2. Producción de biosurfactantes

Los biosurfactantes son unos compuestos químicos de superficie activa que son producidos por una serie de microorganismos. Los surfactantes son moléculas con dos partes, una hidrofóbica y la otra hidrofílica, teniendo entre ambas fases fluidas diferentes grados de polaridad y puentes de hidrógeno, dándole una disminución en las tensiones interfaciales y formando agregados estructurales como las micelas.

El enorme mercado en demanda de los surfactantes está siendo actualmente cubierto por los sintéticos, mayoritariamente los basados en el petróleo, surfactantes químicos. Estos compuestos son normalmente tóxicos para el medio ambiente y no son biodegradables. Los biosurfactantes o surfactantes naturales tienen unas cuantas

ventajas frente a los sintetizados químicamente como son su menor toxicidad, la biodegradabilidad y mayor especificidad, lo cual les convierte en importantes en la industria y las aplicaciones ambientales.

Las potenciales aplicaciones comerciales de los biosurfactantes en el mercado incluyen ser un bioremedio para la contaminación del suelo y agua por el petróleo, limpieza de tanques de almacenamiento de petróleo, como agente terapéutico, uso en agricultura, industria alimenticia y cuidado personal.

Hoy en día el uso de los biosurfactantes se ha visto limitado debido a sus costes de producción. Los biosurfactantes sólo pueden reemplazar a los sintéticos si el coste de la materia prima y el proceso es mínimo, por lo que se están estudiando distintos tipos de cultivo y substratos renovables para poder hacer más viable su producción.

Los desechos de la glicerina obtenidos tras la producción de biodiésel están considerados como un prometedor substrato para la producción de biosurfactantes, pudiendo aliviar los problemas derivados de la gestión de los residuos industriales.

Como se puede observar en la Figura 5.1 la glicerina utilizada en los cultivos medios se fosforiliza, y el fosfato-3-glicerina resultante es oxidado dando fosfato de dihidroxiacetona. La enzima glicolítica convierte este compuesto en fosfato-3-gliceraldehído, el cual entra en una ruta gluconogénica para sintetizar los precursores polisacáridos como el fosfato-3-glucosa o es oxidado vía glucolisis para servir en el crecimiento de los microorganismos.

La *Pseudomonas aeruginosa* es una bacteria utilizada extensivamente para producir biosurfactantes con altos rendimientos, produce rhamnolípidos cuando es cultivada en un medio que contiene glicerina y nitrato de amonio, esta especie reduce la tensión superficial del agua a 27,3 mN/m. La producción de biosurfactantes ha sido investigada utilizando diferentes fuentes de carbono. La glicerina (1% v/v) dio el rendimiento con mayor producción de rhamnolípidos (760 mg/l).

La bacteria *Bacillus circulans*, de origen marino, fue utilizada para la producción de biosurfactantes para conseguir la biodegradación de hidrocarburos poliaromáticos. El biosurfactante producido en un medio con glicerina y sales marinas, mostró un alto grado de emulsificación (80%) de varios hidrocarburos.

La aplicación de un subproducto del biodiésel como alimentación para la fermentación en la síntesis de sophorolípidos mediante *Candida bombicola*, compuesto en un 40% de glicerina, el 34% de hexano y un 26% de agua, incrementó el rendimiento en la producción de biosurfactantes a 60 g/l al compararlo con el uso de glicerina pura (~9 g/l).

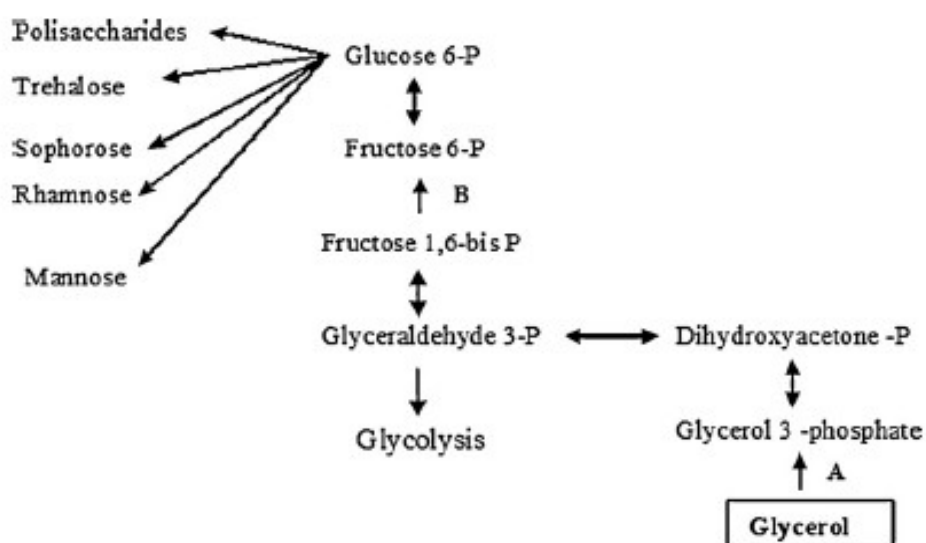


Figura 5.1: Metabolismo intermediario referente a la producción de biosurfactantes a partir de la glicerina como sustrato. Encimas participantes (A) cinasa de la glicerina y (B) fructosa-1,6-bisfosfatasa

5.2.3. Producción de ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos son un grupo clave en la industria química, ya que además pueden ser producidos por procesos microbiológicos. La mayoría de ellos son productos naturales de los microorganismos, o al menos son intermedios en la mayoría de las rutas metabólicas. La proporción de los ácidos carboxílicos manufacturados microbiológicamente en el volumen de los productos biotecnológicos es muy alta, en consecuencia, la investigación en el campo de la producción de ácidos por procesos microbiológicos avanza de forma muy rápida.

La cantidad de ácido cítrico manufacturada anualmente en el mundo, supera las 800.000 toneladas, lo que es mayor que la producción de cualquier otro ácido orgánico obtenido por proceso fermentativo. Este mercado aumenta a una velocidad del 5% anual, especialmente por su aplicación en productos alimentarios y de bebidas carbonatadas, lo que acapara el 70% de este mercado.

Industrialmente, el ácido cítrico es sintetizado por el hongo filamentoso *Aspergillus niger* en un proceso de cultivo sumergido, con sacarosa como fuente de carbono. Aunque las levaduras, incluyendo, *Saccharomyces cerevisiae*, especies de *Rhodotorula*, *Pichia* y *Hansenula* son organismos importantes en la biotecnología con hongos, no son importantes para la producción comercial de ácido orgánico, con una excepción, la levadura *Y. Lipolytica*, y las especies de levaduras relacionadas, pueden ser utilizadas comercialmente para la producción de ácido cítrico. Hay diversas ventajas en el uso de las levaduras *Candida* o *Yarrowia* en relación a los hongos filamentosos: mayor tolerancia a altas concentraciones de sustrato, mayores rendimientos, mayor productividad, mejor control del proceso debido a la naturaleza

unicelular de las levaduras y además porque son una alternativa para la industria del alcohol-azúcar.

La *Y. lipolytica* está considerada no sólo como un potencial productor de ácido cítrico, sino como productor de otros ácidos orgánicos importantes, como los ácidos pirúvicos y α -cetoglutarico, que es utilizado como suplemento nutricional. El ácido pirúvico juega un papel central en el metabolismo energético en organismos vivos, industrialmente, es utilizado como material iniciador en la biosíntesis de fármacos, como el L -tryptophan, L -tyrosina y alanina. El piruvato de calcio también tiene un fuerte efecto en la reducción de grasas ya que acelera el metabolismo en el cuerpo humano.

La *Y. Lipolytica* produce altos rendimientos de ácidos orgánicos cuando es cultivada en presencia de n -parafina. Los sustratos que pueden utilizarse por esta especie incluye alcanos, ácidos grasos, proteínas y azúcares, especialmente glucosa. Otra posible vía de carbono para esta especie es utilizar como sustrato la glicerina.

La aplicación de la *Y. lipolytica* para la obtención de ácido cítrico tiene una desventaja. Simultáneamente produce ácido cítrico e isocítrico, la proporción depende de la fuente de carbono y de la cepa utilizada. Las cepas de tipo salvaje producen ácido cítrico/isocítrico en una relación aproximada de 90:10 en glucosa, glicerina o etanol, mientras que esta proporción es de 60:40 con alcanos o triglicéridos. Sin embargo estas proporciones pueden ser modificadas mediante la selección de cepas mutadas. Para la producción de ácido cítrico, la limitación de nitrógeno favorece el crecimiento.

Veinte siete cepas de *Y. lipolytica* como cinco cepas de otras tres especies de *Yarrowia* fueron monitorizadas para la producción de ácido cítrico con glicerina pura como fuente de carbono. Los cultivos crecieron bajo condiciones de limitación de nitrógeno. Ninguna de las cepas que no eran *Yarrowia* produjeron ácido cítrico, aunque pudieron crecer en la glicerina. Todas las cepas de *Y. Lipolytica* produjeron ácido cítrico en concentraciones variables y bajo las condiciones en las que fueron monitorizadas. El mayor rendimiento obtenido, fue por la cepa *Lipolytica* NRRL YB-423, que produjo 21,6 g/l de ácido cítrico a partir de 40 g/l de glicerina (54% rendimiento) (Levinson et cols. 2007).

Fue desarrollado un proceso para la producción de ácido pirúvico a partir de glicerina; el ácido fue obtenido a una concentración de 61 g/l con un rendimiento del 71% (Finogenova et cols. 2005).

Previamente solo había sido usada glicerina pura como fuente de carbono, ya que las sales presentes en la glicerina sin refinar presentaban un efecto inhibitorio en muchos microorganismos. Pero unas pocas cepas de *Clostridium butyricum* han sido capaces de crecer en glicerina sin refinar para la producción de 1,3-PDO.

(Papanikolau y cols. 2002) lograron con éxito el crecimiento de la *Y. Lipolytica* y la

producción de ácido cítrico. La producción de ácido cítrico a partir de glicerina sin refinar, en términos de producción específica, velocidad y rendimiento de la conversión, fue similar e incluso mejor comparada con la obtenida durante el cultivo de levaduras o mohos.

La cepa *Y. Lipolytica* 1,31 se encontró como la más adecuada para la producción de ácido cítrico a partir de la glicerina sin refinar obtenida en la manufacturación del biodiésel. A la concentración inicial de 200 g/l de glicerina, la producción de ácido cítrico fue de 124,5 g/l, con un rendimiento del 0,62 g/g y una productividad de 0,88 g/(l·h).

(Rymowicz y cols. 2008) estudiaron la producción simultanea de ácido cítrico y el edulcorante eritritol (2*R*,3*S*)-butano-1,2,3,4-tetraol) bajo condiciones de limitación de nitrógeno con una mutación de *Y. lipolytica*. La máxima producción de ácido cítrico (110 g/l) y una cantidad muy alta de erythritol (81 g/l) fue determinado tras un cultivo durante 168 horas con una concentración inicial de glicerina sin refinar de 150 g/l.

5.2.4. Costes

El precio de la glicerina varía desde US\$1,10/kg hasta los US\$1,25/kg. El coste de la producción microbiana con glicerina es difícil de estimar, pero se cree que oscila entre US\$0,40/kg y US\$ 0,53/kg. Si se produce mediante fermentación microbiana, la glicerina no es una fuente de carbono competitiva, la glicerina podría ser competitiva si su precio fuese inferior a los US\$0,3/kg. Por lo tanto la glicerina obtenida a partir de la producción de biodiésel será una buena alternativa para ser usado como un sustrato competitivo conforme aumente la producción de biodiésel y disminuye el precio de la glicerina.

El coste de producción del 1,3-PDO por proceso microbiano, incluyendo el proceso de recuperación y purificación, puede ser estimado mediante la siguiente relación:

Precio del 1,3-PDO = 1 + 2 · (precio de la glicerina)

Si el 1,3-PDO es producido con glicerina obtenida mediante fermentación microbiana podría costar sobre los US\$1,80-2,06. Sin embargo, si el 1,3-PDO es producido a partir de glicerina sin refinar el precio se puede reducir más de un 50%.

La producción de otros productos de interés puede conseguirse utilizando glicerina sin refinar en vez de glicerina pura u otros sustratos. La Tabla 5.1 compara la producción de etanol a partir de azúcares derivados del maíz y el etanol producido a partir de la glicerina

Tabla 5.1: Costes en dólares (US\$) por galón de etanol.

	Maíz	Glicerina
Costes de alimentación	\$0,53	\$0,30
Costes operacionales	\$0,52	\$0,36
Total	\$1,05	\$0,66

Se observa que la producción de etanol a partir de glicerina reduce más de un 35% los costes de producción comparándolo con el derivado del maíz, el cual es considerado un substrato ventajoso.

5.2.5. Conclusiones

La industria del biodiésel ha convertido a la glicerina en un producto de precio asequible. Hay muchas posibilidades de obtener productos a partir de la glicerina, especialmente en el campo de la biotecnología, para obtener productos de alto valor añadido.

Entre diferentes organismos, *Y. Lipolytica* es capaz de producir algunos compuestos interesantes a partir de la glicerina sin refinar, como son los biosurfactantes y los ácidos orgánicos, como aquí se ha expuesto.

Está claro, a partir de los resultados obtenidos y presentados aquí, que hay diversos estudios sobre procesos microbiológicos para convertir la glicerina, pero son pocos los que lo hacen a partir de una glicerina sin refinar, que es la que realmente reduce los costes de producción. Por ello se recalca la importancia de este estudio, en el que se han desarrollado nuevas vías para dar uso a esta glicerina, obteniendo productos de alto valor añadido, con una reducción de costes.

5.3. Fotofermentación de la glicerina para la producción de H_2

High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation.

Sabourin-Provost, G. y Hallenbeck, P.

Una forma de obtener hidrógeno con un proceso de alto rendimiento es la fotofermentación de la glicerina cruda obtenida tras la manufacturación del biodiésel, así se obtiene hidrógeno, el cual se puede utilizar, no sólo por su valor sino también por ser un combustible del futuro. La capacidad de la bacteria fotosintética no sulfúrica púrpura (*Rhodospseudomonas palustris*) para convertir varios sustratos en hidrógeno bajo condiciones fotoheterotróficas es conocida desde hace cerca de 60 años. Comunmente, las condiciones de restricción de nitrógeno son usadas desde que la producción de hidrógeno es catalizada por la enzima nitrogenasa en una reacción que se conoce como fotofermentación.

5.3.1. Métodos

Fotofermentación de la glicerina

La producción de hidrógeno a partir de glicerina fue medido utilizando botellines de suero de 125 mL, corregido con vitaminas y conteniendo las indicadas fuentes de nitrógeno. Los bioreactores fueron sumergidos en un baño de agua mantenido a la temperatura de 30 °C e iluminados con un panel de luces halógenas de 50 W situadas a 25 cm de la superficie.

Procedimientos analíticos

La concentración del gas recolectado fue medida utilizando un cromatógrafo de gas equipado con un detector de conductividad térmica y una columna empaquetada con gas argón como portador.

5.3.2. Resultados

R. palustris produce hidrógeno en una reacción dependiente de la nitrogenasa

Hay informes anteriores sobre la capacidad de la bacteria fotosintética no sulfúrica púrpura, incluyendo la variedad de *R. palustris*, para usar la glicerina como fuente de carbono. Experimentos preliminares muestran que una variedad salvaje de la *R. palustris* (CGA009) puede efectivamente crecer fotoheterotróficamente en glicerina. Para determinar el potencial de fotofermentación de la glicerina, se midió en un medio que permita la síntesis de la nitrogenasa con glicerina pura. Para comprobar si, como en otras fotofermentaciones investigadas, la nitrogenasa fue necesaria para la evolución de la producción de hidrógeno, se probó en paralelo la variedad Nif (CGA750). Ambas variedades crecieron en las mismas condiciones y densidades de célula. Sin embargo, según lo esperado, la variedad CGA009 mostró una mayor evolución en la producción de hidrógeno mientras que la producción por la variedad Nif fue insignificante, como se puede observar en la Figura 5.2.

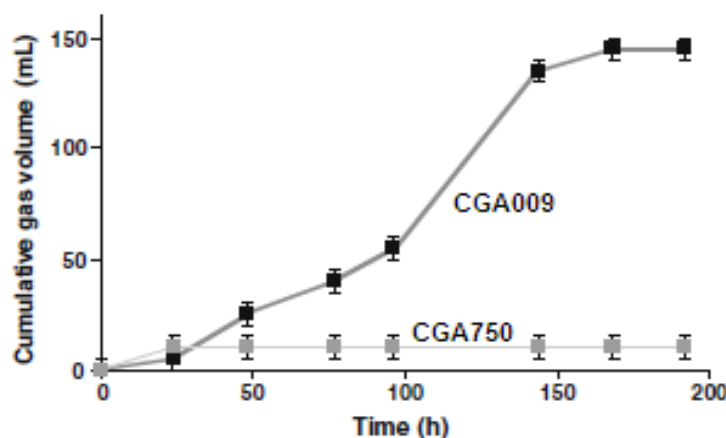


Figura 5.2: *R. palustris* fotofermenta la glicerina para obtener hidrógeno por medio de nitrogenasa activa.

Tras el análisis del gas recolectado, consistente en una composición de hidrógeno y dióxido de carbono procedente de la fotoasimilación de la glicerina, se encontró que la variedad salvaje producía una cantidad apreciable de hidrógeno (140 mL, un 64%), mientras que el hidrógeno estuvo ausente en la muestra producida por la variedad Nif. El análisis mostró que el consumo de glicerina de la variedad salvaje fue prácticamente completa (98%), mientras que la variedad Nif consumió menor cantidad de glicerina (82%) durante el tiempo de experimento. Basándonos en esto, el rendimiento de hidrógeno con la bacteria de tipo salvaje fue de 5,8 mol H_2 /glicerina o lo que significa el 72% del máximo posible.

Efecto de los diferentes regímenes de nitrógeno en la producción de hidrógeno

El efecto de las diferentes fuentes de nitrógeno en la producción de hidrógeno a partir de la glicerina fue examinado. Desde que el proceso es catalizado por la nitrogenasa, es necesario usar una composición media que permita la síntesis. En realidad esto viene definido por la relación C/N. Estudios previos en relación con la bacteria fotosintética, *Rhodobacter capsulatus*, permiten observar buenos niveles de actividad y síntesis de la nitrogenasa a concentraciones suficientemente bajas de amonio. Por supuesto, la limitación de nitrógeno restringirá la producción de biomasa, no necesariamente es algo negativo, ya que dejaría más sustrato disponible para la producción de hidrógeno.

Por esto, la producción de hidrógeno ha sido examinada a tres diferentes concentraciones de amonio (NH_4^+), 0, 2 y 4 mM (Figura 5.3). Como era de esperar las densidades ópticas a 660 nm aumentaron con el incremento de las cantidades de nitrógeno fijadas; 0,21 (0 nM), 0,3 (2mM) y 0,35 (4mM). El análisis de las concentraciones de hidrógeno en la fase gas asociada con la determinación de la glicerina consumida, muestra una disminución en los rendimientos con el incremento de la concentración del NH_4^+ ; 4,9 mol H_2 /glicerina (0 mM), 2,9 mol H_2 /glicerina (2 mM) y 1,7 mol H_2 /glicerina (4 mM). Esto no es fácil de apreciar en la Figura 5.3, puesto que la concentración de hidrógeno en la fase gas estaba influenciada por la concentración de NH_4^+ ; 73% (0 mM), 47% (2 mM) y 42% (4 mM).

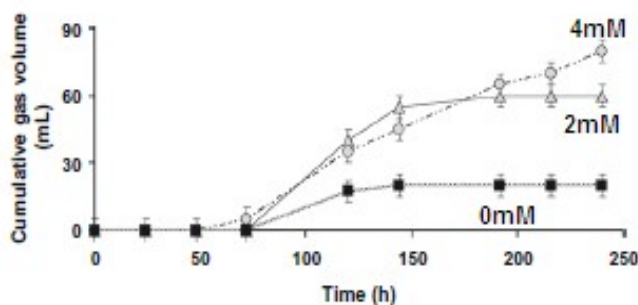


Figura 5.3: Efecto de las diferentes concentraciones de NH_4^+ en la producción de hidrógeno con la variedad CGA009 de *R. palustris*.

Es interesante observar eso, que en incluso pequeñas cantidades de NH_4^+ son inhibitorias y se pueden obtener buenos rendimientos bajo estas condiciones sin añadir NH_4^+ .

A continuación, el efecto de varias concentraciones de glutamato, conocido por ser permisivo para la actividad y síntesis de la nitrogenasa, fue provado en diferentes grados de crecimiento: 0 mM, 2 mM, 4 mM y 6 mM (Figura 5.4). Un valor intermedio, 2 mM, dio el mejor rendimiento de hidrógeno, 6,2 mol H_2 /glicerina (0 mM – 5,2 mol H_2 /glicerina, 4 mM – 5,6 mol H_2 /glicerina, 6 mM – 3,7 mol H_2 /glicerina). Prácticamente toda la glicerina añadida (>98%) fue consumida en el proceso a cualquier concentración estudiada. Como era de esperar, las densidades ópticas obtenidas, aumentan conforme van creciendo los aportes de nitrógeno: 0,69, 1,03, 1,31 y 1,52 respectivamente. Dos factores diferentes, relacionados con la densidad óptica, pueden explicar la disminución en el rendimiento de hidrógeno a altas concentraciones de glutamato. Primero, la cantidad de glicerina es destinada a la producción de biomasa cuanto mayores niveles de nitrógeno hay disponibles. En segundo lugar, y posiblemente más importante, el aumento de la densidad celular aumentaría el sombreado reduciendo la eficiencia de la utilización de la luz.

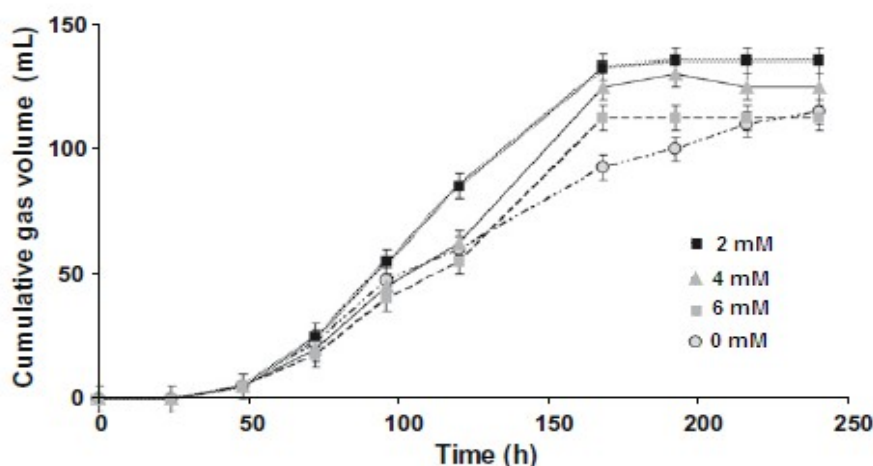


Figura 5.4: Efecto de las diferentes concentraciones de glutamato en la producción de hidrógeno con la variedad CGA009 de *R. palustris*.

Producción de hidrógeno desde una fracción de glicerina procedente del biodiésel

Habiendo determinado que la bacteria *R. palustris* es capaz de producir hidrógeno fotofermentativamente a partir de glicerina pura con relativamente altos rendimientos, y habiendo establecido un régimen de nitrógeno que puede ser útil, a continuación se va a examinar la producción de hidrógeno desde una fracción de glicerina sin refinar a partir de la producción de biodiésel. Esta fracción habitualmente contiene sólo entre el 70 y 75% de glicerina, el resto son varios contaminantes que pueden resultar inhibitorios para la producción de hidrógeno, o

incluso tóxico para las células. Sin embargo, esta fracción es ligeramente menor en el contenido de nitrógeno, 0,05% en peso, haciendo un sustrato ideal para la fotofermentación con nitrogenasa. Experimentos preliminares con una cantidad de 10 mM de glicerina sin refinar mostraron que se pueden obtener rendimientos a hidrógeno relativamente altos ($\sim 4 \text{ H}_2/\text{glicerina}$) con suplementos de glutamato (1 o 2 mM), consiguiéndose el completo consumo de la glicerina ($>98\%$).

Se ha comparado la producción de hidrógeno a partir de glicerina pura y sin refinar, llevando a cabo experimentos paralelos durante el mismo tiempo. Dos diferentes concentraciones de glutamato fueron examinadas, 4 mM (Figura 5.5 A) y 6 mM (Figura 5.5 B). En todos los casos la glicerina se consumió casi por completo ($>98\%$). Además, como era de esperar, todas las densidades ópticas finales obtenidas, estaban en función de la concentración añadida de glutamato, siendo mayor para la cantidad de 6 mM y casi idénticas para los dos tipos de glicerina para una dada cantidad de glutamato añadido. Los rendimientos fueron similares para los dos tipos de glicerina, siendo casi idénticos para la cantidad de 4 mM; $3,9 \text{ H}_2/\text{glicerina}$ (pura) y $4,0 \text{ H}_2/\text{glicerina}$ (sin refinar), o un poco superiores para la glicerina pura a 6 mM; $3,5 \text{ H}_2/\text{glicerina}$ (pura) frente a $3,1 \text{ H}_2/\text{glicerina}$ (sin refinar). Con ambos tipos de glicerina, los rendimientos fueron mayores utilizando una menor concentración de glutamato, pero la completa utilización de la glicerina se obtuvo para mayores tiempos a concentraciones superiores de glicerina.

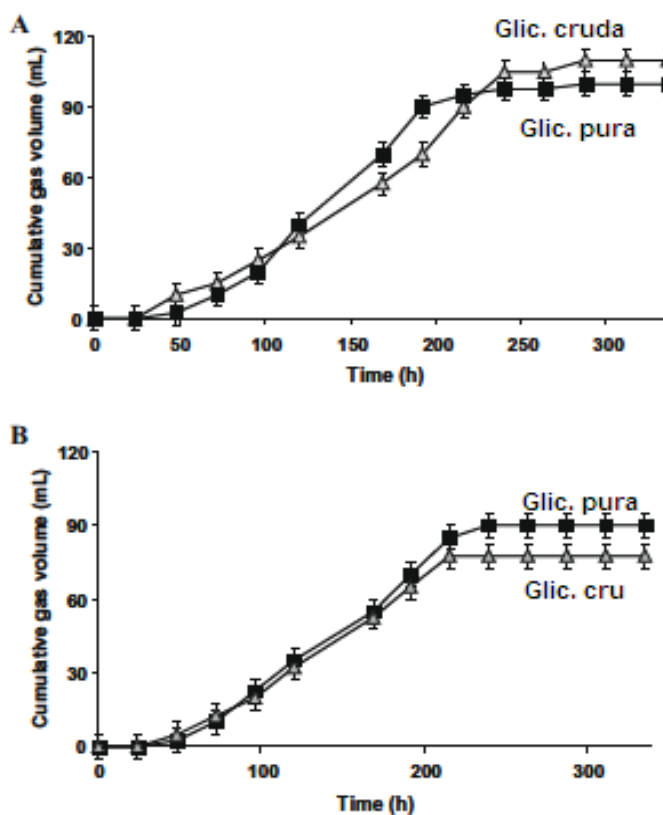


Figura 5.5: Comparación de la producción de hidrógeno entre una fracción de glicerina procedente del biodiésel (cruda) y otra refinada; añadiendo diferentes concentraciones de glutamato (A) 4 mM y (B) 6 mM.

5.3.1. Discusión de resultados

Aquí se describe por primera vez la conversión de la glicerina, tanto pura como sin refinar derivada del biodiésel, a hidrógeno mediante fotofermentación con una bacteria fotosintética, *R. palustris*. Este proceso es teóricamente capaz de conseguir la completa conversión de glicerina a hidrógeno dando 8 mol H₂/glicerina. En este estudio inicial se han obtenido rendimientos aproximados del 75% de esto (6 H₂/glicerina). Primero se va a caracterizar el proceso enzimático responsable de la producción de hidrógeno. Normalmente se garantiza que la nitrogenasa es la responsable de la evolución en la producción de hidrógeno durante la fotofermentación. Este estudio muestra que el hidrógeno producido durante la fotofermentación de la glicerina puede ser atribuido exclusivamente a la nitrogenasa, a pesar de que hay estudios en los que la hidrogenasa puede influir en la maduración de estos organismos, siendo su aportación insignificante frente a la de la nitrogenasa.

El efecto de la adición de fuentes de nitrógeno en los rendimientos de hidrógeno fue también examinado. El glutamato dio mejores rendimientos que el amonio, en el rango de concentraciones estudiadas, pero se obtuvieron rendimientos importantes sin la necesidad de adicionar nitrógeno. Mayores concentraciones que darían mayores densidades de célula, reducen los rendimientos pero permiten que la producción sea más rápida. Por lo tanto un balance apropiado en estos dos factores debería ser probablemente necesario en el proceso práctico.

Se ha mostrado que los rendimientos con glicerina sin refinar pueden ser tan buenos como los obtenidos a partir de glicerina pura. Por supuesto, estos estudios previos sobre la validez de la glicerina derivada del biodiesel para la producción fotofermentativa de hidrógeno no han sido completamente dirigidos a una posible toxicidad o inhibición que pueden aparecer a mayores concentraciones, ya que han sido utilizadas fracciones relativamente diluidas. Sin embargo, los resultados preliminares han demostrado que soluciones hasta 100 mM pueden ser utilizadas sin tener efectos adversos.

5.3.2. Conclusiones

Se ha demostrado que es posible una producción de hidrógeno a partir de glicerina pura y sin refinar mediante un proceso de fotofermentación. Los rendimientos obtenidos con la glicerina sin refinar estuvieron muy próximos, o ligeramente inferiores en según que condiciones, a los obtenidos con una fracción de glicerina pura. Cantidades significantes de hidrógeno, hasta 6 H₂/glicerina pueden obtenerse en el proceso, lo que implica un rendimiento del 75% respecto al teórico. La adición de fuentes que proporcionen nitrógeno, puede ser muy útil en la mejora de los rendimientos y las velocidades de producción. El desarrollo de un proceso práctico también requiere solucionar dificultades y obstáculos técnicos incluyendo la mejora en la eficiencia de la luz utilizada por estos organismos y el desarrollo de

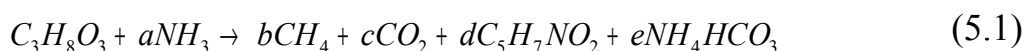
bioreactores transparentes, de bajo coste, de alta durabilidad e impermeables al gas.

5.4. Digestión anaerobia de la glicerina derivada del biodiésel

Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing.

Siles, J.A., Martín, M.A., Chica, A.F. y Martín, A.

La digestión anaerobia es otra posible ruta para revalorizar los abundantes flujos de glicerina de bajo coste obtenida tras la fabricación del biodiésel. Este proceso puede ser definido como la conversión biológica de material orgánico en una variedad de productos, incluyendo el biogas, del cual sus principales constituyentes son el metano y el dióxido de carbono. Las ventajas de la digestión anaerobia incluye niveles bajos de lodo biológico, bajo requerimiento de nutrientes, alta eficiencia y la producción de metano, que puede ser utilizado como fuente de energía. La estequiometría de la digestión anaerobia de la glicerina puede resumirse de esta manera:



Los productos de la reacción son metano, dióxido de carbono, biomasa y bicarbonato amónico, donde a, b, c, d y e son sus coeficientes estequiométricos. Para obtener el valor de estos coeficientes y determinar el rendimiento de metano de la digestión anaerobia de la glicerina, fue realizado un balance de masas cogiendo en consideración un rendimiento de la biomasa de las bacterias anaerobias de 0,05 (peso/peso). Los valores calculados de a, b, c, d y e fueron respectivamente los siguientes 0,663, 1,648, 0,526, 0,041 y 0,622 mol. Por contra, al realizar un balance de cargas, b alcanzó un valor de 1,750. Un cálculo simple mostró que el rendimiento de metano fue del 94,2% el cual es un compuesto muy útil debido a su poder calorífico equivalente a 9,96 kW h/m³. La revalorización de la glicerina es de especial interés dado que el coste de la digestión anaerobia es muy favorable. El objetivo de este trabajo es el de evaluar la realización y la estabilidad del proceso de digestión anaerobia de la glicerina sin refinar derivada de la fabricación del biodiésel. El estudio fue realizado en 6 reactores a escala de laboratorio a temperatura mesofílica (35 °C).

5.4.1. Métodos

Puesta a punto experimental

La puesta a punto experimental llevaba a cabo para la digestión de la glicerina derivada del biodiésel, consiste en la preparación de seis reactores con cuatro conexiones, para permitir la alimentación, la ventilación del biogas, la inyección del gas inerte (N₂) para mantener condiciones anaerobias y la salida del efluente. El

contenido de los reactores fue agitado magnéticamente y la temperatura fue mantenida por medio de una chaqueta termostática que contenía agua a 37 °C. El volumen de metano producido durante el proceso fue medido mediante un recipiente de Boyle-Mariotte conectado a cada reactor. Para eliminar el CO₂ producido durante el proceso, se utilizó una solución 6 N de NaOH.

Los reactores fueron inoculados con gránulos activos de biomasa obtenidos de un reactor para tratar las aguas residuales de la fábrica cervecera Heineken S.A. en Jaén y sedimentos no granulares procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas de Jerez de la Frontera. El sedimento o lodo granular contenía 37,500 mg de sólidos en suspensión volátiles por cada litro (VSS/L) y 31,875 mg de sólidos en suspensión minerales por cada litro (MSS/L), mientras que el sedimento no granular contenía 28,400 VSS/L y 20,330 MSS/L. Las inoculaciones fueron seleccionadas en base a su alta actividad metanogénica.

Glicerina

La materia prima usada como sustrato fue la glicerina descargada en una planta de biodiésel en Sevilla. En general este residuo contenía glicerina, agua, metanol, sales y ácidos grasos.

Pretratamiento de la materia prima

El sustrato fue tratado de dos formas diferentes:

- Acidificación mediante ácido fosfórico y centrifugación para recubrir el catalizador usado en la reacción de transesterificación (KOH) como fertilizante agrícola. Adicionalmente, el metanol y el agua fueron eliminados por destilación a vacío. Llamamos a este sustrato “glicerina acidificada”.
- Acidificación seguida de una destilación (rectificación). Después de llevar a cabo el mismo proceso de acidificación, un proceso de rectificación a escala de laboratorio fue llevado a cabo. Las impurezas orgánicas en el destilado fueron eliminadas mediante una extracción líquido/líquido con hexano, el cual fue eliminado mediante una destilación a vacío. A este sustrato le llamamos “glicerina destilada”.

La Tabla 5.2 muestra las características de la glicerina acidificada, de la destilada y de la pura obtenida comercialmente. Debido a su alta demanda química de oxígeno (COD), la glicerina acidificada y destilada fueron diluidas usando agua destilada, alcanzando respectivamente 81,6 y 85,7 COD/L y neutralizadas añadiendo hidróxido de sodio.

Tabla 5.2: Composición y características de los diferentes tipos de glicerina.

Parámetro	Glicerina acidificada	Glicerina destilada	Glicerina pura
Densidad a 20 °C (g/mL)	1,044	1,260	1,261
Índice de refracción a 20 °C	1,4440	1,4728	1,4746
COD (g/kg)	1010	1155	1217
Viscosidad dinámica a 20 °C (mPa s)	57	150	152
Color	Marrón	Incolora	Incolora

Finalmente, varios nutrientes y NaHCO_3 fueron añadidos a la glicerina destilada para proporcionar el alimento y condiciones necesarias a los microorganismos anaeróbios. La Tabla 5.3 muestra la composición de los nutrientes y las trazas de los elementos añadidos a la glicerina destilada.

Tabla 5.3: Composición de nutrientes y trazas por litro de glicerina diluida.

Nutrientes		Trazas de los elementos	
Compuesto	g/L ^a	Compuesto	g/L
NH_4Cl	0,200	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,100
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,100	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,170
KH_2PO_4	0,055	ZnCl_2	0,100
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,200	CaCl_2	0,200
Resazurin	0,001	H_3BO_4	0,019
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,100	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,050
$\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,500	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,100
NaHCO_3	5,000	Añadir 10 mL de disolución de trazas por litro de glicerina diluida	

^a Concentración de cada compuesto por litro de glicerina diluida

Digestores aneróbios. Procedimiento experimental

Los reactores aneróbios fueron cargados inicialmente con 12 g de lodo granular como inóculo, y la digestión anaerobia de la glicerina acidificada y destilada fue estudiada. En todos los casos, las disoluciones de los nutrientes y las trazas de elementos, fueron añadidas cuando el lodo fue cargado. Ambas disoluciones son muy importantes para activar el crecimiento bacteriano y su metabolismo al inicio del proceso.

Para activar la biomasa antes de realizar los experimentos, los reactores fueron alimentados primero con una solución compuesta de glucosa, acetato de sodio y ácido láctico a concentraciones de 50 g/L, 25 g/L y 20,8 g/L respectivamente. Durante este periodo la carga orgánica añadida a los reactores fue aumentando desde 0,25 hasta 1,00 g COD durante un periodo de 16 días. Tras esto se llevo a cabo la aclimatación de la biomasa. Los reactores fueron alimentados con 1 g COD, en el que el porcentaje en el COD fue aumentando desde el 25% hasta el 100% tras cuatro cargas. Durante este periodo de aclimatación, el volumen de metano fue medido en

función del tiempo. Una vez que el paso de aclimatación había terminado, una serie de varios experimentos fueron llevados a cabo con la glicerina acidificada y la destilada como sustratos. Durante cada serie de experimentos, la carga orgánica añadida a los reactores fue aumentando desde 1,0 hasta 1,5 y 2,0 g COD con glicerina acidificada. En todos los casos, el volumen de metanol fue medido en función del tiempo y las muestras fueron tomadas y analizadas antes y después de cada alimentación.

Análisis químicos

Los siguientes parámetros fueron determinados en los efluentes de cada carga: pH, COD total, COD soluble, sólidos totales (TS), minerales sólidos totales (MS), sólidos volátiles totales (VS), TSS, VSS, MSS, acidez volátil (VA) y alcalinidad (Alk).

5.4.2. Resultados y discusión

Estabilidad:

La estabilidad del proceso se evalúa basándose en la evolución del pH, la alcalinidad, la acidez volátil y la relación VA/Alk durante el proceso de digestión anaeróbica de los diferentes sustratos. La Tabla 5.4 muestra el valor medio y la desviación estándar del pH y la relación VA/Alk en los efluentes de los reactores con los diferentes sustratos y tipos de lodos. El pH fue aproximadamente constante durante los experimentos, con un valor medio de $7,72 \pm 0,24$ usando glicerina acidificada con lodo granular, $7,74 \pm 0,30$ usando glicerina acidificada y lodo no granular y $7,81 \pm 0,17$ con glicerina destilada y lodo granular. La relación VA/Alk estuvo siempre por debajo de 0,30-0,40, por lo tanto indica que el proceso opera favorablemente sin riesgo de acidificación.

Tabla 5.4: pH y volatilidad acidez/alcalinidad en los efluentes del reactor.

Substrato y tipo de lodo	pH	VA (eq acético)/ Alk(eq CaCO ₃)
Glicerina acidificada y lodo granular	$7,72 \pm 0,24$	$0,05 \pm 0,02$
Glicerina acidificada y lodo no granular	$7,74 \pm 0,30$	$0,03 \pm 0,01$
Glicerina destilada y lodo granular	$7,81 \pm 0,17$	$0,05 \pm 0,01$

Coeficiente de rendimiento a metano y biodegradabilidad de la glicerina

El coeficiente de rendimiento a metano fue determinado mediante el experimento del volumen máximo de metano producido (G_T) y el valor final e inicial del COD, que son conocidos en todas las cargas. Mediante ajuste de los pares de valores (G_T , COD eliminado) a una línea recta (Figura 5.6), el rendimiento de metano coincide

con la pendiente de la línea de regresión, con un valor de 292 mL CH₄/g COD eliminado usando glicerina acidificada con lodo granular, 288 mL CH₄/g COD eliminado usando glicerina acidificada con lodo no granular y 356 mL CH₄/g COD eliminado usando glicerina destilada con lodo granular.

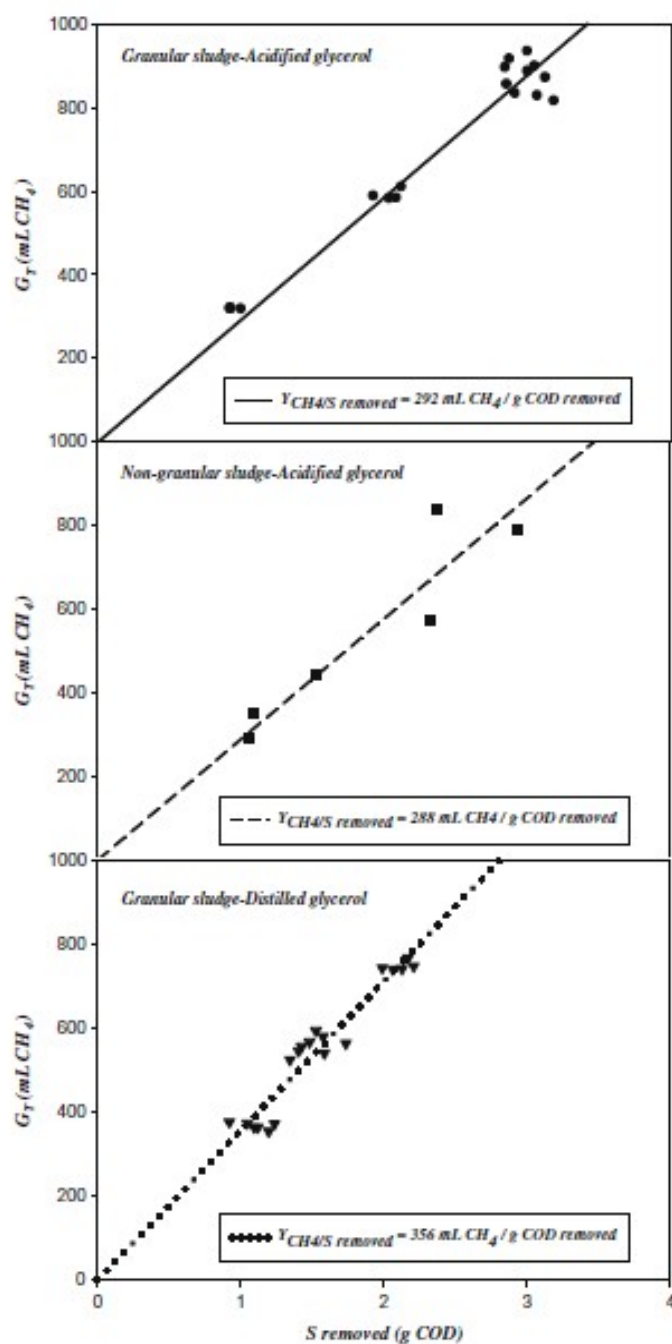


Figura 5.6: Variación del máximo volumen de metano obtenido experimentalmente (G_T) con el COD consumido, para obtener el coeficiente de rendimiento de metano utilizando los tres tipos de sustratos.

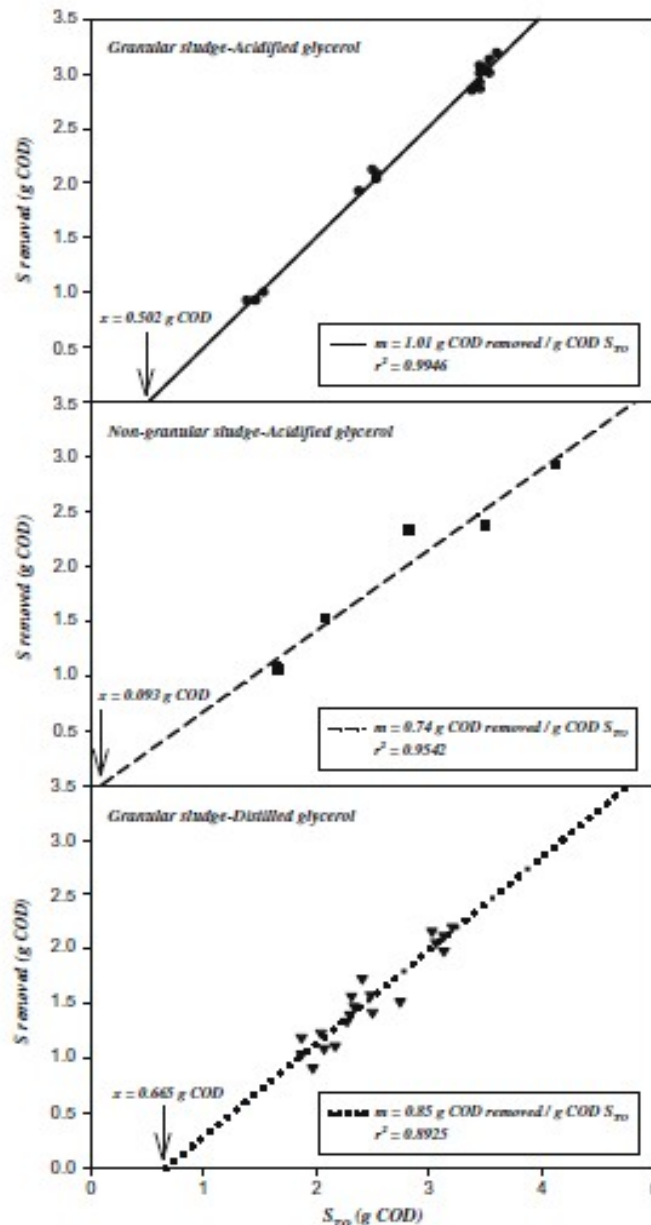


Figura 5.7: Gráfica de la cantidad de sustrato eliminado frente al sustrato añadido en todos los experimentos, para obtener el porcentaje de biodegradabilidad de los productos, utilizando los tres tipos de sustratos.

Considerando el crecimiento de la biomasa, 382 mL de metano son producidos teóricamente por cada gramo de COD eliminado. Experimentalmente, la efectividad del proceso en cada caso fue: 76% utilizando glicerina acidificada con lodo granular, 75% utilizando glicerina acidificada con lodo no granular y 93% utilizando glicerina destilada con lodo granular. Teniendo en cuenta estos resultados, la glicerina

destilada con lodo granular es la mejor opción de todas. Estudiar el porcentaje de COD eliminado es tan importante como evaluar la producción de metano, para determinar la biodegradabilidad del residuo. La mayor biodegradabilidad de la glicerina puede ser estudiarse representando la cantidad de sustrato eliminado frente al sustrato añadido para cada experimento. La Figura 5.7 muestra estos datos de forma que la pendiente de la línea denota el porcentaje de biodegradabilidad del residuo, que está en torno al 100% usando glicerina acidificada con lodo granular, 75% con la misma glicerina pero lodo no granular y 85% con la glicerina destilada y lodo granular. Estos valores se mantienen constantes a lo largo de las diversas cargas. La biodegradabilidad obtenida con la glicerina es similar a la obtenida con el agua residual del bioetanol, cuyo valor es un 80%.

En todos los casos, los reactores contienen COD soluble y no biodegradable antes de añadir el sustrato. En las mismas figuras, el valor del COD no biodegradable inicial fue de 0,502 g COD cuando se utilizó la glicerina acidificada con lodo granular, 0,093 g COD con la glicerina acidificada con lodo no granular y 0,665 g COD al añadir la glicerina destilada con lodo granular.

Teniendo en cuenta tanto el porcentaje de producción del metano, como la biodegradabilidad del residuo, la glicerina acidificada con lodo granular sería la mejor opción de las tres. Toda la concentración del sustrato sería eliminada, por lo tanto produciendo metano y crecimiento de la biomasa y obteniendo el 100% de biodegradabilidad y el 76% de efectividad a la hora de generar metano. Este hecho aseguraría simultáneamente el mantenimiento celular y la no acumulación de residuos en los reactores.

Cinética de la producción de metano

La Figura 5.8 muestra la variación en el volumen del metano acumulado (G) en función del tiempo para las cargas con los diferentes sustratos y tipos de lodo. Los resultados muestran que un mayor volumen de metano fue producido cuando el sustrato cargado aumentaba y el tiempo para la completa eliminación de la fracción biodegradable fue 40 h para ambos tipos de lodos.

Para caracterizar cada serie de experimentos cinéticamente, se describe la producción de metano con una cinética de primer orden. De acuerdo con este modelo, el volumen de metano acumulado (G) a un tiempo dado t (h) se ajusta con la siguiente ecuación:

$$G = G_m \left[1 - \exp(-k'_G \cdot t) \right] \quad (5.2)$$

Donde G_m es el máximo volumen de metano acumulado para un tiempo de digestión infinito; G vale cero a tiempo $t = 0$ y la velocidad de producción de gas se hace cero para un t infinito.

k'_G es una constante cinética aparente para la producción de metano (h^{-1}) que incluye la concentración de biomasa.

$$k'_G = k_G \cdot X \quad (5.3)$$

Donde k_G es la constante de producción de metano específica (L/g VSS h) y X la concentración de biomasa (g VSS/L).

Como se ha mencionado previamente, una mayor cantidad de gas producida conforme la carga aumenta. Además, las pendientes de las curvas también disminuyen con el aumento del tiempo. Esta disminución en la pendiente con el aumento del tiempo puede ser explicada por la disminución gradual en la concentración del sustrato biodegradable. La Tabla 5.5 muestra los valores de G_m y k'_G y sus desviaciones estándar obtenidas en los experimentos. Las desviaciones estándar son inferiores al 5% y 15% respectivamente para todas las cargas estudiadas. Esto sugiere que el modelo propuesto encaja adecuadamente con los datos experimentales.

Una vez que los valores de la concentración de la biomasa fueron determinados, los valores de la constante cinética de producción específica de metano, k_G , fue calculada utilizando la segunda ecuación. La Tabla 5.5 muestra estos valores de k_G . Esta constante disminuye con la concentración del sustrato para todos los experimentos, mostrando un proceso de inhibición. Específicamente el valor de k_G disminuye en la glicerina acidificada un 42% al cargar lodo granular y un 58% al cargar lodo no granular. Sorprendentemente, decrece un 76% al cargar la glicerina destilada. Este descenso tan acusado al usar glicerina destilada puede ser explicado por la acumulación en los reactores de la alcalinidad que fue añadida como nutriente. Por contra, la inhibición mostrada en la glicerina acidificada puede ser el resultado de dos causas: el aumento de la carga o la acumulación de fósforos debido al pretratamiento o ambos efectos simultáneamente. Para poder evitar el efecto por la concentración de fósforo, se añadió CaO a los reactores durante los experimentos.

Tabla 5.5: Valores de G_m , k'_G y k_G obtenidos para todas las cargas estudiadas utilizando los tres tipos de sustratos.

Tipo de sustrato y lodo	carga (g COD)	G_m (mL CH_4)	k'_G (h^{-1})	R^2	k_G (L/g·h)
Glicerina acidificada y lodo granular	1,0	323 ± 5	0.2075 ± 0.0117	0,9676	0,0384
	2,0	592 ± 5	0.1858 ± 0.0053	0,9909	0,0338
	3,0	857 ± 7	0.1316 ± 0.0036	0,9798	0,0246
Glicerina acidificada y lodo no granular	1,0	318 ± 11	0.1655 ± 0.0177	0,9527	0,0203
	1,5	451 ± 8	0.1175 ± 0.0151	0,9960	0,0178
	2,0	590 ± 15	0.1216 ± 0.0091	0,9698	0,0190
	3,0	789 ± 20	0.0749 ± 0.0059	0,9716	0,0128
Glicerina destilada y lodo granular	1,0	375 ± 6	0.2006 ± 0.0105	0,9548	0,0131
	1,5	578 ± 5	0.1372 ± 0.0048	0,9784	0,0101
	3,0	766 ± 15	0.0829 ± 0.0046	0,9697	0,0068

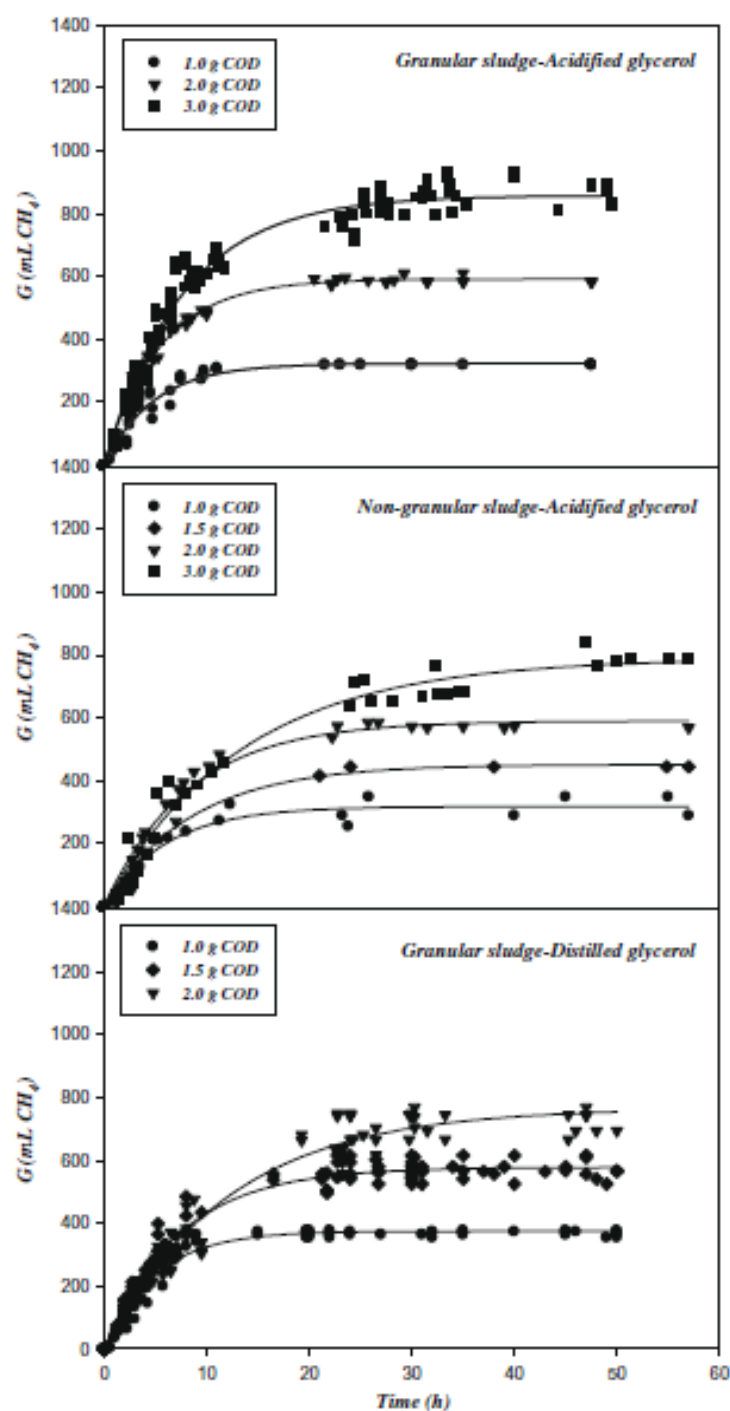


Figura 5.8: Variación del volumen de metano acumulado (G) en función del tiempo, para las cargas de 1,0, 1,5, 2,0 y 3,0 g de COD utilizando los 3 tipos de sustratos

Además, los valores teóricos de la máxima producción de metano (G_m) fue calculada usando la primera ecuación y representada (Figura 5.9) respecto sus valores experimentales correspondientes. Las desviaciones obtenidas fueron inferiores al 5% en prácticamente todos los casos, por lo cual se sugiere nuevamente que el modelo puede ser utilizado para predecir exactamente el proceso experimental.

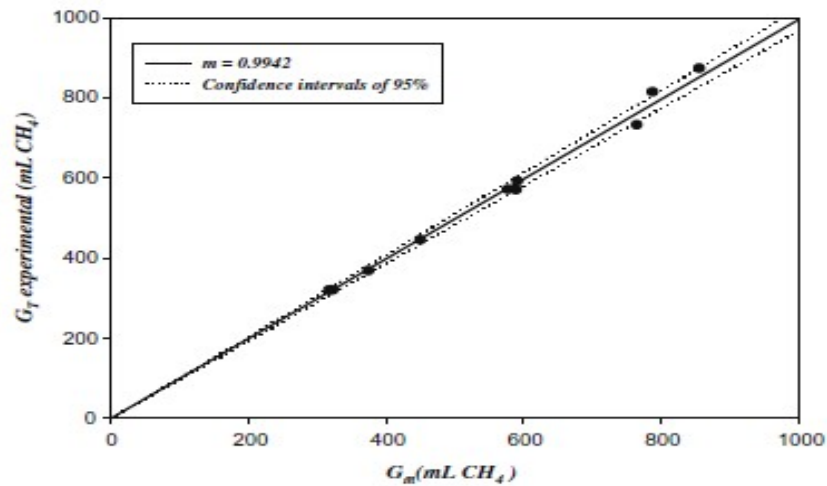


Figura 5.9: Comparación entre los valores de producción máxima de metano experimental (G_T) y los valores teóricos (G_m) predichos por la ecuación 5.2.

Para comparar los diferentes sustratos y tipos de lodos, la velocidad específica de producción de metano, r' ($\text{mL CH}_4/\text{g VSS h}$), fue definido como el volumen de metano generado por gramo de sólidos en suspensión volátiles y por hora en cada serie de experimentos. Como puede verse en la Figura 5.10, los valores de r' fueron siempre mayores usando lodo granular y glicerina acidificada al mismo tiempo. Los valores más bajos se consiguieron usando glicerina destilada con una alta concentración de alcalinidad.

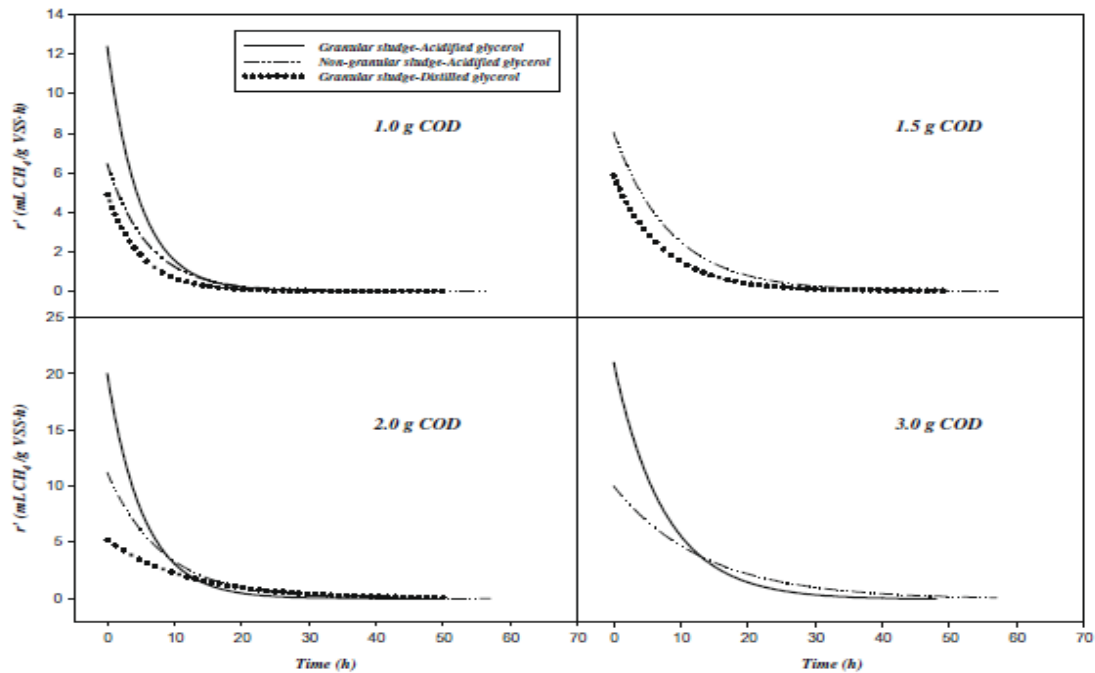


Figura 5.10: Variación de la velocidad de producción de metano r' , en función del tiempo, para cada carga y los diferentes sustratos.

Velocidad de carga orgánica (OLR)

La velocidad de carga orgánica (OLR) para cada sustrato y tipo de lodo fue determinada utilizando los datos experimentales. Los valores de OLR no fueron excesivamente altos en ninguna serie de experimentos, comparándolo con otros tipos de sustratos biodegradables.

Los valores de OLR, expresados como g COD/g VSS d, tienen en cuenta tanto la concentración de biomasa como la carga orgánica, es una variable muy útil para comparar resultados. Los valores más altos fueron obtenidos con la glicerina acidificada con lodo granular; 0,21 – 0,38 g COD/g VSS d. Por el contrario, cuando se utiliza la glicerina acidificada con el lodo no granular, el valor obtenido está comprendido entre 0,12 – 0,26 g COD/g VSS d y 0,075 – 0,080 g COD/g VSS d utilizando glicerina destilada con lodo granular. La Figura 5.11 muestra la evolución de la constante cinética de producción específica del metano, k_G con la velocidad de carga orgánica para cada sustrato y tipo de lodo estudiado.

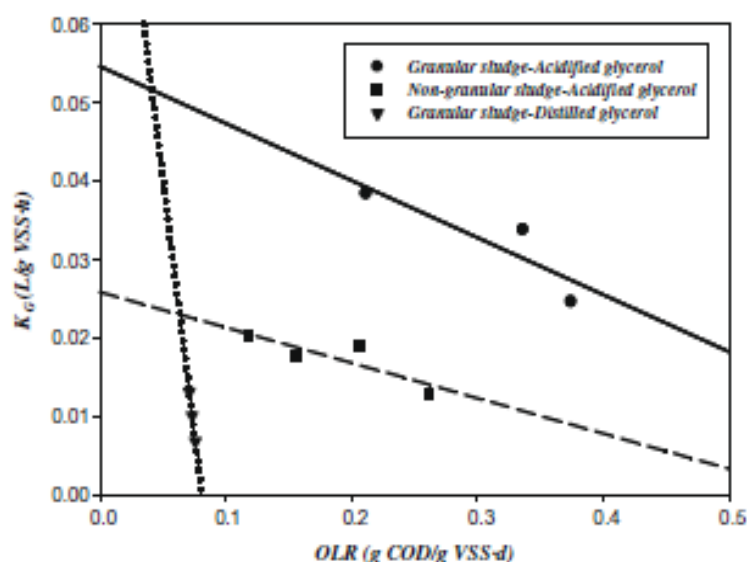


Figura 5.11: Variación de la constante cinética específica K_G con la velocidad de carga orgánica, para los tres tipos de sustratos.

Una fuerte disminución se observa en el valor de k_G cuando la OLR aumenta en la glicerina destilada. Aunque la constante también disminuye al usar glicerina acidificada, su disminución no es tan pronunciada. Adicionalmente, este sustrato permite a los reactores operar de manera estables con altas velocidades de carga orgánica. Finalmente, de acuerdo con criterios económicos, la glicerina acidificada es la más apropiada. Dado que el lodo granular muestra valores k_G el doble de altos que los del lodo no granular, el tratamiento anaeróbico de la glicerina se puede llevar a cabo añadiendo lodo granular a la glicerina acidificada.

Sin embargo, una opción para mejorar la OLR podría ser mezclar la glicerina con

algún otro residuo orgánico y estudiar su co-digestión. Esta investigación formaría parte de lo que se conoce con el concepto de biorefinería; un término relativamente nuevo que se refiere a la conversión de la materia de base en otros productos químicos de alto valor añadido y en energía. Por lo tanto, esta es una estrategia considerada como importante para conseguir un desarrollo sostenible.

5.4.3. Conclusiones

Los resultados obtenidos a través de esta investigación revelan que los residuos que contienen glicerina derivada de la producción del biodiésel después del pretratamiento tiene un alto nivel de biodegradabilidad anaerobia y una cantidad sustancial de metano puede ser obtenida de esta manera. El mayor rendimiento de metano fue obtenido utilizando glicerina destilada con lodo granular, pero una fuerte inhibición se observó al aumentar la carga. El uso de lodo granular con glicerina acidificada fue la que mejores resultados mostró para revalorizar la glicerina anaeróbicamente dado que la biodegradabilidad obtenida estuvo en torno al 100% y el rendimiento de metano fue de $0,306 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ de glicerina acidificada (a 1 atm y 25 °C).

6. Resumen y conclusiones

6.1. Resumen

El objeto de este estudio ha sido el de buscar una salida limpia y rentable a la glicerina. Se ha enfocado el trabajo hacia la glicerina obtenida en la producción de biodiésel en todos los casos, aunque en ocasiones ha sido comparada con la glicerina refinada que se utiliza principalmente en los campos de la farmacéutica y cosmética, simplemente para estudiar sus rendimientos en comparativa.

Aunque la glicerina sin refinar se puede obtener a partir de otras industrias, como las encargadas de síntesis de ácidos grasos, se ha focalizado el estudio en la glicerina obtenida tras la producción de biodiésel. Durante este proceso por cada 1000 kg de biodiésel producido, se obtiene alrededor de 10 kg de glicerina, este subproducto no es puro, ya que suele contener restos de agua, catalizador y ácidos grasos como residuos principales, por lo que para poder comercializarla se tendría que aplicar un proceso de purificación. Económicamente esta opción es poco interesante, ya que las cantidades que se están produciendo de glicerina, están aumentando año a año, haciendo que caiga su valor en el mercado.

En 2005 se produjeron en Europa, según los datos de *European Biodiesel Board*, más de tres millones de toneladas de biodiésel, lo que supone un crecimiento del 64,7% con respecto a 2004. En 2006 hubo una producción de cinco millones de toneladas, un 54% más que el año anterior. Y las expectativas siguen por este camino esperándose para el año 2010 una producción anual diez millones de toneladas de biodiésel y por tanto un millón de toneladas de glicerina. De ahí la importancia de encontrar nuevas aplicaciones para este producto. Por lo tanto, se tiene que buscar una salida a esta glicerina, que no sólo contribuya al desarrollo de

fuentes de energía más limpias, sino que además nos da un rédito económico, que haga que la producción de biodiésel sea más rentable, para poder ser así competitivo frente a los combustibles derivados del petróleo, los cuales, no sólo son limitados y cada vez más escasos, sino que también producen unas emisiones contaminantes considerablemente más elevadas.

Una salida para la glicerina puede encontrarse dentro de la misma industria de los combustibles ya que se ha estudiado la utilización de la glicerina como aditivo de combustible mediante su transformación previa.

La eterificación de la glicerina es un proceso que presenta ciertas ventajas, ya que no sólo se da salida a la glicerina sino que además se confiere al combustible unas ventajas, el uso de estos éteres oxigenados puede reducir las emisiones, principalmente materia particulada, CO y compuestos carbonilos en los gases de escape. La glicerina se puede eterificar con isobutileno y alcohol terbutílico, pero el proceso que se ha estudiado ha sido el de la eterificación de la gasolina procedente de FCC con la glicerina. La reacción se llevó a cabo en un autoclave durante 10 horas, probando tres catalizadores diferentes: zeolita- β , Amberlist 15 y Amberlist 16. Tras la reacción se estudió el número de octano, la presión de vapor de mezcla y la temperatura de destilación. El catalizador idóneo fue la resina Amberlist 16, que dio una conversión completa de la glicerina, con sólo 10 gramos de catalizador a una temperatura de 70 °C. La gasolina eterificada resultó tener mayor octanaje que la original, debido a la presencia de productos de éteres con mayor octanaje, el bRvp disminuyó de 6,5 hasta 4,5 psi y la densidad se mostró casi idéntica a la gasolina procedente del FCC. La curva de destilación de la gasolina eterificada con glicerina se mostró mucho más similar a la curva de la gasolina FCC que la curva de gasolina eterificada con etanol. Viendo estos resultados se puede concluir que la eterificación con glicerina es una buena solución tanto para dar salida a la glicerina del biodiésel como para mejorar la gasolina FCC.

Otra opción en la adición de combustibles es la conversión de la glicerina desechada en la producción de biodiésel hacia hidrocarburos lineales de cadena larga para su uso como combustibles líquidos. El método a seguir es acoplar la obtención de gas de síntesis mediante reformado de la glicerina sobre catalizador de PtRe, para usarlo después en una síntesis Fischer-Tropsch obteniendo la conversión a alcanos líquidos. Debido al catalizador, no es necesario elevar la presión en la unidad de reformado, con lo cual el acople con la unidad de Fischer-Tropsch hace que se eviten unidades de compresión intermedias. Operando ambos reactores a las mismas presiones se consigue que la temperatura en la unidad de reformado sea mayor que la del reactor Fischer-Tropsch, consiguiendo una buena conversión y selectividad hacia C_5 . Las condiciones finales fueron de 17 bares de presión para ambos y de 573 y 548 K de temperatura respectivamente. Económicamente es un proceso ventajoso, puesto que la única materia prima es la glicerina cruda del biodiésel que cada vez tiene un

precio menor, obteniéndose una gasolina que se puede comercializar a precio de mercado obteniéndose beneficios.

Aunque la glicerina puede aprovecharse energéticamente como combustible, resulta más ventajoso transformarla en productos de alto valor añadido. Así, a partir de la fermentación, la oxidación catalítica, la esterificación selectiva etc. de la glicerina, se pueden producir derivados de la misma con aplicaciones como detergentes, aditivos alimentarios, productos cosméticos, lubricantes etc. Sin embargo, una de las alternativas más recientes y más interesantes, consiste en la transformación de la glicerina en productos que puedan sustituir parcialmente al gasóleo de automoción, por lo que pueden considerarse, a su vez, biodiésel y, por lo tanto, su utilización contribuye a alcanzar los objetivos de la Directiva Europea 2003/30/CE. En este contexto, la glicerina puede transformarse en dos tipos de productos diferentes: éteres de glicerina, a partir de su eterificación con olefinas ligeras; o ésteres de glicerina, a partir de su esterificación con ácidos carboxílicos o su transesterificación con ésteres. Otro tipo de combustible que puede obtenerse a partir de la glicerina es el hidrógeno, el cual iría unido al desarrollo de las pilas de combustible, su obtención se ha estudiado no solo a través de las rutas termoquímicas sino también a través de rutas biotecnológicas, sirviéndose de microorganismos capaces de asimilar la glicerina para dar H_2 y otros compuestos de valor como resultado.

En cuanto al estudio de la obtención de productos de alto valor añadido a partir de la glicerina, se ha tratado los temas de la oxidación catalítica y de la esterificación.

La glicerina es una molécula altamente funcionalizable, en la que se pueden oxidar diferentes partes estructurales. En el caso de la oxidación catalítica con aire, se pueden obtener diferentes productos dependiendo del lugar en el que se sitúe la oxidación por medio de catalizadores de platino, la reacción de oxidación de la glicerina hacia la oxidación del alcohol primario, da ácido glicérico (GLYA), la oxidación del alcohol secundario da dihidroxiacetona (DHA) y ácido hidroxipirúvico (HPYA), estos productos al obtenerse a partir de la glicerina suelen tener un alto coste, pero al utilizar en el proceso glicerina procedente del biodiésel, se obtienen unos productos a menor coste. Normalmente el platino es más selectivo hacia los alcoholes primarios que hacia los secundarios, pero esto se puede corregir asociando el platino con otros metales pesados como son el bismuto y plomo. La reacción se lleva a cabo en un reactor termostatzado a 333 K y en atmósfera de nitrógeno, con agitación continua y añadiendo después la glicerina y el burbujeo del aire. Para calibrar el pH con la supervisión de un pHmetro, se añadió una disolución al 30% de hidróxido de sodio. Para la oxidación hacia ácido glicérico se encontró que la velocidad aumentaba al incrementar el pH, dependiendo de este pH también se encontraron diferentes selectividades, siendo mayores para valores altos en el pH. Para obtener una oxidación del alcohol secundario y la obtención de

dihidroxiacetona, el catalizador de paladio se asoció con bismuto, como se mostraba en la bibliografía, a menores pH se obtuvo principalmente DHA aunque con rendimientos del 37% y conversiones del 70%, se mejoraron experimentos anteriores, en los que apenas se superaba el rendimiento del 20% y la conversión del 30%.

Los ésteres de ácidos grasos, son utilizados como materias primas para emulsificadores, como agente de engrase en alimentación, en textiles, lubricantes en plásticos pinturas y aditivos, cuidado personal, surfactantes y materias base en perfumes. Su preparación convencional con ácido traía consigo problemas de corrosión con los catalizadores, los vertidos, etc. Para ello se fueron desarrollando nuevas zeolitas con carácter ácido, llegando a materiales mesoporosos conteniendo aluminio y zirconio, que sustituyen a los ácidos como catalizadores de la reacción de glicerina en presencia de ácido láurico con un medio de dióxido de carbono supercrítico como agente desorbente. Fueron sintetizados varios catalizadores mesoporosos para realizar la parte experimental y comparar sus resultados, AIMMS-H(50); AlZrMMS-H(150-50); AlZrMMS-H(100-50) y AlZrMMS-H(50-50). El reactor se cargó con la glicerina, el ácido láurico y 0,1 g de catalizador, los productos obtenidos fueron analizados mediante cromatografía de gases. Tras el análisis de las isothermas de desorción de los catalizadores, se observó que los sitios ácidos aumentaban con el contenido en alúmina. Se obtuvo que el mejor comportamiento catalítico era con el catalizador AlZrMMS-H(150-50), el de mayor contenido en alúmina, con el aumento de la temperatura aumenta la conversión del ácido láurico, siendo a altas temperaturas cuando desciende la selectividad a monolaurin, aumentando para dilaurin y trilaurin. La influencia del tiempo de reacción en cuanto a la actividad catalítica, mejora con el aumento del tiempo, hasta las 18 h, tiempo a partir del cual vuelve a caer esta actividad. La presión del CO₂ influye negativamente en la conversión del ácido láurico, con lo que las condiciones óptimas para esta reacción fueron de una temperatura de 150 °C, tiempo de reacción de 18 h y presión de 10 MPa.

Una de las valorizaciones más interesantes de la glicerina es la producción de hidrógeno, por su valor y su extendida aplicación en la industria química. En su obtención por medio de las rutas termoquímicas, se han estudiado los siguientes procesos: el reformado con vapor de agua, la oxidación parcial, el reformado autotérmico, el reformado en fase acuosa y el reformado en agua supercrítica.

El reformado con vapor de agua ha sido estudiado con la absorción in situ de CO₂ para desplazar la reacción de intercambio (water gas shift) y aumentar la producción de hidrógeno. La reacción se lleva a cabo vaporizando la glicerina y utilizando un catalizador de níquel soportado en alúmina con dolomita como agente absorbente del CO₂. Como productos se obtuvieron gases de hidrocarburo y los gases

permanentes H_2 , CO , N_2 , O_2 y CO_2 . La temperatura óptima a la que se consiguieron las mayores conversiones, está entre los 500 y 700 °C, pero la absorción de CO_2 con la dolomita no fue tan efectiva a 700 °C como a temperaturas más bajas, mientras que por debajo de los 500 °C se encuentran importantes deposiciones de coque. Así pues en las condiciones óptimas se puede obtener una corriente de hidrógeno con una pureza cercana al 90%.

Las principales ventajas de la oxidación parcial respecto al reformado con vapor de agua están en la naturaleza de la reacción, que es exotérmica y en el tamaño del reactor, que no necesita aporte de calor. La producción de H_2 y CO , fue analizada a diferentes temperaturas, presiones y relaciones molares de O_2 y N_2 respecto a $C_3H_8O_3$, obteniéndose siempre una conversión de la glicerina superior al 99,99%, con lo cual puede considerarse que la conversión es completa utilizándose un catalizador de Rh soportado sobre Ce. Las condiciones óptimas obtenidas en este proceso están dirigidas hacia la máxima producción de hidrógeno con la conversión completa de la glicerina. A una temperatura entre 1000-1100 K, 1 atm de presión y una relación molar entre oxígeno y glicerina entre 0,4 y 0,6, existe una conversión completa de la glicerina, obteniendo un máximo en la producción de hidrógeno entre 78,93 y 87,31%. Se puede operar a temperaturas por debajo de la óptima para obtener una mayor rentabilidad del proceso, pero esto conlleva una formación de coque con el que el catalizador se desactivaría. Los gases inertes, en este caso el N_2 , consiguen un ligero aumento en el rendimiento del hidrógeno, pero su utilización en grandes cantidades se ha de evitar para no perder energía en su calentamiento. Los productos obtenidos pueden aplicarse directamente en gran variedad de pilas de combustible.

El reformado autotérmico es otro proceso en el que no se necesita aporte de calor, al tratarse de una combinación entre el reformado con vapor de agua y la oxidación parcial. En el reformado autotérmico la producción de hidrógeno aumenta con la temperatura y la relación vapor de agua/glicerina. También interesa minimizar la producción de CO para poder usar el gas de producto directamente en pilas de combustible. La formación de CH_4 compite directamente con la formación de hidrógeno, pero a altas temperaturas, esta producción es mínima, la única consecuencia negativa de las altas temperaturas es la formación de depósitos de carbono en el reactor. El reformado autotérmico ofrece muchas ventajas desde el punto de vista técnico y económico, minimizando la demanda de calor, lo que lo hace más atractivo y competitivo que métodos anteriores. Los resultados muestran que altas temperaturas, altas relaciones vapor de agua/glicerina y bajas relaciones oxígeno/glicerina son los más adecuados para este proceso, concretando, se pueden utilizar temperaturas entre 900K y 1000K, relaciones S/G entre 9 y 12 y relaciones O/G entre 0,0 y 0,4 para una buena producción de hidrógeno. El número máximo de moles que se pueden obtener en condiciones termoneutras es de 5,62 y 5,43 moles de H_2 por cada mol de glicerina. Bajo estas condiciones óptimas, la formación de metano y carbono puede disminuirse a un nivel casi indetectable.

El reformado en fase acuosa es un proceso con ahorro de energía, ya que trabaja a bajas temperaturas, favoreciendo la reacción de intercambio (water gas shift), lo que proporciona bajos niveles de CO. La reacción es endotérmica, una mayor temperatura y presión favorece la formación de hidrógeno. Una mayor concentración de glicerina en la alimentación, reduce el rendimiento en la producción de hidrógeno, pero la metanación a mayores concentraciones también se reduce. A la hora de probar varios catalizadores, se experimentaron varios soportes y varios metales. El metal que mejor rendimiento daba era el Pt, mientras que el soporte que mayor actividad mostró fue la alúmina. Otra característica importante era la sinterización, siendo el soporte de carbono activo el que menos problemas presentaba, pero ninguno de los siguientes presentaba desactivación Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/AC y Pt/HUSY. Con lo cual los catalizadores que mejor rendimiento global mostraron fueron los de Pt sobre alúmina.

El reformado en agua supercrítica está siendo estudiado actualmente debido a las propiedades de densidad, constante dieléctrica, los enlaces de hidrógeno, conductividad térmica, miscibilidad y calor específico. En la reacción se utilizó como catalizador Ru/Al₂O₃. Se observó que los tiempos de reacción tienen que ser cortos, para que no se favorezca la metanación. Aunque se alcanzaron rendimientos muy próximos a los teóricos con glicerina diluida a 800 °C, también se puede gasificar completamente concentraciones de hasta el 40% en peso de glicerina, pero con un incremento en la producción de metano. El rendimiento de hidrógeno se encontró que aumentaba con el incremento de la temperatura.

Una nueva vía de investigación para obtener hidrógeno y otros productos valiosos a partir de la glicerina, es la de utilizar rutas biotecnológicas para su tratamiento.

Existe un gran número de microorganismos capaces de metabolizar la glicerina pertenecientes al grupo de las bacterias y de las levaduras para sintetizar productos de alto valor añadido en la industria química. Entre los productos que se pueden obtener por metabolización de las bacterias destacan el 1,3-propanediol, dihidroxiacetona, ácido propiónico, ácido succínico, butanol, etanol y formato. A partir de levaduras se puede obtener fosfato-3-glicerina y fosfato de dihidroxiacetona. La levadura *Yarrowia Lipolytica* es capaz de sintetizar la glicerina para la obtención de biosurfactantes y ácidos orgánicos. Estos biosurfactantes son demandados debido a que los surfactantes sintéticos procedentes del petróleo son muy tóxicos para el medio ambiente, pero las condiciones de cultivo deben ser lo suficientemente económicas para que sea rentable su producción. De la producción de ácidos orgánicos destaca la obtención de ácido cítrico, siendo el ácido orgánico con mayor producción por proceso fermentativo. El precio de la glicerina procedente de la industria del biodiésel resulta clave para valorar la viabilidad económica de estos cultivos, conforme más bajo sea el precio de la materia prima, más

competitivos serán estos procesos.

Otra opción es la obtención de hidrógeno mediante un proceso de fotofermentación de la glicerina con la bacteria *Rhodopseudomonas palustris*. Se trata de un proceso catalizado por la nitrogenasa, por lo que la presencia de amonio hace disminuir el rendimiento en la obtención de hidrógeno, por contra, al añadir glutamato como complemento se consiguen mejores rendimientos. Al comparar el rendimiento de la glicerina refinada con la cruda, se obtuvieron unos resultados muy similares, siendo ligeramente superiores en la glicerina pura, lo que indica que los contaminantes de la glicerina cruda no son inhibitorios para el proceso, pudiendo utilizarse esta vía para la obtención de hidrógeno.

Por último, dentro de las rutas biotecnológicas, se ha estudiado la adición de biomasa y la obtención de metano a partir de la digestión anaerobia de la glicerina. Se trabajó con dos glicerinas tratadas por diferentes procesos, para obtener glicerina acidificada y glicerina destilada, para cada tipo de glicerina se añadieron dos tipos de lodos: gránulos activos de biomasa y sedimentos no granulares. Estos tratamientos proporcionan a la glicerina un alto nivel de biodegradabilidad. Tras realizar los experimentos se obtuvo que el mayor rendimiento de metano fue obtenido utilizando la glicerina destilada con lodo granular, pero al aumentar la carga apareció una fuerte inhibición. Por lo tanto, el uso de lodo granular con glicerina acidificada fue la que mejores resultados mostró, siendo la biodegradabilidad casi del 100% y el rendimiento de metano de $0,306 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ glicerina.

6.2. Conclusiones

El principal propósito de este trabajo es el de buscar salidas a la glicerina que se forma como subproducto en la elaboración del biodiésel, o en otras industrias oleoquímicas. La glicerina tiene más de 1.500 usos conocidos, no obstante en este momento las aplicaciones más importantes se derivan de su destino para la industria de la alimentación que además, es también el que más crece con tasas del 4% anual. La cosmética y cuidado personal le sigue en importancia con tasas de crecimiento anual que superan el 3,5%. La calidad de glicerina que se obtiene como coproducto en la fabricación de biodiésel depende de varios factores, pero principalmente del proceso tecnológico, del tipo de aceite y del tratamiento posterior para concentrarla y refinarla en función de los usos a los que vaya a ir destinada. Por lo tanto su venta hacia la industria alimentaria o cosmética se ve limitada por razones económicas, ya que si sumamos los gastos procedentes de la propia elaboración del biodiésel a la necesidad de refinar la glicerina, se obtienen más pérdidas que beneficios. Además de la necesidad de amortizar los costes de producción, un 10% en la producción del biodiésel es la glicerina obtenida como subproducto, siendo que para el año 2010 se espera una producción mundial de diez millones de toneladas de biodiésel, se

obtendrá un millón de toneladas de glicerina, con lo que con el paso del tiempo se iría generando un excedente que no podrían absorber las industrias compradoras de este subproducto. Por lo tanto necesitamos encontrar soluciones, que no sólo puedan absorber la gran cantidad de glicerina producida sino que además nos proporcione una viabilidad económica en el proceso de la obtención de biodiésel, lo que reportaría beneficios económicos y medioambientales por el hecho de sustituir los combustibles derivados del petróleo.

La aplicación más directa de este estudio, sería la de utilizar la glicerina como aditivo de combustibles, ya que se trata de obtener productos de similares características. Con lo que una misma planta de biodiésel podría comercializar también estos aditivos sin necesidad de venderlos a intermediarios. Tanto la eterificación como el proceso combinado de reformado y síntesis Fischer-Tropsch, nos dan unos aditivos que pueden mejorar las características de las gasolinas, con lo que además de dar salida a la glicerina, obteniendo una rentabilidad, se obtendría un producto que mejoraría las características del combustible haciéndolo ligeramente menos contaminante. En el caso de la eterificación se obtiene un producto de parametros muy similares a la de la gasolina habitual y en el caso de la síntesis Fischer-Tropsch se obtiene un hidrocarburo que puede ser utilizado como combustible, sin necesidad de obtenerlo a partir de la industria petroquímica.

La obtención de productos de alto valor añadido es quizá la mejor manera de rentabilizar la glicerina bruta que se obtiene como subproducto, pero hay que tener en cuenta la demanda actual de los productos obtenidos, el ácido glicérico y la dihidroxiacetona en el caso de la oxidación selectiva y los lauratos en la esterificación. Debido a la aplicación de catalizadores mesoporosos las conversiones obtenidas son muy elevadas. Mediante rutas biotecnológicas la obtención de 1,3-propanediol, biosurfactantes y ácidos orgánicos, parece ser más rentable, debido a los bajos costes de las fermentaciones microbianas, tratándose además de tres productos altamente demandados tanto en la industria de la limpieza para los biosurfactantes y el alcohol, como en el de la alimentación en el caso del ácido cítrico.

Sin dejar de lado el estudio biotecnológico, se tiene la alternativa de la digestión anaerobia de la glicerina, tratando la glicerina por su mejor biodegradabilidad. Esta opción permite obtener como producto gas metano, que principalmente se utiliza para su combustión, que produce CO_2 , un gas causante del efecto invernadero. Sin embargo, por proceder el metano de glicerina generada de la fabricación de biodiesel a partir de aceites vegetales producidos mediante fotosíntesis, el balance neto de CO_2 es neutro. Y la última opción biotecnológica sería la fotofermentación de la

glicerina para la producción de hidrógeno, obteniendo unos rendimientos muy aceptables a partir de la glicerina cruda, es una solución que aun está por mejorar, ya que las velocidades de obtención de hidrógeno no son tan efectivas como en el caso de los procesos termoquímicos.

Por último queda la solución más limpia de todas, que es una alternativa hacia donde dirigir el futuro de los combustibles, la producción de hidrógeno. En el estudio de la producción de hidrógeno por rutas termoquímicas, se han valorado 5 caminos diferentes: reformado con vapor de agua, oxidación parcial, reformado autotérmico, reformado en fase acuosa y reformado en agua en estado supercrítico.

De las tres primeras opciones cabe destacar que la más ventajosa sería el reformado autotérmico, puesto que es una combinación de ambas, en las que no se necesita aporte de energía, con lo que los gastos de producción disminuirían de forma considerable. Además si se aplica la absorción de CO_2 , la corriente de productos contendría casi únicamente hidrógeno, con lo que su posterior aplicación a las pilas de combustible no necesitaría ningún tipo de pretratamiento. Aunque se produce menor cantidad de hidrógeno en el proceso de reformado autotérmico respecto al reformado con vapor, la integración calórica del autotérmico, lo hace más atractivo y competitivo.

El reformado en fase acuosa es un proceso ahorrador de energía ya que no necesita de la vaporización de agua e hidrocarburos oxigenados, además se lleva a cabo a bajas temperaturas, por lo que tampoco es necesario un fuerte aporte energético, como en el caso del reformado autotérmico. Los rendimientos obtenidos son algo menores que en los casos anteriores. Un inconveniente es que hay que trabajar con alimentaciones de glicerina muy diluidas, en torno al 5-10%.

Para el reformado en agua en estado supercrítico cabe destacar que es un proceso en el que se necesitan pocas cantidades de catalizador para conseguir buenos resultados, además se minimizan las deposiciones de carbono. Al trabajar a altas presiones también se puede ahorrar los costes de presurizar el hidrógeno obtenido para su almacenamiento. Entre los inconvenientes que existen con esta técnica, es que al estar poco desarrollada presenta dudas, la alimentación tiene que ser diluida entre un 5 y un 40% y además el agua en estado supercrítico tiene unas propiedades altamente corrosivas que pueden afectar a los materiales de construcción del reactor.

Cabe destacar de este trabajo que hay muchas alternativas para poder tratar y aprovechar la glicerina excedente de la producción del biodiésel y que lo ideal es que sean opciones que sean lo más beneficiosas posibles para el medioambiente y que, para independizarnos del uso de los combustibles fósiles deben ser económicamente competitivas. Por lo que es destacable tanto los tratamientos

biotecnológicos en los que sólo se necesita el aporte de unas condiciones de vida microbiológicas como los procesos en los que se obtiene hidrógeno, puesto que se trata de un combustible de futuro cuyo uso no es contaminante y su demanda está en auge debido al desarrollo de las pilas de combustible.

7. Bibliografía

Adhikari, S., Fernando, S. y Haryanto, A. (2009) Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*. 50, pp. 2600 – 2604.

Baocai, Z., Xiaolan, T., Young, L., Yide, X. y Wenjie, S. (2007) Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria - supported metal catalysts. *Journal of Hydrogen Energy*. 32, pp. 2367 – 2373.

Binlin, D., Rickett, G.L., Dupont, V., Williams P., Haisheng, C., Yulong, D. y Mojtaba, G. (2010) Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption. *Bioresource Technology*. 101, pp. 2436 – 2442.

Biodiésel spain Biocombustibles de segunda generación. *Biodieselspain.com*.
<http://www.biodieselspain.com/2007/07/11/biocombustibles-de-segunda-generacion/>

Biodisol Biodiésel: materias primas para su producción. *Biodisol.com*.
<http://www.biodisol.com/biodiesel-que-es-el-biodiesel-definicion-de-biodiesel-materias-primas-mas-comunes/biodiesel-materias-primas-con-que-se-fabrica-biodiesel-aceites-y-grasas-produccion/>

- Bird, A.J., Pant, K.K. y Gupta, R.** (2008) Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*. 87, pp. 2956 – 2960.
- Carranza, F.** ¿Es el biodiésel un combustible alternativo para los medios de transporte?. *Documentos técnicos*. <http://www.autocity.com/documentos-tecnicos/index.html?codigoDoc=355>
- Casares, A.J.** La producción y el uso de Biodiésel en España. Caso particular de Andalucía. *Eumed.net*. <http://www.eumed.net/ce/2006/ajct.htm>
- Construmática** ¿Qué hacemos con la glicerina? *Construmática.com*. http://www.construmatica.com/construpedia/Categor%C3%ADa:%C2%BFQu%C3%A9_Hacemos_con_la_Glicerina%3F
- Dufour, J.** ¿Qué hacer con la glicerina procedente de las plantas de biodiésel? *madri+d*. <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2006/06/29/33193>
- Fangrui, M. y Hanna, M.A.** (1999) Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70, pp. 1 – 15.
- Fonseca, P., Felix, T., Cardoso, G. y Zarur, M.A.** (2009) Glycerol valorization: New biotechnological routes. *Food and Bioproducts Processing*. 87, pp. 179 – 186.
- Frusteri, F., Arena, F., Bonura, G., Cannilla, C., Spadaro, L. y Di Blasi, O.** (2009) Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A-General*. 367, pp. 77 – 83.
- García, R., Besson, M. y Gallezot, P.** (1995) Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A-General*. 127, pp. 165 – 176.
- Guodong, W., Yunpeng, X., Huaijun, M., Zhusheng, X. y Zhijian, T.** (2008) Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33, pp. 6657 – 6666.
- Hao, W., Xiaodong, W., Maoshuai, L., Shengping, W. y Xinbin, M.** (2009) Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34, pp. 5683 – 5690.

- Henao, C., Simonetti, D., Dumesic, J. y Maravelias, C.** (2009) Conversion of Glycerol to Liquid Fuels. *10th International Symposium on Process Systems Engineering*.
- Kiatkittipong, W., Suwanmanee, S., Laosiripojan, N., Prasertthdam, P. y Assabumrungra, S.** (2010) Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender. *Fuel Processing Technology*. 91, pp. 456 – 460.
- Kivistö, A., Santala, V. y Karp, M.** (2010) Hydrogen production from glycerol using halophilic fermentative bacteria. *Bioresource Technology*. 101, pp. 8671-8677.
- May, A., Salvadó, J., Torras, C. y Montané, D.** (2010) Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. *Chemical Engineering Journal*. 160, pp. 751-759.
- Nianjun, L., Xianwen, F., Fahai, C., Tiancun, X. y Edwards, P.** (2008) Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*. 87, pp. 3483–3489.
- Sabourin-Provost, G. y Hallenbeck, P.** (2009) High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresource Technology*. 100, pp. 3513–3517.
- Sakthivel, A., Nakamura, R., Komura, K. y Sugi, Y.** (2007) Esterification of glycerol by lauric acid over aluminium and zirconium containing mesoporous molecular sieves in supercritical carbon dioxide medium. *Journal of Supercritical Fluids*. 42, pp. 219 – 225.
- Siles, J.A., Martín, M.A., Chica, A.F. y Martín, A.** (2009) Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*. 100, pp. 5609–5615.
- Wenju, W. J.** (2010) Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*. 91, pp. 1401-1408.