



Escuela  
Universitaria  
Ingeniería  
Técnica  
Industrial  
ZARAGOZA

# **APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DEL GLICEROL COMO COMBUSTIBLE DE SEGUNDA GENERACIÓN**

Proyecto Fin de Carrera

**JENNIFER ORMAZ AZNAR – Septiembre 2010**

Universidad de Zaragoza. Ingeniería Técnica Industrial Mecánica.

---

# Índice

---

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 PERSPECTIVA.....	1
1.2 BIOCOMBUSTIBLES - BIOCARBURANTES. ....	3
1.3 BIODIESEL.....	4
1.3.1 Obtención del biodiesel. ....	5
1.3.2 Glicerina como subproducto del biodiesel. ....	5
1.3.3 Producción mundial de biodiesel.....	6
1.3.4 Producción española de biodiesel. ....	7
1.4 OBJETIVOS DEL PROYECTO. ....	10
<b>CAPÍTULO 2: ESTRATEGIA EN BIOCOMBUSTIBLES.....</b>	<b>11</b>
2.1 INTRODUCCIÓN.....	11
2.2 PLAN DE ACCIÓN NACIONAL DE ENERGÍAS RENOVABLES DE ESPAÑA (PANER) 2011 – 2020. ....	13
2.3 ESTIMACIÓN PREVISTA DEL CONSUMO DE ENERGÍA EN ESPAÑA. ....	14
2.3.1 Estimación prevista del consumo de biocarburantes en España. ....	18
2.4. ESTIMACIÓN PREVISTA DE LA PRODUCCIÓN DE BIOCARBURANTES EN ESPAÑA. ....	19
2.5 MEDIDAS A IMPLANTAR HASTA EL AÑO 2020. ....	20
<b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN DEL GLICEROL.....</b>	<b>23</b>

## Índice.

---

3.1 INTRODUCCIÓN.....	23
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL GLICEROL.....	25
3.4 PRODUCCIÓN DE GLICEROL.....	32
3.4.1 Antecedentes. ....	32
3.4.2 Situación actual.....	33
3.5 SUBPRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DEL REFORMADO DEL GLICEROL.....	33
3.5.1 Hidrógeno. ....	34
3.5.2 Metano.....	35
3.5.3 Dióxido de carbono. ....	36
3.5.4 Etileno. ....	38
3.5.6 Otros. ....	40
<b>CAPÍTULO 4: TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DEL GLICEROL .....</b>	<b>42</b>
4.1 INTRODUCCIÓN.....	42
4.2 PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSIÓN.....	43
4.2.1. Equipos utilizados para la realización de los procesos.....	44
4.3 COMBUSTIÓN DEL GLICEROL.....	45
4.3.1 Equipos necesarios para el proceso de combustión.....	46
4.3.2 Características del proceso de combustión.....	47
4.4 PIRÓLISIS DEL GLICEROL .....	49
4.4.1 Síntesis de bibliografía consultada.....	50
4.4.2 Equipos necesarios para el proceso de pirólisis. ....	51
4.4.3 Características del proceso de pirólisis.....	53

## Índice.

---

4.4.4 Resultados del proceso de pirólisis.....	57
4.5 GASIFICACIÓN O REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE GLICEROL .....	58
4.5.1 Síntesis de bibliografía consultada.....	59
4.5.2 Equipos necesarios para el proceso de reformado con vapor de agua. ....	62
4.5.3 Características del proceso de reformado con vapor de agua. ....	63
4.5.4 Resultados del proceso de reformado con vapor de agua. ....	65
4.6 REFORMADO EN FASE ACUOSA (APR: AQUEOUS PHASE REFORMING).....	66
4.6.1 Síntesis de bibliografía consultada.....	68
4.6.2 Equipo necesario para el proceso APR. ....	68
4.6.3 Características del proceso APR. ....	69
4.6.4 Resultados del proceso APR. ....	72
4.7 TECNOLOGÍA AVE-CHP: COGENERACIÓN EN MOTOR DIESEL. ....	73
4.7.1 Equipos necesarios para el proceso AVE-CHP. ....	73
4.7.2 Características del proceso AVE-CHP. ....	74
4.7.3 Resultados del proceso AVE-CHP. ....	75
<b>CAPÍTULO 5: COMPARATIVA DE LAS DISTINTAS TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DEL GLICEROL .....</b>	<b>77</b>
5.1 INTRODUCCIÓN.....	77
5.2 APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DEL GLICEROL .....	78
5.2.1. Sectores de aplicación de las distintas tecnologías.....	78
5.3 COMPARATIVA DE TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN DE GLICEROL .....	80
5.3.1. Análisis de los parámetros característicos de las distintas tecnologías.....	82
<b>CAPÍTULO 6: SÍNTESIS Y PERSPECTIVAS DE FUTURO .....</b>	<b>85</b>

## Índice.

---

6.1 SÍNTESIS.....	85
6.2 CONCLUSIONES DEL PROYECTO. ....	87
6.3 FUTURAS LÍNEAS DE ESTUDIO.....	89
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>91</b>
DIRECCIONES WEB CONSULTADAS: .....	94

---

# *CAPÍTULO 1*

## *Introducción.*

---

### **1.1 Perspectiva.**

La evolución de los precios del petróleo y la distribución geográfica de las reservas de energía han condicionado las opciones energéticas de los países desarrollados desde hace más de tres décadas. De manera más reciente, las preocupaciones ambientales, el intenso proceso de crecimiento de los países emergentes, con el consiguiente efecto inflacionario sobre las fuentes de energía primaria y la liberalización del sector de la energía en Europa, han venido caracterizando el nuevo marco de referencia en cuanto a materia energética.

El consumo mundial de energía de aquí al 2030 aumentará alrededor del 40% según las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), impulsado fundamentalmente por la creciente demanda de las economías emergentes, especialmente China e India, que representarán más del 50% del incremento de la demanda. En este entorno, los combustibles fósiles seguirán aportando el 80% de la

demanda energética mundial desplazándose su consumo a Asia y el Oriente Medio, donde se localizará la mayor parte del incremento de la demanda de gas natural.

Las previsiones al alza de la demanda energética, junto con la redistribución geográfica del consumo, mermarán las reservas de energías fósiles e impulsarán al alza los precios de las mismas como consecuencia de un mayor desequilibrio oferta-demanda. Adicionalmente, es previsible un mayor impacto ambiental derivado del incremento de emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al mayor consumo energético de combustibles fósiles.

Si el uso de los combustibles fósiles no tuviera como consecuencia los graves problemas medioambientales y sociales que generan (contaminación ambiental, reparto desigual de la riqueza, etc.), la explotación de los mismos no sería tan negativa, pero por si no fueran suficientes los motivos anteriores, los recursos existentes de combustibles fósiles no son ilimitados.

Por todos estos motivos, se hace necesaria la búsqueda de combustibles alternativos, procedentes de recursos renovables; así como un mayor impulso de técnicas de ahorro tales como: cogeneración, centrales de ciclo combinado, ahorro de combustible en el transporte, etc.

En España, el transporte emplea algo menos de la mitad de todo el petróleo consumido en el país. En todo el mundo los automóviles, especialmente, junto a los demás medios de transporte, son los principales responsables del consumo de petróleo y de la contaminación y del aumento de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Por esto, cualquier ahorro de energía en los motores o el uso de combustibles alternativos que contaminen menos, tienen una gran repercusión.

También se están construyendo interesantes prototipos de coches que funcionan con electricidad, con metanol o etanol o con otras fuentes de energía alternativas que contaminan menos y ahorran consumo de petróleo. Los coches eléctricos pueden llegar a ser interesantes cuando sus costos y rendimientos sean competitivos, pero siempre que usen electricidad producida por medios limpios. Si consumen electricidad producida en una central térmica, generan más contaminación que un coche de gasolina. Por esto sólo

interesan coches eléctricos que consuman electricidad producida con gas o, mejor, con energía solar o hidrógeno.

El uso de hidrógeno como combustible es especialmente interesante, al utilizarse como tal en el motor del coche. Se combina con el oxígeno en una reacción que produce mucha energía, pero que no contamina prácticamente nada pues genera vapor de agua, y no forma dióxido de carbono ni óxidos de azufre. Por ahora se han construido algunos prototipos, pero todavía sus costes y sus prestaciones no son suficientemente buenos para comercializarlos.

Durante los últimos años, la demanda y producción de biodiesel se ha incrementado de una forma notable, ya que se trata de uno de los biocombustibles más prometedores por su naturaleza neutra carbónica. Sin embargo, el coste del biodiesel es la principal barrera para la comercialización de dicho producto. La recuperación de los subproductos generados en su producción, como la glicerina, es una de las mejores opciones para reducir el coste total de la producción de biodiesel. Por eso, durante los últimos años, muchos estudios se han centrado en la recuperación de la glicerina y en la producción de productos valiosos a partir de ella.

## **1.2 Biocombustibles - Biocarburantes.**

Teniendo en cuenta los problemas de cambio climático, el continuado incremento de los precios del petróleo y sus derivados, así como una preocupación cada vez mayor por garantizar el suministro de fuentes de energía primaria como el petróleo, la utilización de biomasa, y en particular los biocombustibles, para usos energéticos tiene cada vez mayor interés. Los biocarburantes son un sustituto directo e inmediato para los combustibles líquidos utilizados en el transporte y pueden ser fácilmente integrados en los sistemas logísticos actualmente en operación.

Se estima que para el año 2030 un cuarto de los combustibles empleados en el transporte provendrán de biocombustibles [Biofuels Research Advisory Council UE, 2006].



Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Se pueden presentar tanto en forma sólida (residuos vegetales, fracción biodegradable de los residuos urbanos o industriales) como líquida (bioalcoholes, biodiesel) y gaseosa (biogás, hidrógeno).

Dentro de los biocombustibles, los biocarburantes abarcan al subgrupo caracterizado por la posibilidad de su aplicación a los actuales motores de combustión interna (motores diésel y Otto). Son, en general, de naturaleza líquida y proceden a través de transformaciones biológicas y físico-químicas, de materias primas vegetales..

Actualmente se desarrollan principalmente dos tipos: el biodiesel y el bioetanol. El biodiesel se obtiene a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; mientras que el bioetanol es obtenido fundamentalmente de semillas ricas en azúcares mediante fermentación.

La utilización de estos biocarburantes presenta ventajas medioambientales, como es el hecho de que estos biocombustibles emiten entre un 40% y un 80% menos de dióxido de carbono que los convencionales y no emiten dióxido de azufre (una sustancia que provoca la lluvia ácida) ni partículas y se disminuye la concentración de partículas en suspensión emitidas, de metales pesados, de monóxido de carbono, de hidrocarburos aromáticos policíclicos y de compuestos orgánicos volátiles.

### **1.3 Biodiesel.**

El biodiesel es un biocarburante líquido producido a partir de los aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol (el más utilizado en España) y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. Las propiedades del biodiesel son prácticamente las mismas que las del gasóleo de automoción en cuanto a densidad y número de cetano. Además, presenta un punto de inflamación superior. Por todo ello, el biodiesel puede mezclarse con el gasóleo para su uso en motores e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan éstos convenientemente.

Biodiesel engloba a “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión”, esta es la definición de biodiesel propuesta por las especificaciones ASTM (American Society for Testing and Material Standard, asociación internacional de normativa de calidad). Los ésteres más utilizados son los de metanol y etanol, debido a su bajo coste y sus ventajas químicas y físicas.

### 1.3.1 Obtención del biodiesel.

El biodiesel se obtiene tras la reacción de transesterificación, consiste químicamente en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado.

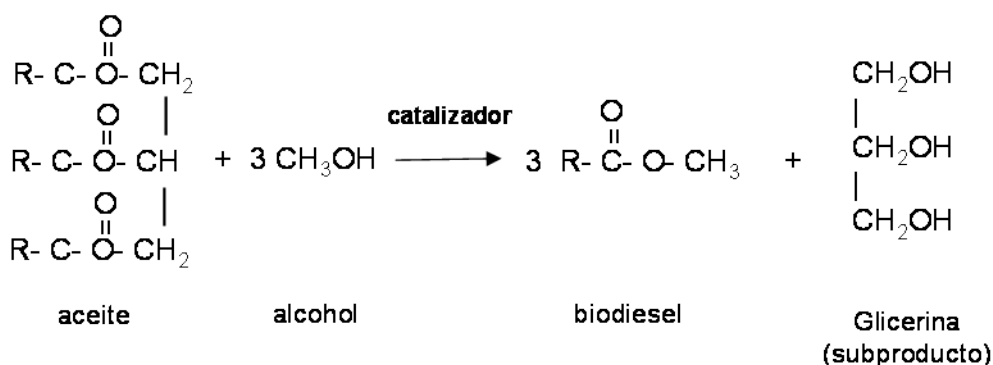


Figura 1.1 Reacción de transesterificación.

Además, se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final, y sin el que no sería posible la reacción. Todo este proceso se lleva a cabo en un reactor donde se produce el proceso y en posteriores fases de separación, purificación y estabilización.

### 1.3.2 Glicerina como subproducto del biodiesel.

En la síntesis del biodiesel, se forman entre el aceite y el alcohol, normalmente metílico, ésteres en una proporción aproximada del 90% más un 10% de glicerina. Tal porcentaje de producción sumado a los requisitos mínimos en materia de energías

renovables marcadas por el marco europeo, hacen que la producción de glicerina no haga más que ir en aumento.

Esta glicerina tiene un valor económico positivo y su comercialización forma parte de la rentabilidad del biodiesel. 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 biodiesel.

Al nivel actual de producción, la glicerina tiene suficientes salidas comerciales actualmente, pero conseguir una producción de biodiesel de la magnitud del objetivo fijado para el 2010, o mayor aún para los futuros años, podría tener problemas en la saturación del mercado de glicerina, por lo que es especialmente relevante asegurar unas vías de salida de este producto.

A nivel mundial, el mercado de la glicerina es relativamente pequeño, con una producción mundial en torno a 0,8 millones de toneladas, según datos del Institut Français du Pétrole (IFP), de las cuales unas 100.000 provienen de la producción de biodiesel.

Como conclusión, la glicerina se enfrenta a un reto de investigación y desarrollo de cara a tener una salida para la misma en caso que como es previsible su producción (como subproducto de la reacción de transesterificación) aumente significativamente en los próximos años. Por ello, se están estudiando nuevas salidas y aplicaciones al producto final o bien, se está trabajando para encontrar nuevas aplicaciones en las que ésta actúe como materia prima química.

### ***1.3.3 Producción mundial de biodiesel.***

El consumo estimado de diesel en el mundo a finales del año 2005 fue de 960 billones de litros. Por otro lado, la producción de biodiesel durante ese mismo año fue de 4.2 billones de litros.

Hagamos ahora un mapa mundial de biodiesel: Europa fue el principal mercado en 2009, con una cuota de producción del 49,8%, seguida por el continente americano (32,8%) y la región Asia-Pacífico (4,4%). La participación europea disminuye desde

2001, mientras crece en las otras dos regiones. Los cinco principales productores son Alemania, EE.UU., Francia, Argentina y Brasil, que juntos producen el 68,4% del total del biodiesel del mundo. Australia es el mayor productor en la región Asia-Pacífico, seguido de China y la India.

Aunque se podría pensar que dicho potencial de crecimiento va a seguir en línea ascendente, según un estudio realizado por Global Data, y presentado en este año 2010, se frenará en la próxima década. La tasa de crecimiento anual acumulativa del 42% durante la primera década de este siglo, pasará a ser de únicamente un 10% durante la próxima década, coincidiendo con la fecha de cumplimiento de la normativa europea en cuanto a porcentaje de energía aportada por fuentes renovables.

El informe también destaca el papel de España como uno de los dos mercados emergentes en la industria del biodiesel, junto a Canadá. Esto es debido a los grandes y rápidos progresos que se han llevado a cabo para conseguir aumentar su producción, por lo que se ha colocado como el séptimo país productor de este biocarburante en Europa. Este gran impulso ha sido en gran parte provocado por el Plan de Energías Renovables (PER), así como por la exención del impuesto especial de hidrocarburos.

### ***1.3.4 Producción española de biodiesel.***

En la producción de 100 kg de biodiesel son necesarios 100 kg de aceite vegetal y 10 kg de metanol. Este proceso genera como subproducto 10 kg de glicerina cruda. Una vez conocida la producción de biodiesel, se podrá estimar la misma de glicerina.

Actualmente, este desecho se somete a una destilación fraccionada para obtener glicerina farmacéutica. Sin embargo, ni el mercado farmacéutico ni el agroalimentario pueden absorber en España las toneladas de glicerina derivada de una creciente producción de biodiesel. Este excedente ha sobresaturado estos mercados, devaluando la glicerina hasta mínimos históricos. Por este motivo, en la actualidad, un alto porcentaje se convierte en residuo, por eso se hacen tan necesaria la búsqueda de alternativas energéticas para este subproducto.

La incorporación de España al mercado del biodiesel fue algo tardía con respecto a sus vecinos de la Unión Europea, de hecho, en el año 2003, ni siquiera aparece en los cuadros estadísticos.

Esto ocurre principalmente, porque España focalizó sus esfuerzos en la producción de otro biocarburante, el bioetanol, siendo uno de los mayores productores en la UE, ya que además el clima español no es el más adecuado para el crecimiento de la colza, (cuyo aceite sirve para la producción de biodiesel).

Debido a las exigencias de la Unión Europea, España se tuvo que poner al día en materia de procesos de producción de biodiesel, adaptando los estudiados durante los años anteriores por los países vecinos.

España es un gran productor de aceite de oliva y un país en el que se genera gran cantidad de aceite de fritura usado, a partir del cual se puede producir biodiesel sin que esto suponga un coste muy elevado, así como también se puede producir biodiesel a partir de aceite de girasol.

En cuanto a la producción actual de nuestro país, en España existen 36 plantas de producción de biodiesel en funcionamiento, con una capacidad de producción de 2,255.000 toneladas; así como 22 plantas más en construcción para 2,554.000 Tn adicionales; así como 21 plantas en proyecto con un potencial de producción de 2,367.000 Tn (Fuente:biodieselspain.com.)

Hay que destacar, que no toda la capacidad de producción que tienen las plantas de producción de este tipo de biocombustible en España, es exactamente la cantidad de biodiesel que se produce, sino que esta es muchísimo más inferior.

A pesar del significativo incremento en la capacidad instalada, se han ido sucediendo records negativos del ratio producción / capacidad, que se situó en el 9% en 2008, mientras que dos terceras partes de las plantas estuvieron paradas o produciendo por debajo del 10% de su capacidad. Esto es debido a que el 71% de este consumo se satisfizo con biodiesel importado, cuando en 2007 dicha cuota de mercado fue del 51%, debido a la importación de biodiesel subvencionado y con dumping (práctica internacional de comercio en el que una empresa fija un precio inferior para los bienes

exportados que para los mismos bienes vendidos en el país), de países como Estados Unidos, que conducen a los precios de los biocarburantes en España a situarse en unos niveles por debajo de costes, lo que hace que sea una situación insostenible.

Es por esto por lo que muchos de los nuevos proyectos de construcción previstos se han retrasado o incluso cancelado. En la siguiente gráfica, realizada a partir de datos aportados por APPA, muestra la tendencia a la que se enfrentan las plantas de biodiesel en nuestro país hasta el año 2008.

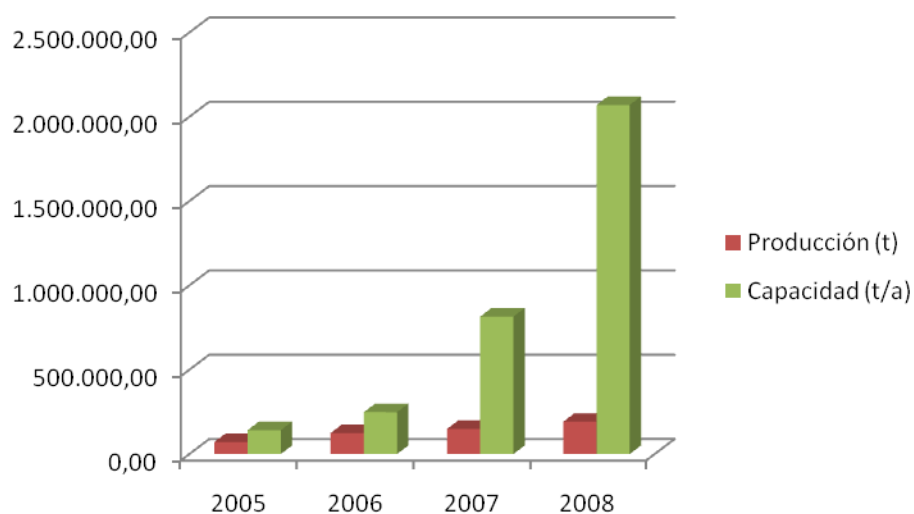


Figura 1.2.: *Evolución de la capacidad y producción de biodiesel en España. Fuente: APPA Biocarburantes.*

En Octubre de ese mismo año, en 2008 se llevó a cabo la Orden ITC/2877/2008 que establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte en nuestro país. Así como posteriormente se han llevado a cabo acciones como: desarrollo del Plan de Acción Nacional en materia de Energías Renovables (PANER) o el Plan de Energías Renovables (PER).

Podemos concluir por tanto, que la política energética en España se ha desarrollado alrededor de tres aspectos principales: el incremento de la seguridad de suministro, la mejora de la competitividad de nuestra economía y la garantía de un desarrollo sostenible económica, social y medioambientalmente.

## 1.4 Objetivos del proyecto.

En este proyecto se van a estudiar las principales tecnologías termoquímicas que actualmente se aplican o se están estudiando para el aprovechamiento energético del glicerol, de modo que a partir de su reformado se obtengan productos cuya energía química pueda ser transformada en calor y/o electricidad.

Para ello, en primer lugar se expondrá la situación actual, tanto a nivel europeo como nacional, de los objetivos que se deben cumplir en materia de biocombustibles (Capítulo 2).

Una vez conocidas las necesidades de producción de biodiesel, se obtendrá por tanto, de una manera aproximada, las magnitudes correspondientes de glicerina como subproducto del proceso de transesterificación. Para poder estudiar los procesos aplicables a la glicerina, es necesario conocer sus propiedades físico-químicas, por lo que en el Capítulo 3, se procederá al estudio de las propiedades de la glicerina como combustible líquido.

En el Capítulo 4 se expondrán los distintos tipos de tecnologías que se están estudiando o aplicando para el reformado del glicerol con fines energéticos; (objetivo de este proyecto) no así, el estudio de procesos de reformado de glicerol con fines farmacéuticos o de otra índole.

Posteriormente se compararán los principales aspectos de cada una de las tecnologías anteriores: eficiencia, productos obtenidos, parámetros de proceso, estado de desarrollo de la tecnología, etc. También se elegirá la tecnología más prometedora en función del objetivo que se persiga (Capítulo 5).

Una vez conocidas las características de las distintas tecnologías y de haber elegido la tecnología con mayor posibilidad de desarrollo a corto plazo, realizando un trabajo de síntesis de las mismas, sólo quedará la aportación de futuras líneas de estudio, indicando los posibles pasos a seguir en el campo de aprovechamiento energético del glicerol (Capítulo 6).

---

## ***CAPÍTULO 2***

### ***Estrategia en biocombustibles.***

---

#### **2.1 Introducción.**

El objetivo de este proyecto es conocer las tecnologías que actualmente se están desarrollando para conseguir el aprovechamiento energético del glicerol, siendo este, un derivado del proceso de producción de biodiesel. El hecho de que el producto a estudio sea el glicerol (o glicerina en estado crudo), es debido principalmente a que es un residuo producido en grandes cantidades (10% de la producción de biodiesel) al que hay que encontrar una salida comercial distinta a la farmacéutica, ya que este sector no es capaz de asimilar tal cantidad de producción, por lo que se buscan alternativas en el sector energético (producción de calor o electricidad).

Es relativamente sencillo conocer cuál es la producción de glicerol una vez conocida la correspondiente al biodiesel, ya que por cada 100 kg de biodiesel, se obtienen 10 kg de glicerol. En este capítulo se analizará, tanto el potencial de producción, como el de consumo de biocarburantes en España.



Ya que el biodiesel es un biocarburante (junto al bioetanol), su producción mínima, o más concretamente, su consumo mínimo está regulado y establecido para cada país miembro de la Unión Europea, por las Directivas del Parlamento Europeo.

Desde la Unión Europea se intenta impulsar el incremento del consumo de energía procedente de energías renovables, debido a los efectos positivos que se consiguen como: la sostenibilidad de las fuentes de energía, reduciendo la dependencia energética; la reducción en las emisiones contaminantes; el desarrollo tecnológico, tanto en zonas urbanas como rurales; fomento del empleo; etc.

El fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables por parte del Parlamento Europeo se plasma en la Directiva 2009/28/CE, donde establece que cada Estado miembro elaborará un Plan de Acción Nacional en materia de Energías Renovables (PANER) para conseguir los objetivos nacionales fijados en la propia Directiva.

Con fecha del 30 de junio de 2010 (fecha máxima para remitir dicho plan a la Comisión Europea) se estableció la memoria del PANER en España, cuyo marco de actuación se establece desde el año 2011 hasta el año 2020. Además, se encuentra paralelamente en elaboración el Plan de Energías Renovables (PER), en el que además de incluir los aspectos más relevantes del PANER, incluirá perspectivas de la evolución tecnológica, evaluación de costes, etc.

En este capítulo se describirán los aspectos más destacables del Plan de Acción Nacional en materia de Energías Renovables (PANER), más concretamente los referentes a biocarburantes (biodiesel), que son los que atañen a este proyecto. Se describirán fundamentalmente las previsiones de consumo final de energía, así como los objetivos y trayectorias a alcanzar en España hasta el año 2020.

Ambas estrategias en materia de energía (PANER y PER) contribuyen a establecer un línea de acción y de trabajo con la misma filosofía, la filosofía del ahorro y eficiencia energética, con la cual se pretende reducir el consumo de energía y aminorar la dependencia energética del exterior, al tiempo que contribuirán de manera esencial a reducir la contaminación.

## **2.2 Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España (PANER) 2011 – 2020.**

De acuerdo con la Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo (2009), cada uno de los Estados miembros de la Comunidad Europea debe cumplir unos objetivos y una trayectoria mínima indicativa hasta el año 2020 en cuanto a materia de energía procedente de fuentes renovables.

Dentro de esos objetivos se encuentra el conseguir que parte del consumo bruto de energía de la Unión Europea (UE) sea procedente de fuentes renovables, en concreto un 20% del total, y un 10% si se hace referencia únicamente a la energía consumida en el sector del transporte. Estos objetivos los debe cumplir cada Estado miembro para el año 2020, por lo que el compromiso y apuesta por energías limpias y renovables viene marcado por la Unión Europea, y son los que España debe cumplir para dicha fecha.

En el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España desarrollado por el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, se realiza un resumen de la política nacional en materia de energía renovable, así como previsiones de consumo final de energía estableciendo los objetivos y medidas a implantar para conseguirlos.

Para el análisis de las previsiones del PANER, se plantean dos escenarios distintos, el escenario de referencia y el escenario de eficiencia energética adicional.

Ambos escenarios comparten la evolución futura de las principales variables socio-económicas, población y producto interior bruto (PIB), así como la evolución prevista de los precios internacionales del petróleo y del gas natural, diferenciándose en las medidas de ahorro y eficiencia energética consideradas. Se trabaja con una estimación de la población en torno a 48 millones de habitantes en 2020, así como variaciones positivas del PIB hasta 2020.

El escenario de referencia asume que durante el periodo 2010-2020 no se va a implantar ninguna medida de eficiencia energética adicional a las previstas por el Plan de Acción 2008-2012. Los resultados de la aplicación de dicho Plan serán: un ahorro de 87,9 millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep); lo que equivale al 60% del

consumo de energía primaria en España durante 2006; así como una reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera de 238 millones de toneladas.

Como su propio nombre indica, el escenario de eficiencia energética adicional incluye una serie de medidas que promueven e incentivan la mejora de eficiencia en materia energética en España. En el escenario de eficiencia se considera que el consumo de energías renovables es el mismo que para el escenario de referencia.

Los objetivos mínimos que debe cumplir España para el cumplimiento de la Directiva de 2009/28/CE se concretan en que las energías renovables representen un 20% del consumo final bruto de energía, con un porcentaje en el transporte del 10%, en el año 2020. Estos porcentajes serán satisfechos por cualquiera de los dos escenarios presentados, siendo mayores para el escenario de eficiencia energética adicional ya que aporta medidas para la mejora de la eficiencia, aspecto que no contempla el escenario de referencia.

### **2.3 Estimación prevista del consumo de energía en España.**

En España, que presenta rasgos energéticos comunes con la UE, la presencia del petróleo (importado en su mayoría del exterior) y sus derivados en el consumo de energía primaria es notablemente superior a la media europea. Esto, unido a la baja producción interior de energía, prácticamente centrada en los recursos energéticos renovables, en la producción nuclear y en la pequeña contribución del carbón nacional, da lugar a una elevada dependencia exterior, cercana al 80%, es decir, que el grado de autoabastecimiento en España es muy reducido.

El perfil energético anterior, era el que presentaba España hasta hace escasos cinco años, donde gracias a las políticas llevadas a cabo en planificación y eficiencia energética, han favorecido que el porcentaje de demanda energética cubierto por energías renovables haya aumentando, haciéndolo así también el grado de autoabastecimiento.

En las últimas dos décadas la generación eléctrica nacional ha experimentado una importante transformación, favorecida por el empleo de gas natural, principalmente

en centrales de ciclo combinado y en cogeneración, además de las energías renovables, que representan en la actualidad más del 24% de la producción eléctrica nacional.

La evolución que ha tenido el consumo de energía primaria en España en las últimas décadas ha seguido una tendencia positiva, pasando de 90.000 Ktep aproximadamente en 1990, a 145.000 Ktep en 2007, año a partir del cual comenzó una tendencia negativa debido a la crisis económica mundial, que afectó al sector energético de igual modo.

Según el PANER, en el escenario de referencia el consumo de energía primaria se prevé que alcance 126,9 Mtep, lo que supone un incremento del 20% en el consumo respecto al nivel actual, debido principalmente a que se espera que se doble la demanda de energías renovables para el año 2020, alcanzando una participación del 18% del total de energía primaria consumida.

	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>
<b>Energías Renovables (ktep)</b>	8.371	13.966	19.798	28.095
<b>Total Energía Primaria (ktep)</b>	145.314	129.978	140.775	156.930

Tabla 2.1. *Consumo de Energía Primaria (Escenario de Referencia). Fuente: PANER.*

Teniendo el año 2020 como objetivo, se espera que dos fuentes energéticas sean parte fundamental de la generación eléctrica, cubriendo entre ambas casi tres cuartas partes de toda la demanda eléctrica nacional. Estas fuentes de energía son el gas natural y las energías renovables.

En la siguiente tabla se muestra la participación eléctrica para el año 2020 de las fuentes que más relevancia tienen en este proyecto: productos petrolíferos y energías renovables; así como la aportación de estas últimas respecto al total de producción eléctrica bruta.

	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>
<b>Energías Renovables (GWh)</b>	41.741	82.631	113.325	152.835
<b>P. Petrolíferos (GWh)</b>	24.261	18.535	9.381	8.721
<b>Producción bruta (GWh)</b>	292.971	299.345	352.733	424.470
<b>% renovables /prod. bruta</b>	14.7%	27.6%	32.1%	36.0%

Tabla 2.2. *Balance Eléctrico Nacional (Escenario de Referencia). Fuente: PANER.*

Como último apunte con respecto al escenario de referencia, hasta el año 2020 y en adelante, será cada vez de mayor importancia la presencia y el desarrollo de tecnologías como el biogás, la biomasa y los residuos sólidos urbanos (RSU); siendo estas dos últimas, las que comparten la tecnología que se desarrolla en este proyecto: reactores de pirolisis, gasificación, combustión, etc. Y por tanto, será en este tipo de tecnologías en las que se puedan aplicar los productos obtenidos del reformado del glicerol: gas de síntesis, metano, hidrógeno, etc. Consiguiendo de este modo, mejorar la eficiencia así como su rentabilidad, al utilizar combustible de materia renovable, obteniendo así una valorización energética de un subproducto del proceso de transesterificación, como es hoy en día el glicerol.

Si en lugar de trabajar con el escenario de referencia, se tienen en cuenta las medidas de eficiencia energética adoptadas a partir de 2010 para reducir la demanda de energía primaria, estaremos trabajando en el escenario de eficiencia energética adicional; según el cual la demanda de energía primaria se verá reducida en un 11% respecto al escenario de referencia.

El escenario de eficiencia engloba una gran cantidad de medidas, de las que resaltaremos las más relevantes y las específicas al área del transporte (en el apartado 2.5), ya que son las que mayor relevancia tienen para este trabajo.

Según el PANER, en el escenario de eficiencia energética, se prevé que las energías renovables aumenten su participación en el total de energía primaria consumida, llegando al 18%.

	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>
<b>Energías Renovables (ktep)</b>	8.371	13.966	19.798	28.095
<b>Total Energía Primaria (ktep)</b>	145.314	129.825	133.544	139.749

Tabla 2.3. *Consumo de Energía Primaria (Escenario de Eficiencia energética adicional). Fuente: PANER.*

Tal y como podemos comparar con el consumo de energía primaria para el escenario de referencia, anteriormente revisado, el consumo de energía primaria es prácticamente la misma. A diferencia del estado de referencia, como resultado de la intensificación de las medidas de eficiencia energética, se espera una moderación en la demanda de energía primaria y final, con una reducción acumulada de la intensidad energética primaria del 15,1% para el año 2020.

	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>
<b>Energías Renovables (GWh)</b>	41.741	82.631	113.325	152.835
<b>P. Petrolíferos (GWh)</b>	24.261	18.535	9.381	8.721
<b>Producción bruta (GWh)</b>	292.971	299.345	339.931	400.420
<b>% renovables /prod. bruta</b>	14.7%	27.6%	33.3	38.2

Tabla 2.4. *Balance Eléctrico Nacional (Escenario de Referencia). Fuente: PANER.*

Pero, para poder alcanzar un porcentaje de generación de electricidad con renovables cercano al 40%, resulta imprescindible ampliar las interconexiones eléctricas hacia Europa central a través de Francia, de forma sensiblemente superior a lo actualmente planificado.

### 2.3.1 Estimación prevista del consumo de biocarburantes en España.

El transporte es de entre todos los sectores, el mayor consumidor de energía, con un 40% del consumo final total, el transporte consume energía primaria basada principalmente en productos petrolíferos, lo que en gran parte determina la elevada dependencia energética nacional. Si tal alto porcentaje de energía fuese suplido en parte por biocarburantes de producción nacional, se conseguiría reducir el nivel de importaciones en energía primaria (petróleo y gas natural principalmente).

Hasta el año 2009, la capacidad de producción de biocarburantes en España ha aumentado notablemente, alcanzando cifras cercanas a los 4 millones de tep, aunque dicho aumento en la producción de biocarburantes no se ha visto acompañado por el correspondiente incremento en el consumo de los mismos. Por este motivo se han desarrollado iniciativas por parte del gobierno, así como Órdenes Ministeriales que promueven y fomentan el uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines para el transporte.

En la siguiente gráfica se muestra el crecimiento exponencial de la capacidad de producción de biocarburantes frente al consumo real en España, hasta el año 2008.

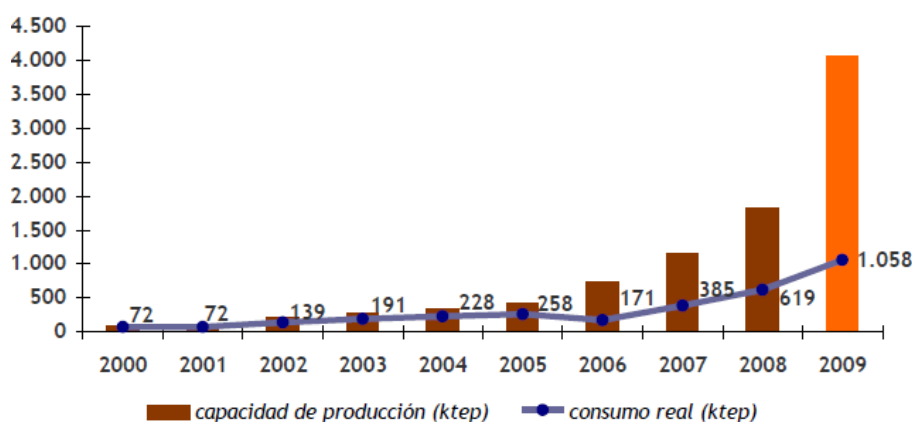


Figura 2.1 Evolución de los biocarburantes en España. Fuente: MITyC/IDAE.

Se estima que el consumo de biodiesel se doble en el periodo de tiempo que corresponde al PANER, pasando de 1.471 ktep en 2011 hasta 3.100 ktep en 2020. Sin embargo, el ritmo de crecimiento no se prevé uniforme: hasta 2013 será muy reducido, y a partir de ahí se acelerará gracias al desarrollo de especificaciones para mezclas etiquetadas, junto con el previsible éxito de la normalización del B10.

Por último, y en lo referente al consumo de biodiesel las cifras estudiadas muestran la expectativa de que al final del periodo 2011-2020 se alcance un grado de utilización próximo a los dos tercios del potencial de aprovechamiento de aceites vegetales usados.

## **2.4. Estimación prevista de la producción de biocarburantes en España.**

La evolución de la capacidad de producción de biocarburantes en España ha sido una de las protagonistas que ha caracterizado los avances de las energías renovables en nuestro país en los últimos años. En este último año 2009, las plantas de biocarburantes de nuestro país alcanzaron una capacidad de producción anual de más de 4 millones de tep.

España es el primer productor europeo de etanol, debido a la producción de etil-tercbutil éter (ETBE) que se utiliza como aditivo en la gasolina. Sin embargo, en relación al biodiesel, los indicadores señalan que, al contrario que en el resto de la UE y a pesar que hay varias plantas de producción de biodiesel y otras están en fase de construcción o estudio, lo cual indica el esfuerzo que se está realizando en nuestro país, está retrasado en sus objetivos. Según datos de 2004 la producción de biodiesel en España se sitúa en 15.000 Tm/año, muy lejos de los datos del primer productor Europeo (Alemania con 1.035.000 Tm/año).

El mercado existente para los cereales, su precio actual y las exenciones fiscales hacen económicamente rentable su utilización para la producción de etanol. Los cultivos de colza o girasol necesarios para obtención del biodiesel requieren mayor superficie, lo que presenta mayores dificultades para su desarrollo.



En cuanto a las importaciones, en 2010 se espera que supongan más del 60% del consumo nacional, y se prevé un descenso paulatino en términos relativos durante los próximos años, hasta estabilizarse en torno al 10% del consumo total durante la segunda mitad del periodo 2011-2020.

## **2.5 Medidas a implantar hasta el año 2020.**

El crecimiento de la capacidad de producción no ha ido acompañado de una evolución similar del consumo de biocarburantes. Para incentivar el despegue de éste se han tomado varias medidas, entre las que destaca la aprobación de la Orden ITC/2877/2008, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines para el transporte.

Dentro de las medidas fundamentales a adoptar se encuentran: la Ley de Economía Sostenible y la Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables. Ambas leyes promueven la creación de condiciones que posibiliten un funcionamiento eficiente de un mercado de servicios energéticos, estimulando la demanda de dichos servicios y potenciando la oferta, dotando a estas empresas de un marco jurídico estable a medio plazo.

Para cumplir con los objetivos fijados por el PANER, así como para conseguir una reducción del consumo de energía previsto para el escenario de eficiencia, es necesario potenciar las energías renovables así como realizar una discriminación fiscal a favor de la mejora de la eficiencia energética. Principalmente, en el escenario de eficiencia energética, destacan las medidas adoptadas especialmente en dos sectores: industria y transporte.

En el sector industria, resulta necesario asegurar la viabilidad económica de los proyectos de ahorro y eficiencia energética mediante la instrumentación de programas de ayudas públicas directas gestionados por los organismos competentes de las Comunidades Autónomas o por el propio IDAE. Además, se continuará con el “Programa de ayudas IDAE a proyectos estratégicos de inversión en ahorro y eficiencia energética”, autorizado por la Comisión Europea.

En el sector transporte, además de las medidas fiscales, debe potenciarse el etiquetado energético comparativo de turismo y primarse los vehículos con las más altas clases de eficiencia energética en los concursos públicos para la adquisición de vehículos. Como medidas excepcionales se proponen las siguientes medidas:

- Planes de Movilidad Urbana Sostenible: traspaso modal hacia modos colectivos (transporte urbano) y modos no motorizados; así como objetivos de calidad del aire en las ciudades.

- Medidas de uso racional de medios de transporte: formación continua en técnicas de conducción eficiente, así como incorporación generalizada de las nuevas tecnologías de la información en las flotas de transporte de personas y mercancías.

- Medidas de renovación de flotas: electrificación del transporte por carretera, incorporación de nuevos vehículos eléctricos e híbridos enchufables hasta el 10% del parque automovilístico de modo que: los híbridos convencionales podrían ahorrar un 20-25%, mientras que los híbridos enchufables se situarían en el 35-40%, estimándose el ahorro asociado a los vehículos eléctricos puros en cifras cercanas a 50-55%.

También se van a desarrollar en el periodo 2010-2020, medidas específicas en el área de los biocarburantes, tales como:

- Desarrollo de especificaciones técnicas para B30 y E85, e incorporación de las mismas a la normativa española de calidad de carburantes.

- Diseño e implantación de un sistema AENOR de aseguramiento de la calidad en los procesos de producción de biocarburantes.

- Diseño e implantación de un sistema de control de la sostenibilidad en toda la cadena de valor de los biocarburantes comercializados en España, de acuerdo con los requisitos de la Directiva 2003/28/CE, de 23 de abril.

- Mantenimiento y adaptación del esquema de obligación de uso de biocarburantes en el transporte, más allá de 2010. Actualmente existe hasta 2010 a través de la ORDEN ITC/2877/2008.

- Modificación de la legislación de impuestos especiales que permita el uso de biogás como carburante en vehículos de transporte en condiciones similares al bioetanol y el biodiesel.

- Programa Nacional de Apoyo al Desarrollo Tecnológico en el sector de los biocarburantes.

Todas las anteriores medidas se han planificado para conseguir alcanzar los objetivos globales nacionales. Uno de los principales objetivos es que la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta en 2005 fue de 8,7%, siendo el objetivo para el año 2020 de una cuota de 20%.

Además, el consumo de energía total previsto en 2020 se estima en 97.041 ktep; de la cual, 19.408 ktep se estima que sea procedente de fuentes renovables.

---

## ***CAPÍTULO 3***

### ***Caracterización del glicerol.***

---

#### **3.1 Introducción.**

El glicerol (o glicerina), se viene utilizando desde el año 600 a. C., para la obtención de jabón; aunque no fue hasta el siglo XV cuando se le comenzó a denominar de este modo. Wilhelm Scheele fue el primero en producir este compuesto, calentando una mezcla de litargirio (PbO) con aceite de oliva. Fue él quien formalizó el descubrimiento de que las grasas y aceites naturales contienen glicerina. Hasta 1889, no se conocía en profundidad el modo de recuperación de la glicerina del proceso de fabricación del jabón, de manera que la glicerina producida comercialmente provenía de la industria de la fabricación de velas, ya que estas se fabricaban con grasas animales.

El jabón se produce mediante la mezcla de grasas y lejía. Las grasas ya contienen glicerina como parte de su composición química (tanto las grasas animales como las vegetales contienen de un 7% a un 13% de glicerina). Cuando las grasas y la

lejía interactúan se forma el jabón, y la glicerina se desprende, una como un subproducto y otra queda mezclada en la masa de jabón. En 1846, Sobrero obtuvo nitroglicerina (explosiva), para que 42 años más tarde, Nobel consiguiese un modo seguro de manejar la dinamita, al producir su absorción en diatomita. De este modo, la fabricación de jabón se hizo muy rentable (Albarracín P. 2005). Actualmente, los fabricantes comerciales eliminan de sus jabones la glicerina y la reservan para utilizarla en productos económicamente más rentables, como lociones y cremas, mientras que los artesanos jaboneros dejan toda la glicerina que se produce naturalmente durante la fabricación, para obtener jabones más hidratantes (la glicerina es humectante, lo que significa que atrae la humedad y por tanto hidrata más la piel).

Tal y como se ha dicho, el glicerol está presente en todos los aceites y grasas animales y vegetales de la forma combinada, es decir, vinculadas a los ácidos grasos para formar una molécula de triglicéridos. Los aceites de coco y de palma contienen una cantidad elevada (70 - 80%) de ácidos grasos de cadena de carbono 6 a 14 átomos de carbono.

Estos producen más moléculas de glicerol en los aceites que contienen ácidos grasos de 16 a 18 átomos de carbono, como las grasas, el aceite de semilla de algodón, el aceite de soja, el aceite de oliva y el aceite de palma. El glicerol combinado también está presente en todas las células animales y vegetales como parte de su membrana celular en forma de fosfolípidos.

El glicerol, además, se genera en grandes cantidades como subproducto del proceso de obtención de biodiesel. Actualmente, una de las preocupaciones más importantes es cómo dar salida a este subproducto que está causando un gran impacto a nivel económico y medio ambiental en la biorefinería industrial.

Los biodiesel son metilésteres de los aceites vegetales obtenidos por reacción de los mismos con metanol, mediante reacción de transesterificación, que produce glicerina como producto secundario. Los metilésteres de los aceites vegetales poseen muchas características físicas y físico-químicas muy parecidas al gasóleo con el que pueden mezclarse en cualquier proporción y utilizarse en los vehículos diesel convencionales sin necesidad de introducir modificaciones en el diseño básico del motor.

A bajas temperaturas (190 °K) puede cristalizar, pero posee una única combinación de propiedades físico-químicas, que se irán desgranando a continuación para caracterizar el glicerol.

### 3.2 Caracterización del glicerol.

La caracterización de los combustibles, así como de la biomasa por ejemplo, sirve para hacer una estimación sobre cuál sería el comportamiento de dicha materia ante las fases que intervienen en su ciclo como fuente de energía: obtención, transporte, tratamiento y conversión en energía. Especialmente esta última etapa es la que se estudia en este proyecto.

Las propiedades que caracterizan al combustible pueden ser físicas, químicas y térmicas. Los más relevantes son los que aparecen en la siguiente tabla.

Parámetros físicos	Densidades real y aparente Humedad Distribución granulométrica	Influyen en la selección y el diseño de los equipos de manejo del material y la necesidad de pretratamiento.
Parámetros químicos	Análisis elemental Análisis inmediato Componentes estructurales Composición de cenizas Fusibilidad de cenizas	Determinan el comportamiento del combustible durante los procesos de transformación química y termoquímica.
Parámetros energéticos	Poder calorífico	Determina la cantidad de energía aprovechable.

Tabla 3.1 *Parámetros físicos, químicos y energéticos.*

De los parámetros anteriores, nos centraremos en los que más nos interesan para caracterizar al glicerol, al tratarse de un combustible líquido habrá parámetros que

tengan una mayor relevancia como son: humedad, densidad específica o relativa, análisis elemental y poder calorífico principalmente.

Densidad.

La densidad específica o relativa fue la primera que se utilizó para catalogar los combustibles líquidos. Los combustibles se comercializan en volumen, por ello es importante saber la densidad que tienen a temperatura ambiente. Se define la densidad específica como:

$$\text{Densidad específica o relativa} = \frac{\text{Densidad absoluta de un producto (a una temperatura)}}{\text{Densidad del agua líquida (a 4°C)}}$$

La escala más comúnmente utiliza es la *escala en grados API* (a 15°C).

API definió sus densímetros perfectamente, estableciendo sus características y dimensiones en las especificaciones.

Las densidad específicas o relativas de los combustibles líquidos varían, pero los más ligeros serán los que tengan menor contenido en átomos de carbono. De este modo, las gasolinas serán las que tengan menor densidad específica, mientras que los gasóleos serán los que mayor densidad específica tengan. Esto se comprueba con los siguientes datos:

Gasolinas	0,6 – 0,7
Gasóleos	0,825 – 0,86
Fuelóleos	0,92 - 1

Tabla 3.2 *Densidad relativa de combustibles.*

Es importante conocer la densidad específica y la temperatura a la que se midió, porque los combustibles líquidos, como ya dijimos, se comercializan midiendo su volumen, el cual va a variar con la temperatura.

Hay ecuaciones que correlacionan la variación de densidad con la variación de la temperatura (tablas ASTM).

La densidad real del glicerol a 20°C de temperatura es de 1261 [kg m<sup>-3</sup>].

### Viscosidad.

Otro parámetro importante es el de la viscosidad, la cual mide la resistencia interna que presenta un fluido al desplazamiento de sus moléculas. Esta resistencia está provocada por el rozamiento de unas moléculas con otras. Puede ser absoluta o dinámica, o bien relativa o cinemática.

La fluidez es la inversa de la viscosidad. Por ello la medida de la viscosidad es importante porque nos va a dar una idea de la fluidez del combustible; permite apreciar la posibilidad del bombeo de un producto en una canalización y de este modo nos permite saber si podemos tener un suministro regular. La viscosidad es muy importante en el caso de los fuel-oils, ya que éstos se clasifican siguiendo criterios de viscosidad a una determinada temperaturas.

La unidad de la viscosidad dinámica es el Poise: g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, mientras que cuando se trata de viscosidad cinemática se utiliza el Stoke: 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

La viscosidad cinemática se define como:

$$\text{Viscosidad cinemática} = \frac{\text{Viscosidad dinámica}}{\text{Densidad a la misma temperatura}}$$

La viscosidad relativa se define como:

$$\text{Viscosidad dinámica} = \frac{\text{Viscosidad absoluta}}{\text{Viscosidad agua a 20°C (1 Poise)}}$$

Para medir la viscosidad en combustibles líquidos se emplean viscosímetros de vidrio. Es muy importante decir la temperatura a la cual se ha evaluado la densidad. Existen diversas escalas para expresar la viscosidad de un producto petrolífero y existen también ecuaciones de correlación entre ellas. El hecho de que un combustible (o un líquido en general) tenga la viscosidad muy alta quiere decir que es poco fluido.



El Real Decreto 1700/2003, es una transposición de las Directivas Europeas 2003/17/CE y 2003/30/CE, por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, así como el uso de biocarburantes. Estos combustibles líquidos se diferencian por el número de átomos de carbono de sus cadenas, siendo las gasolinas compuestos hidrocarbonados que van desde  $C_4$  a  $C_{10}$ , kerosenos de  $C_{10}$  a  $C_{14}$  y gasóleos de  $C_{15}$  a  $C_{18}$ . A su vez, existen tres tipos de gasóleos: gasóleo A, si es utilizado para automoción y vehículos; gasóleo B, si es utilizado para pesca, agricultura e industria; y gasóleo C si es utilizado para calefacciones a granel, para suministros de 3500 litros o más.

En la siguiente tabla se muestran los valores de las viscosidades cinemáticas de distintos combustibles líquidos a una temperatura de 40 °C.

Combustibles líquidos	Viscosidad cinemática (cSt)
Gasolinas	0,4 – 0,5
Gasóleo A	2 – 4,5
Gasóleo B	2,5 – 3,5
Biodiesel	3,5 - 5

Tabla 3.3 *Viscosidad cinemática de combustibles a 40 °C.*

Ya que los datos de viscosidad cinemática de los que se dispone, según la bibliografía consultada, son medidos a temperaturas diferentes, no se puede comparar a priori con los datos que se muestran en la tabla anterior, ya que son los correspondientes a una temperatura superior.

Además, la viscosidad del glicerol, depende mucho de la temperatura, a – 40 °C es tan viscosa como algunas piedras, a 30 °C es casi tan viscosa como el aceite para

maquinaria pesada. A continuación se muestran los valores de viscosidad dinámica de la glicerina a distintas temperaturas (Tabla 3.4).

El cálculo de la viscosidad cinemática se puede realizar para la temperatura de 20 °C, ya que sólo es necesario realizar el cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad del glicerol a dicha temperatura realizando el cambio correcto de unidades; estos valores se han tomado de la tabla 2.5.

$$\text{Viscosidad cinamática (20}^{\circ}\text{C)} = \frac{\text{Vis. dinámica.}}{\text{Densidad}} = \frac{1,5 \text{ [Pa s]}}{1261 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]} * 10^6 = 1189,5 \text{ cSt}$$

Temperatura (°C)	Viscosidad dinámica (Pa s)
- 40	6700
20	1,5
30	0,63

Tabla 3.4 *Viscosidad dinámica de la glicerina a distintas temperaturas.*

La viscosidad dinámica de la glicerina a 20 °C (1189,5 cSt), es cerca de tres órdenes de magnitud mayor que la del resto de combustibles líquidos a una temperatura de 40 °C (0,4 – 5 cSt). Tal y como muestra la tabla 3.4, debido a la gran dependencia de la viscosidad de la glicerina con la temperatura, hace necesaria la obtención de valores de viscosidad a temperaturas que marca la norma (40 y 100 °C), o en todo caso, los correspondientes valores de densidad a dichas temperaturas.

#### Poder calorífico.

Será importante conocer el poder calorífico que tienen los productos obtenidos después de aplicar los distintos procesos termoquímicos que se ven en el capítulo cinco, para poder obtener un parámetro de comparación. El poder calorífico es la energía

química del combustible que puede ser transformada directamente en energía térmica mediante un proceso termoquímico de oxidación (combustión). Cuanto mayor sea el poder calorífico obtenido, mayor será la energía que podremos obtener mediante conversión de dicha materia, y por tanto mejor será ese proceso respecto a los demás. Esta propiedad suele expresarse en unidades de energía por unidades de masa (generalmente MJ/kg).

Existen dos formas de expresar el poder calorífico de un combustible. Si tras la combustión, el agua formada en los gases de combustión (proveniente de la humedad o de la oxidación del hidrógeno) se encuentra en forma líquida se obtiene el poder calorífico superior (PCS). Si permanece en forma de vapor se obtiene el poder calorífico inferior (PCI).

La glicerina tiene bajo poder calorífico, lo que hace que sea incapaz de mantener la llama en un quemador convencional. Agravado por la presencia de agua en la mezcla. Aunque se hable del mismo de glicerina y glicerol, comercialmente se habla de glicerina cuando se trata de una solución de glicerol en agua.

El poder calorífico del glicerol (BECTEL S.L.) es de 16,04 [MJ kg<sup>-1</sup>]. El valor del poder calorífico obtenido después del reformado del glicerol, se muestra en el capítulo 5, ya que difieren en función de proceso termoquímico a estudiar.

La energía calorífica del glicerol a 20°C de temperatura es de 18.087 [MJ kg<sup>-1</sup>].

### Contenido en azufres.

Interesa que el contenido en azufre sea el menor posible, la legislación así lo delimita debido a los problemas que provocan: medioambientales, reducción de la vida útil de los equipos, etc. Los problemas que nos puede provocar el azufre contenido en un combustible líquido son:

- Corrosiones en los equipos en los que se quema el combustible, en equipos auxiliares (chimeneas), precalentadores de aire, etc.
- Contaminación ambiental que se debe evitar.

### Caracterización del glicerol.

---

- Influye sobre el poder calorífico del combustible, pudiendo hacer que sea menor.

- Si se está utilizando el combustible en una planta donde se van a utilizar los gases de combustión, puede traer problemas al entrar en contacto directo con lo que se está produciendo en la planta.

Todos estos problemas se evitarán en el uso del glicerol como combustible, ya que no contiene azufre y por tanto, es una gran ventaja en el empleo de esta sustancia.

### Composición del glicerol crudo.

Se establece a continuación la composición de una muestra de glicerol crudo s / BS2621 a una temperatura de 20 grados centígrados (Bectel.com).

- Agua: 8 – 12 %
- Cenizas, sales: 2 – 6%
- Ácidos grasos libres: 1 – 4% (MONG)
- FAME o Metanol: < 0.4 %
- Glicerol: 80 – 84 %

### Resumen de propiedades del glicerol.

Propiedades del glicerol a 20 °C	
Fórmula química	$C_3H_5(OH)_3$
Masa Molecular	$92.09382 \text{ g mol}^{-1}$
Densidad	$1261 \text{ kg m}^{-3}$
Viscosidad	1.5 Pa.s
Punto de fusión	18.2 °C

Punto de ebullición	290 °C
Energía calorífica	18.087 MJ kg <sup>-1</sup>
Punto crítico	160 °C
Tensión superficial	64.00 mN m <sup>-1</sup>

Tabla 3.5. *Propiedades del glicerol.*

Para terminar de caracterizar al glicerol, falta comentar que se trata de un líquido incoloro, inodoro, dulce, viscoso, no tóxico, es completamente miscible en agua y alcohol, e insoluble en hidrocarburos. Es de naturaleza higroscópica, por lo que tiene una alta capacidad de absorción.

El glicerol crudo se obtiene como subproducto en la producción de biodiesel, y posee el gran inconveniente de estar compuesto por una serie de componentes miscibles entre sí y de propiedades químicas muy diferentes (metanol, potasio, agua, ácidos grasos libres y glicerol). Por esta razón el glicerol sigue siendo el gran problema de las plantas de biodiesel. Si bien se puede separar mediante splitting (acidificación) para obtener una pureza en torno al 80%, este método conllevaría nuevos gastos asociados a los de las tecnologías de conversión energética. Lo ideal, sería utilizar el glicerol crudo directamente, aprovechando el poder calorífico de otros componentes como el metanol.

Como pequeño apunte económico cabe destacar que los precios internacionales del glicerol se encuentran a la baja debido al aumento mundial de la producción de biodiesel.

### **3.4 Producción de glicerol.**

#### **3.4.1 Antecedentes.**

Todo el glicerol producido en el mundo hasta 1949, provenía de la industria del jabón, y posteriormente como parte de la industria oleoquímica.

Dentro de las aplicaciones tradicionales, la glicerina tiene una amplia variedad de aplicaciones, tales como emulsionante, agente suavizador, plastificante, agente

estabilizador y humectante para pastelería, heladería y tabaquería; en lociones corporales, enjuagues bucales e innumerables preparados farmacéuticos y cosméticos; como medio protector para congelamiento de glóbulos rojos, espermatozoides, córneas y otros tejidos; en tintas de impresión, resinas de pinturas; mezclas anticongelantes; y como materia prima para la nitroglicerina.

### **3.4.2 Situación actual.**

Actualmente, el 70% de la producción de glicerol le pertenece a los Estados Unidos, y provienen de los glicéridos (grasas y aceites naturales), y el resto de la producción de glicerina sintética (subproducto del propileno), la producción de ácidos grasos y ésteres de ácido (biodiesel).

Debido al incremento exponencial de la producción de biodiesel, la glicerina bruta generada en la reacción de transesterificación de los aceites vegetales está alcanzando grandes cantidades. Independientemente del amplio abanico de aplicaciones del glicerol puro en alimentación, el sector farmacéutico, cosmético y otras muchas industrias, resulta muy costoso refinar la glicerina cruda hasta una elevada pureza, especialmente para los pequeños y medianos productores de biodiesel. Por cada 9 kg de biodiesel producido, se genera 1 kg de glicerina cruda, así se están investigando y analizando diferentes formas de utilizar la glicerina cruda generada por los productores de biodiesel. Debido a esta gran cantidad generada, se está investigando la conversión de la glicerina cruda en productos específicos que ayudarían a disminuir los costes de producción del biodiesel.

## **3.5 Subproductos obtenidos a partir del reformado del glicerol.**

Prácticamente la composición del gas obtenido al utilizar glicerol como combustible en un reactor, ya sea para el proceso de pirólisis, gasificación, etc. es prácticamente la misma, siendo los gases que se exponen a continuación los que lo conforman en su mayoría.

La proporción en la que se encuentra cada uno de ellos, es función de los parámetros de proceso (temperatura, presión, tiempo de residencia, etc.), y el proceso de obtención de los mismos se explicará en el capítulo 4, para cada una de las tecnologías.

### **3.5.1 Hidrógeno.**

El hidrógeno es uno de los gases fundamentales en la industria a día de hoy, de hecho su producción mundial anual se estima en torno a cincuenta y cinco millones de toneladas. Sólo hay que detenerse en la gran cantidad de procesos en los que interviene, como por ejemplo: síntesis de productos químicos como el metano o el amoníaco, así como de hidrocarburos y productos oxigenados, y gracias a su poder reductor es utilizado en procesos de refinería y procesos hidrometalúrgicos.

No se puede pasar por alto, su aplicación en las pilas de combustible como combustible limpio en sistemas de alta eficiencia energética. Las pilas de combustible, alimentadas con hidrógeno o metanol, son una alternativa eficiente a los motores de combustión. La investigación avanza a buen ritmo hacia el abaratamiento de pilas que constituirán un engranaje clave dentro de un ciclo energético crecientemente basado en energías renovables.

Los motivos por los que es más beneficioso el uso de hidrógeno frente al de combustibles fósiles es debido a que las emisiones durante su utilización son prácticamente nulas, especialmente las de óxidos de carbono. La producción de hidrógeno mediante los métodos actuales no es tan favorable ya que éstos son procesos basados en el uso intensivo de combustibles fósiles que contribuyen a aumentar las emisiones de dióxido de carbono, principal gas causante del efecto invernadero. Por lo que un sistema energético basado en este gas, sólo será aceptable si éste se obtiene a partir de recursos renovables.

Los principales motivos por los que se apuesta por el hidrógeno son:

- Elevada eficiencia energética: la energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en electricidad, sin necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio. Esta transformación directa se lleva a cabo en las pilas de

combustible, que si bien no son la única forma de aprovechar el hidrógeno, si es una de las que más ventajas prestan.

- Reducción de la dependencia energética: el hidrógeno no es una fuente de energía, si no un portador de la misma, como la electricidad o la gasolina. Esto supone que ha de ser obtenido a partir de fuentes de energía, como las renovables, lo que impide el monopolio de unos pocos países como ocurre actualmente con el petróleo, y en menor medida, con el gas natural.

- Ausencia de emisiones de dióxido de carbono: es posible producir hidrógeno a partir de energías renovables como la biomasa o sus residuos, sin la emisión neta de dióxido de carbono.

- Es una fuente abundante y limpia; el hidrógeno constituye aproximadamente el 75% de la materia del universo y tras su combustión sólo produce calor y vapor de agua.

Los principales inconvenientes que se encuentra en la utilización del hidrógeno son que se trata de un elemento muy ligero, lo que dificulta su almacenamiento y que también es altamente inflamable, lo que conlleva cierto peligro en su utilización, así como infraestructuras adecuadas para su distribución, todo eso se traduce en un encarecimiento global del proceso.

### **3.5.2 Metano.**

El metano es un compuesto de carbono e hidrógeno, de fórmula  $\text{CH}_4$ , es un hidrocarburo, el primer miembro de la serie de los alcanos. Es más ligero que el aire, incoloro, inodoro e inflamable. Se encuentra en el gas natural (entre un 75% y un 90%), en los procesos de las refinerías de petróleo, y en la naturaleza se produce como producto final de la descomposición anaeróbica de las plantas, este proceso natural se puede aprovechar para producir biogás. El metano es apreciado como combustible y para producir cloruro de hidrógeno, amoníaco, etino y formaldehído.

El metano es el punto de partida de de la producción comercial de diverso productos químicos, como el hidrógeno, el monóxido de carbono y el cianido de hidrógeno.



Los orígenes principales de metano son:

- Descomposición de los residuos orgánicos: 28%.
- Fuentes naturales (pantanos): 23%.
- Extracción de combustibles fósiles: 20%. El metano tradicionalmente se quemaba y emitía directamente. Hoy en día se intenta almacenar en lo posible para reaprovecharlo formando el llamado gas natural.
- Los procesos en la digestión y defecación de animales. 17%. Especialmente del ganado.
- Las bacterias en plantaciones de arroz: 12%.

A escala mundial, gran cantidad de metano se emite en la atmósfera en lugar de ser recuperado y usado como combustible. Alrededor del 60 por ciento de las emisiones mundiales de metano proceden de fuentes antropogénicas (generadas por el hombre).

China, India, Estados Unidos, **Brasil**, Rusia y otros países euroasiáticos son responsables de casi la mitad de todas las emisiones de metano antropogénico. Las fuentes de emisión del metano varían significativamente de un país a otro. Por ejemplo, las dos fuentes claves de emisión del metano en China son la minería del carbón y la producción de arroz. Rusia emite la mayor parte de su metano a partir de sistemas de gas natural y petróleo; las fuentes primordiales de metano en la India son el arroz y la producción de ganado; y en Estados Unidos los vertederos son la mayor fuente de emisiones de metano.

### **3.5.3 Dióxido de carbono.**

El ciclo del dióxido de carbono comprende, en primer lugar, un ciclo biológico donde se producen unos intercambios de carbono ( $\text{CO}_2$ ) entre los seres vivos y la atmósfera. La retención del carbono se produce a través de la fotosíntesis de las plantas, y la emisión a la atmósfera, a través de la respiración animal y vegetal. Este proceso es relativamente corto y puede renovar el carbono de toda la tierra en 20 años.

En segundo lugar, tenemos un ciclo biogeoquímico más extenso que el biológico y que regula la transferencia entre la atmósfera y los océanos y suelo (litosfera). El  $\text{CO}_2$  emitido a la atmósfera, si supera al contenido en los océanos, ríos, etc. es absorbido con facilidad por el agua convirtiéndose en ácido carbónico. Este ácido influye sobre los silicatos que constituyen las rocas y se producen los iones bicarbonato. Los iones bicarbonato son asimilados por los animales acuáticos en la formación de sus tejidos. Una vez que estos seres vivos mueren quedan depositados en los sedimentos de los fondos marinos. Finalmente, el  $\text{CO}_2$  vuelve a la atmósfera durante las erupciones volcánicas al fusionarse en combustión las rocas con los restos de los seres vivos.

En algunas ocasiones la materia orgánica queda sepultada sin producirse el contacto entre ésta y el oxígeno lo que evita la descomposición y, a través de la fermentación, provoca la transformación de esta materia en carbón, petróleo y gas natural.

El dióxido de carbono, junto al vapor de agua y otros gases, es uno de los gases de efecto invernadero (G.E.I.) que contribuye a que la Tierra tenga una temperatura habitable. Por otro lado, un exceso de dióxido de carbono se supone que acentuaría el fenómeno conocido como efecto invernadero, reduciendo la emisión de calor al espacio y provocando un mayor calentamiento del planeta; sin embargo, se sabe también que un aumento de la temperatura del mar por otras causas (como la intensificación de la radiación solar) provoca una mayor emisión de dióxido de carbono que permanece disuelto en los océanos (en cantidades colosales), de tal forma que la variación del contenido del gas en el aire podría ser causa o consecuencia de los cambios de temperatura y no al contrario, cuestión que no ha sido dilucidada por la ciencia.

En los últimos años la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentando. Se ha pasado de unas 280 ppm en la era preindustrial a unas 390 ppm en 2009 (aun cuando su concentración global en la atmósfera es de apenas 0,039%).

A continuación se nombra los principales usos del dióxido de carbono:

- Se utiliza como agente extintor eliminando el oxígeno para el fuego.
- En la industria alimentaria, se utiliza en bebidas carbonatadas para darles efervescencia.
- También se puede utilizar como ácido inocuo o poco contaminante. La acidez puede ayudar a cuajar lácteos de una forma más rápida y por tanto barata, sin añadir ningún sabor y en la industria se puede utilizar para neutralizar residuos alcalinos sin añadir otro ácido más contaminante como el sulfúrico.
- En agricultura, se puede utilizar como abono. Aunque no pueden absorberlo las raíces, se puede añadir para bajar el pH, evitar los depósitos de cal y hacer más disponibles algunos nutrientes del suelo.
- También se usa en refrigeración, como líquido refrigerante en máquinas frigoríficas o congelado como hielo seco. Este mismo compuesto se usa para crear niebla artificial y sensación de hervor en agua en efectos especiales en el cine y los espectáculos.
- Es utilizado también como material activo para generar luz coherente. (Láser de CO<sub>2</sub>)
- Junto con el agua es el disolvente más empleado en procesos con fluidos supercríticos.

#### **3.5.4 Etileno.**

Es uno de los productos químicos más importantes de la industria química. El etileno es el compuesto orgánico más importante en términos de producción. El etileno es producto base para la fabricación del polímero más fabricado: el polietileno.

La mayor parte del etileno producido mundialmente se obtiene por craqueo con vapor (*steam cracking*) de hidrocarburos de refinería (etano, propano, nafta y gasóleo,

principalmente). También se obtiene el etileno a partir del reformado catalítico de naftas o a partir de gas natural.

También puede obtenerse en laboratorios de química orgánica mediante la oxidación de alcoholes, es por esto por lo que aunque en muy pequeño porcentaje, también aparece como producto del reformado de glicerol, ya que este es un alcohol con tres grupos hidroxilos.

La mayor parte del etileno se emplea para la obtención de polímeros. Mediante reacciones de polimerización se obtiene el polietileno de alta densidad y el de baja densidad. También se obtiene dicloroetileno, intermedio para la síntesis de cloruro de vinilo, que se polimeriza a cloruro de polivinilo, y otros hidrocarburos clorados. Además se puede hacer reaccionar con benceno para dar etilbenceno, obteniéndose estireno, que puede polimerizarse dando poliestireno.

Se emplea como producto de partida de otros polímeros, como la síntesis del monómero acetato de vinilo para la obtención de acetato de polivinilo o la síntesis de etilenglicol (a través del intermedio óxido de etileno) que con ácido terftálico da tereftalato de polietileno.

El etileno se utiliza, en combinación con otros hidrocarburos saturados e insaturados, sintetizados a partir del caucho, teniendo éstos muchas aplicaciones en la industria. Destaca fundamentalmente el EPDM, Etileno Propileno Dieno Monómero, con el que se obtienen películas de caucho saturado con múltiples aplicaciones en la industria automovilística y de la construcción, por su alta resistencia a las oscilaciones de temperatura, su flexibilidad y su capacidad impermeabilizante.

El etilenglicol también sirve como anticongelante, y el óxido de etileno se puede emplear para la síntesis de algunos éteres glicólicos (para pinturas) y otros productos.

El etileno, que se encuentra naturalmente en las plantas, también se emplea para provocar la maduración de la fruta. Esto se debe a que se libera un gas, que al entrar en contacto con otros vegetales, ya sea fruta o planta, provoque su precoz maduración, o en el caso de la planta, un envejecimiento prematuro.

### 3.5.6 Otros.

#### 3.5.6.1 Etanol

El etanol es un compuesto químico que puede utilizarse como combustible, bien solo, o bien mezclado en cantidades variadas con gasolina, y su uso se ha extendido principalmente para reemplazar el consumo de derivados del petróleo. Dos mezclas comunes son E10 y E85, con contenidos de etanol del 10% y 85%, respectivamente.

El etanol se puede obtener mediante la hidratación del etileno y se emplea como combustible o en la síntesis de ésteres etílicos, disolventes, y otros productos. Por oxidación del etileno se obtiene acetaldehído, el cual se emplea en la síntesis de *n*-butanol y ácido acético.

El etanol también se utiliza cada vez más como añadido para oxigenar la gasolina estándar, reemplazando al éter metil tert-butílico (MTBE). Este último es responsable de una considerable contaminación del suelo y del agua subterránea. También puede utilizarse como combustible en las celdas de combustible.

Para la producción de etanol en el mundo se utiliza mayormente como fuente la biomasa. Este etanol es denominado, por su origen, bioetanol.

#### 3.5.6.2 Acetona

La acetona es un compuesto químico del grupo de las cetonas que se encuentra naturalmente en el medio ambiente. A temperatura ambiente se presenta como un líquido incoloro de olor característico. Se evapora fácilmente, es inflamable y es soluble en agua. La acetona sintetizada se usa en la fabricación de plásticos, fibras, medicamentos y otros productos químicos, así como disolvente de otras sustancias químicas.

#### 3.5.6.3 Acroleína

La acroleína es un líquido incoloro, o amarillo de olor desagradable. Se disuelve fácilmente en agua y se evapora rápidamente cuando se calienta.

También se inflama fácilmente. Se pueden formar, pequeñas cantidades de acroleína, y dispersarse por el aire, cuando se queman aceites, árboles, tabaco y otras plantas, gasolina y petróleo.

La acroleína se usa como plaguicida para controlar algas, plantas acuáticas, bacterias y moluscos. También se usa en la manufactura de otras sustancias químicas.

La exposición a la acroleína, ocurre principalmente al respirarla. El humo de cigarrillo, y los gases del tubo de escape de automóviles, contienen acroleína. La acroleína produce ardor de la nariz, y la garganta, y puede dañar los pulmones.

Es por estos motivos (perjudicial para la salud) por los que se procura minimizar las emisiones de acroleína en el reformado de glicerol.

---

## ***CAPÍTULO 4***

### ***Tecnologías de conversión de glicerol.***

---

#### **4.1 Introducción.**

En los capítulos anteriores se ha dado una idea global de cómo se encuentra actualmente el campo de los biocombustibles y se ha dado explicación al porqué del auge de los mismos.

Así mismo se ha caracterizado el compuesto en torno al que gira el estudio de este trabajo, el glicerol o glicerina. Ya conocemos sus características principales y cuáles son los productos que podemos obtener del mismo, de cara a convertir un subproducto del proceso de transterificación para obtención de biodiesel como es el glicerol, en un combustible apto para una instalación de producción de energía.

Se trata de encontrar los mecanismos, que mediante diferentes fórmulas nos permitan encontrar un modo de transformar la energía química que posee el glicerol en energía térmica o eléctrica. El modo en el que se consigue esa conversión de energía, es gracias a los distintos procesos termoquímicos, que son los que se desgranarán en este capítulo.

## **4.2 Procesos termoquímicos de conversión.**

La termoquímica es la ciencia que estudia los intercambios de calor en procesos químicos. Si concretamos en el tema de biocombustibles, estaremos refiriéndonos a aquellos procesos en los que intervienen las transformaciones de materia y las conversiones entre materia y energía, que son las que permitirán el aprovechamiento energético del combustible.

Los procesos termoquímicos más relevantes en biocombustibles son: combustión, pirólisis y gasificación. Estos tres procesos son muy similares, sólo les diferencia la atmósfera en la que se realizan, más concretamente, la cantidad de oxígeno presente en el aire. Tendremos exceso, ausencia o defecto de oxígeno en cada uno de los procesos, es decir, que la atmósfera debe reunir una serie de condiciones, debe ser oxidante, reactiva (es decir, que no se genere la combustión completa) e inerte respectivamente. Haremos ahora una breve síntesis de cada uno de ellos para posteriormente, analizarlos en profundidad

Se llama pirólisis al craqueo térmico de la materia, donde las cadenas que forman la materia se descomponen debido altas temperaturas. Si tomamos como ejemplo la combustión de una cerilla, la pirólisis sería el primero de los tres procesos (incluidos gasificación y combustión) que ocurriría.

Si sigue el proceso de descomposición, los compuestos son cada vez más ligeros, pasando a estado gaseoso. Se promueve la difusión de los gases hacia el exterior, escapando los gases y quedando un sólido carbonoso, el char. Estos gases tienen poder calorífico, es decir, son combustibles. Tanto estos gases, como los reactivos de la atmósfera pueden reaccionar con el char, generando nuevos gases combustibles.

Al proceso de transformación de un combustible sólido a un combustible gaseoso se le llama gasificación.



Los volátiles al oxidarse rápidamente con el oxígeno se queman, formando la llama que se propaga. Al final del proceso sólo queda carbono fijo y cenizas, que todavía tiene poder combustible, aunque necesitaría una temperatura muy alta y mayor tiempo para que fuese posible.

En este capítulo, además de aplicar los procesos termoquímicos anteriores (pirólisis, gasificación y combustión) al glicerol, también se expondrán otras tecnologías que se están estudiando o incluso aplicando para obtener energía de este subproducto del biodiesel, como son: reformado en fase acuosa (aqueous phase reforming: APR), reformado con vapor de agua (steam reforming), y tecnología AVE-CHP (Bectel).

Se explicará la metodología de proceso de cada una de estas tecnologías, así como los productos obtenidos y sus propiedades, así como distintos parámetros de interés, para a posterior, recapitular dicha información en el capítulo seis y poder realizar una comparación entre los mismos.

### ***4.2.1. Equipos utilizados para la realización de los procesos.***

En este capítulo se resume toda la información relevante acerca de los procesos termoquímicos de reformado del glicerol: parámetros fundamentales, reacciones químicas, productos obtenidos, tecnología utilizada, etc. En este apartado se resumirán los aspectos más importantes de cada uno de los equipos que se pueden utilizar para tratamientos termoquímicos.

El equipo imprescindible y donde se produce todo el desarrollo fundamental del proceso, es el reactor. Existen diferentes configuraciones en función del tipo de reactor: lecho fijo, lecho fluidizado, lecho burbujeante y partículas en suspensión.

Una de las principales ventajas de los lechos fijos, es la gran adaptabilidad que tienen a diversas aplicaciones, desde fines domésticos hasta grandes plantas de cogeneración. Esto es debido a la variedad de tecnologías disponibles: parrilla vibrante (para combustibles sólidos), de movimiento recíproco, etc., y por tanto a la variabilidad de granulometría que admite en el combustible. Otro aspecto muy importante es que los costes de inversión y de operación son bajos, por lo que suele ser elegido para la

realización de estudios y en pequeñas instalaciones. Las principales desventajas que ofrecen los reactores de lecho fijo son: el difícil control que presenta en pequeña instalaciones, emisiones de óxidos de nitrógeno así como de sinterización de cenizas, (debido a las altas temperaturas que se alcanzan en la parrilla por la combustión del residuo carbonoso y de parte de los volátiles), alto exceso de aire y por tanto se obtienen eficiencias medias. Suelen tener rendimientos en torno a 80 – 90%.

Lo que caracteriza a los lechos fluidizados es que la turbulencia provocada por la fluidización del lecho produce: mejora los fenómenos de transferencia de calor y materia, por lo que se puede trabajar con una cantidad menor de aire (gas portador) con la que se trabaja en los lechos fijos, y por tanto su eficiencia es también mayor (>90%); alta capacidad de procesamiento, flexibilidad en tamaño de partícula y condiciones de combustión homogénea. Por la propia naturaleza de este tipo de lechos, se trabaja con pérdidas de presión, lo que provoca que los costes de consumos auxiliares puedan llegar a ser muy elevados. Otros de los problemas que suelen suceder son: erosión en el reactor y aglomeración cuando se trata de lecho burbujeante.

Nos podemos encontrar con lechos fluidos burbujeantes (LFB) y lechos fluidos circulantes (LFC), en estos últimos se debe instalar un dispositivo de separación de partículas como un ciclón, que recircule las partículas no gaseosas de nuevo al lecho.

Los quemadores de partículas en suspensión se utilizan cuando el combustible se puede reducir a tamaños de partícula muy pequeños, como el serrín. Esta característica, unida a la alta turbulencia del lecho, provoca que se consigan eficiencias de conversión muy altas. Aunque este tipo de quemadores se suelen usar más frecuentemente cuando el combustible es biomasa y no tanto para otro tipo de combustibles.

Es primordial conocer las características del combustible que se va a utilizar para aplicar la tecnología que más se ajuste a ellas.

### **4.3 Combustión del glicerol.**

La reacción de combustión se basa en la reacción química exotérmica de una sustancia o mezcla de sustancias llamada combustible, con el oxígeno. Es característica

de esta reacción la formación de una llama, que es la masa gaseosa incandescente que emite luz y calor, que está en contacto con la sustancia combustible.

La reacción de combustión puede llevarse a cabo directamente con el oxígeno o bien con una mezcla de sustancias que contengan oxígeno, llamada comburente, siendo el aire atmosférico el comburente más habitual.

La reacción del combustible con el oxígeno origina sustancias gaseosas entre las cuales las más comunes son  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se denominan en forma genérica productos, humos o gases de combustión. Es importante destacar que el combustible solo reacciona con el oxígeno y no con el nitrógeno, el otro componente mayoritario del aire. Por lo tanto el nitrógeno del aire pasará íntegramente a los productos de combustión sin reaccionar.

El objetivo de la reacción de combustión es obtener calor a elevadas temperaturas, de tal modo que no se obtienen subproductos comerciales útiles ni en estado gaseoso, líquido o sólido.

#### ***4.3.1 Equipos necesarios para el proceso de combustión***

Las reacciones de combustión son muy útiles para la industria de procesos ya que permiten disponer de energía para otros usos y generalmente se realizan en equipos de proceso como hornos, calderas y todo tipo de cámaras de combustión.

En estos equipos se utilizan distintas tecnologías y dispositivos para llevar a cabo las reacciones de combustión.

Un dispositivo muy común, el quemador, produce una llama característica para cada combustible empleado. Este dispositivo debe mezclar el combustible y un agente oxidante (el comburente) en proporciones que se encuentren dentro de los límites de inflamabilidad para el encendido y así lograr una combustión constante. Además debe asegurar el funcionamiento continuo sin permitir una discontinuidad en el sistema de alimentación del combustible o el desplazamiento de la llama a una región de baja temperatura donde se apagaría.

Los quemadores pueden clasificarse en dos tipos, de mezcla previa o premezcla donde el combustible y el oxidante se mezclan antes del encendido y el quemador directo, donde el combustible y el oxidante se mezclan en el punto de ignición o encendido.

También debe tenerse en cuenta para su operación otros parámetros como estabilidad de la llama, retraso de ignición y velocidad de la llama, los cuales deben mantenerse dentro de los límites de operación prefijados.

Para el quemado de combustibles líquidos, como es el caso del glicerol, en general estos son atomizados o vaporizados en el aire de combustión. En los quemadores de vaporización, el calor de la llama convierte continuamente el combustible líquido en vapor en el aire de combustión y así se automantiene la llama.

Para el caso de combustibles gaseosos, se utilizan distintos diseños que pueden ser circulares o lineales con orificios, que permiten la salida del gas combustible y un orificio por donde ingresa el aire mediante tiro natural o forzado.

Existe un gran vacío respecto a bibliografía en combustión de glicerol, principalmente por los problemas mencionados como bajo poder calorífico y presencia de sales y cenizas, que dificultan su proceso. Por tanto, el proceso de combustión no se tendrá en cuenta en los siguientes capítulos, al no tener información suficiente ya que no se lleva a cabo, ni se ha desarrollado con profundidad.

### ***4.3.2 Características del proceso de combustión.***

Se pueden dar diferentes tipos de reacciones en función de cómo se produzcan, es decir, en función de la cantidad de oxígeno que interviene en la reacción.

#### **Combustión completa**

Ocurre cuando las sustancias combustibles reaccionan hasta el máximo grado posible de oxidación. En este caso no habrá presencia de sustancias combustibles en los productos o humos de la reacción.

### Combustión incompleta

Se produce cuando no se alcanza el grado máximo de oxidación y hay presencia de sustancias combustibles, también llamados inquemados, en los gases o humos de la reacción.

### Combustión estequiométrica o teórica

Es la combustión que se lleva a cabo con la cantidad mínima de aire (función de la composición elemental del combustible) para que no existan sustancias combustibles en los gases de reacción. En este tipo de combustión no hay presencia de oxígeno en los humos, debido a que este se ha empleado íntegramente en la reacción, se ha empleado la cantidad de oxígeno exactamente necesaria para la combustión total.

### Combustión con exceso de aire

Es la reacción que se produce con una cantidad de aire superior al mínimo necesario, exceso sobre las necesidades estequiométricas. El exceso de aire es la diferencia entre el aire realmente introducido en la cámara de combustión y el aire estequiométrico. En este tipo de combustión es típica la presencia de oxígeno en los gases de combustión.

La razón por la cual se utiliza normalmente un exceso de aire es hacer reaccionar completamente el combustible disponible en el proceso. Esta consideración es importante, ya que la combustión estequiométrica conlleva la generación de inquemados. Los sistemas reales suelen utilizar la cantidad de aire suficiente como para que se consigan altas eficiencias de combustión, pero evitando utilizarlo en exceso, ya que entonces disminuyen las temperaturas de los gases y se pierde energía (la energía que se evacua con el aire no utilizado, que se ha calentado de temperatura ambiente hasta la temperatura de salida).

### Combustión con defecto de aire

Es la reacción que se produce con una menor cantidad de aire que el mínimo necesario. En este tipo de reacción es característica la presencia de sustancias combustibles en los gases o humos de reacción.

### Combustión del glicerol

El problema en cuestión, es aplicar el proceso de combustión a una sustancia como el glicerol. Tal y como se ha visto a la hora de caracterizarlo como combustible, el glicerol tiene bajo poder calorífico, lo que hace que sea incapaz de mantener la llama en un quemador convencional. Además hay que añadir, si hablamos de glicerina (mezcla de glicerol y agua) y no de glicerol crudo, que el problema de intermitencia en la llama se agrava por la presencia de agua en la mezcla.

Otro aspecto que puede afectar a los equipos es la presencia de sales, estas pueden ser causa de problemas de corrosión en las boquillas de los quemadores y en la instalación de combustión. Al igual que la presencia de agua en la mezcla, no favorece la continuidad de la llama, tampoco lo hacen las sales ya que éstas son inhibidores de llama, lo que dificulta la combustión de la glicerina sin utilizar un combustible auxiliar.

Además, las cenizas procedentes de la combustión (sales fundidas), principalmente potasio y sodio, se solidifican en los tubos de los equipos mecánicos de generación de vapor creando incrustaciones difíciles de limpiar, obligando parada para limpieza cada pocos días.

Por si no fuera suficiente, la combustión del glicerol produce emisiones tóxicas de acroleína (las cuales se forman entre los 200 y 300 °C) en una combustión convencional.

## **4.4 Pirólisis del glicerol.**

Se puede definir el proceso de pirólisis como aquél en el que se realiza una descomposición de la materia, un craqueo térmico por medio de la aportación de energía en forma de calor, en una atmósfera caracterizada por la ausencia total de oxígeno, es decir, inerte o en el vacío.

Como la mayoría de las sustancias orgánicas son térmicamente inestables, se pueden romper, con un calentamiento en un ambiente libre de oxígeno, mediante una combinación de desintegración térmica y reacciones de condensación en fracciones gaseosas, líquidas y sólidas. Pirólisis es el término utilizado para describir este proceso.

La proporción de los productos obtenidos variará en función de las condiciones en las que se haya realizado el proceso de pirolisis; por ejemplo en función de parámetros como la temperatura de proceso o el caudal del gas entre otros, se obtienen diferentes cantidades de gas de síntesis o distintos valores de poder calorífico. Las condiciones en las que se realice el proceso son las que se tienen que determinar en función del objetivo principal que se desea conseguir.

Actualmente, la pirólisis se consolida como método de obtención de energía a partir de biomasa seca y también como uno de los futuros procesos útiles para convertir los residuos sólidos urbanos en compuestos de interés económico y energético.

### ***4.4.1 Síntesis de bibliografía consultada.***

El proceso de pirolisis produce combustibles líquidos en un rango de temperaturas entre 400 y 600 °C, mientras que se obtienen productos gaseosos a temperaturas superiores a 750 °C.

La pirolisis del glicerol se puede llevar a cabo de dos modos, con o sin gas portador (nitrógeno).

Chaudhari y Bakhshi (2002) llevaron a cabo la pirolisis de glicerol a 400 °C y 500 °C, en un reactor de lecho fijo con un flujo de glicerol aproximado de 2.0g/h. Evidenciaron que el proceso era bastante complicado sin usar un gas portador debido a que se producía char en la entrada del alimentador.

Así mismo, también realizaron pirolisis de glicerol con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min, con un flujo de glicerol desde 2.2 a 4g/h en un rango de temperaturas de 350 a 700 °C en un reactor de lecho arrastrado. En esta ocasión, observaron que la completa conversión del glicerol ocurría a 700 °C, la producción de gas era del 50% pero no había productos líquidos. El residuo era 6,3% y el resto del porcentaje en peso sobrante eran quemados. El producto gaseoso consistía esencialmente en gas de síntesis con un ratio  $H_2/CO$  de 1.77. Estos resultados no contrastaban con los obtenidos por Stein y Antal (1983), cuyos estudios reflejaban que el proceso de pirolisis producía productos líquidos como acroleína y acetaldehído. El estudio más reciente y que mejor

ha definido cómo debían ser tanto el flujo de gas portador, como la temperatura y el tamaño de partícula catalítica para maximizar los rendimientos de los productos obtenidos de pirólisis de glicerol, fue el desarrollado por T. Valliyappan, (2004), cuyos resultados se expondrán en los siguientes epígrafes.

Algunos estudios apuntan al uso de catalizadores carbónicos, ya que mejoran la mezcla de hidrógeno con dióxido de carbono, con un ratio  $H_2/CO_2$  mayor que con un material inerte como el cuarzo, además, si los catalizadores son metálicos requieren mayor inversión económica (Y.Fernández et al. CSIC 2009).

#### ***4.4.2 Equipos necesarios para el proceso de pirólisis.***

La bibliografía acerca del proceso de pirólisis de glicerol como medio para obtener hidrógeno o gas de síntesis, es bastante reducida, o en algunos casos incompleta acerca de las características de proceso.

A continuación identificamos los equipos con los que se ha estudiado la pirólisis del glicerol basándonos en los estudios experimentales realizados por T. Valliyappan, (2004), en los que se utilizó un reactor tubular de lecho fijo con flujo descendente. A continuación se razona el por qué de la elección de este equipo.

El reactor tubular consiste sencillamente en un tubo, a lo largo del cual fluye la mezcla reaccionante a condiciones tales (temperatura, concentraciones), que ocurre la reacción química. Puede estar provisto de un intercambiador para la transferencia de calor. Idealmente no existen gradientes radiales con respecto a la velocidad, la temperatura y la concentración. El reactor tubular normalmente opera en estado estable. Al fluir la masa reaccionante a lo largo del reactor se va produciendo la reacción química, por tanto la conversión aumenta con la posición axial mientras ocurra la reacción.

El hecho de que se trate de un reactor de lecho fijo vertical tiene algunas ventajas, como son su simplicidad y los costes de inversión relativamente bajos, lo que lo hace muy adecuado para estudios preliminares a nivel de laboratorio. Sin embargo, este tipo de reactores son muy sensibles a las características mecánicas del combustible; requiere un combustible uniforme y homogéneo, condición que también se cumple con



el uso de glicerol y no así con biomasa. En este tipo de reactor, el lecho permanece invariable al paso del gas portador que circula por el interior del reactor y arrastra los productos de pirolisis.

En este tipo de lechos resulta complicado controlar la temperatura sobre todo si se trata de lechos de gran tamaño, ya que la conductividad de calor es baja.

Además se trata de flujo descendente, el flujo del combustible a través del reactor se produce por gravedad aunque también sería posible operar en un reactor de lecho fijo vertical con flujo contracorriente.

Las características del reactor tubular de lecho fijo con flujo descendente eran de 500 mm de longitud y 10,5 mm de diámetro interno. El tubo de alimentación de entrada estaba situado 40 mm por encima del lecho.

Un esquema de los equipos necesarios para realizar el proceso de pirolisis a escala laboratorio podría ser el siguiente:

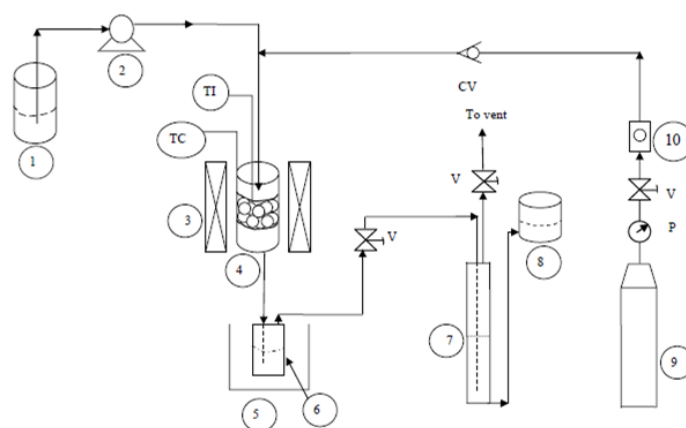


Figura 4.1: *Esquema de tecnología de pirolisis. Fuente: T. Valliyappan 2004.*

Los equipos correspondientes a la figura son:

- 1 – Vaso de precipitados de reactivo.
- 2- Bomba.
- 3- Hornos eléctricos, para conseguir la temperatura deseada en el reactor.

4- Reactor de lecho fijo.

5- Baño de hielo.

6 - Colector de líquidos (junto con el baño de hielo).

7 - Colector de gases.

8- Solución de salmuera con cloruro de sodio (junto con el colector de gases).

9- Depósito de nitrógeno (Gas portador).

10- Caudalímetro.

La disposición de los equipos, así como de la tecnología de colección tanto de líquidos como de gases, etc. puede variar entre los diferentes estudios, siendo el reactor más común a escala de laboratorio, el reactor de lecho fijo. Además hay que añadir, los distintos equipos de medida: barómetros, termocuplas, etc.

#### ***4.4.3 Características del proceso de pirólisis.***

La pirólisis es la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales excepto metales y vidrios causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno, y normalmente es anhidra (sin agua). Tradicionalmente se ha utilizado este proceso para obtención de carbón vegetal como pirólisis de la madera, o para obtención de coque, siendo en los últimos años, foco de estudio y aplicación en tratamiento de residuos o pirólisis de biomasa.

Como resultado de todo proceso de pirólisis se obtienen tres productos: un gas, un residuo carbonoso sólido o char, y un producto líquido llamado líquido de pirólisis o bio-oil. En comparación con la pirólisis de biomasa, como la composición de la misma suele ser heterogénea, las propiedades de estos productos suelen variar ya que así lo hacen los materiales de partida y las condiciones de proceso, siendo mayoritariamente estandarizadas para pirólisis de glicerol, ya que su composición es homogénea.

El gas que se obtiene como producto está compuesto principalmente por los siguientes gases no condensables: hidrógeno ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano

(CH<sub>4</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), además del gas de síntesis. Estos gases pueden ser utilizados posteriormente como combustible para autoabastecer el proceso.

El producto sólido o char, debido a su poder calorífico medio o bajo puede usarse también como combustible.

El líquido de pirólisis puede ser utilizado como combustible en calderas, motores y turbinas, puede ser sometido a tratamientos secundarios para mejorar sus propiedades y así utilizarlo como combustible en aplicaciones de transporte, o puede ser usado como materia prima para la obtención de productos químicos. Una de sus principales ventajas es que debido a su naturaleza líquida, puede ser transportado y almacenado con mayor facilidad, lo que favorece el uso de los mismos en ubicaciones distintas a las de la planta de producción.

El porcentaje de producción de cada uno de los productos anteriores (compuestos líquidos, gaseosos y sólidos o char) dependerá de las condiciones de proceso, en particular se estudian la influencia de parámetros como: tiempo de residencia en el reactor, velocidad de calentamiento, presión, flujo de gas portador, temperatura o diámetro de las partículas catalíticas.

Revisando la bibliografía, el gas que se ha venido utilizando en los distintos estudios de pirólisis de glicerol como gas portador es el nitrógeno. La finalidad del gas portador es facilitar una distribución uniforme del reactivo en el lecho del reactor. El gas fluye hacia abajo desde la parte superior del reactor a una velocidad de flujo deseada antes de que el reactor se caliente a una temperatura dada (sólo para el proceso de pirólisis). Así mismo se han utilizado diferentes catalizadores como arena, carburo de silicio y cuarzo, siendo este último, el que mejores resultados aportaba (T. Valliyappan. 2004).

La correcta combinación de factores como el tiempo de residencia y la temperatura, identificarán el tipo de pirólisis que se lleva a cabo. Dicha combinación se elige en función de los tipos de productos que se quieran obtener. En la siguiente tabla

se resumen los tipos de pirolisis y tipo de productos mayoritarios que se obtienen con ellas.

<b>Proceso</b>	<b>Tiempo de residencia</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Velocidad de calentamiento</b>	<b>Producto principal</b>
Carbonización	Horas – días	400	Muy baja	Sólido.
Convencional	5 – 30 min.	600	Baja	Bio-oil y char
Rápida Flash (líquido)	< 1 s	<650	Alta o muy alta	Bio-oil y productos químicos, líquido.
Rápida Flash (gas)	< 1 s	> 650	Alta o muy alta	Gas y productos químicos.

Tabla 4.1 *Clasificación de los procesos de pirolisis. Fuente: Bilbao Duñabeitia R. Curso Fronteras de la Energía I3A.2009.*

Los datos que se conocen sobre la influencia de distintos factores en los rendimientos de los productos obtenidos en pirolisis de glicerol (T. Valliyappan.), se estudiaron realizando una pirólisis rápida, con tiempos de residencia de varios segundos, aunque a una temperatura mayor de 600 °C, buscando maximizar y optimizar los rendimientos de los distintos productos obtenidos, principalmente productos en fase gaseosa.

#### Influencia del gas portador

Trabajando a una temperatura fija de 800 °C, con un tamaño de partículas de cuarzo de 3 – 4 mm, y con un caudal de glicerol de 5,4 g/h, se variaron los caudales de

gas (nitrógeno) desde un mínimo de 30 ml / min a 70 ml / min con los siguientes resultados:

- Un incremento del caudal de nitrógeno produce: una disminución de la producción de gas así como del char; y por tanto, un aumento de la producción de líquido. Esto se debe posiblemente a la distribución de los reactivos en forma de gotas en el lecho, y a la disminución de tiempo de residencia de 4,13 segundos a 1,8 segundos mientras que el caudal de gas portador aumenta. A medida que el caudal del gas disminuye, no hay una variación significativa en el producto líquido, aumentando así el rendimiento de gas.

- A partir de un caudal de 50 ml /min se producen cambios en la composición del gas producto: una disminución del porcentaje en peso de hidrógeno, y un aumento si nos referimos al monóxido de carbono. La formación del gas de síntesis se mantuvo constante.

- Si nos fijamos en un parámetro tan importante como lo es el poder calorífico, éste aumentaba al hacerlo a su vez el caudal de gas.

#### Influencia de la temperatura.

Para el estudio de la influencia de la temperatura se fijó un caudal de gas de nitrógeno de 50 ml/min, ya que era el que minimizaba la producción de char. Para dicho flujo de gas, el ratio  $H_2/CO$  es de 1.05 y el gas de síntesis tiene 93% mol. Se utilizó un rango de temperaturas entre 650 y 800 °C, cuyo incremento tuvo los siguientes resultados:

- Respecto al rendimiento de producción (wt%): Un ligero aumento en char, un notable aumento en el producto gaseoso a la vez que un notable descenso en el producto líquido. El motivo es el craqueo térmico, ya que aumenta al hacerlo la temperatura.

- Respecto a la composición del gas producto: incremento de la producción de hidrógeno, descenso de la producción de monóxido de carbono, y una producción constante de metano y etileno hasta 750 °C, donde decaen bruscamente.

- Respecto al poder calorífico: una ligera disminución (de 21.35 a 20.56 MJ/m<sup>3</sup>) entre 650 y 750 °C, a temperaturas mayores se produce un descenso muy apreciable alcanzando valores de 1.377 MJ/m<sup>3</sup>.

#### ***4.4.4 Resultados del proceso de pirólisis.***

Tal y como hemos podido comprobar hasta ahora, la eficiencia no es fácil de valorar si hablamos de pirolisis de glicerol. Ya que esta variará en función de los productos que se deseen obtener, y por tanto, así lo harán también los parámetros de funcionamiento.

Siguiendo los resultados obtenidos por T. Valliyappan. et al. (2004), las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso de pirolisis de glicerol en función del objetivo que se desea trabajando a presión atmosférica son:

	<b>Maximizar la producción de gas</b>	<b>Obtener máximo Poder Calorífico del gas</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	800	650
<b>Caudal de gas portador N<sub>2</sub> : (mL/min)</b>	50	50
<b>Diámetro de partículas de cuarzo (mm)</b>	0,21 – 0,35	3 - 4

Tabla 4.2. *Condiciones óptimas de pirolisis de glicerol.*

Con las condiciones óptimas para maximizar la producción de gas se obtienen los siguientes resultados:

- Porcentajes de los productos: gas (71,2%), líquido (20,5%) y char (8,2%).

- Composición del gas producto: hidrógeno (55,4 %mol H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (36,9 %mol CO), dióxido de carbono (1,9 %mol CO<sub>2</sub>), metano (3,1 %mol CH<sub>4</sub>), etileno (1,9 %mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y etano (0,8 %mol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

- Poder Calorífico 13,9 (MJ /m<sup>3</sup>).

Con las condiciones óptimas para maximizar el poder calorífico del gas se obtienen los siguientes resultados:

- Porcentajes de los productos: gas (28,1%), líquido (68,7%) y char (3,3%).
- Composición del gas producto: hidrógeno (16,9 %mol H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (54 %mol CO), dióxido de carbono (0,2 %mol CO<sub>2</sub>), metano (14,2 %mol CH<sub>4</sub>), etileno (10,1 %mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etano (2,2 %mol C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y propileno (2,4 %mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>).
- Poder Calorífico 21,4 (MJ /m<sup>3</sup>).

#### **4.5 Gasificación o reformado con vapor de agua de glicerol.**

El proceso de gasificación se puede definir como el proceso de combustión parcial en el que un combustible es quemado con menos aire que el estequiométrico. Es decir, es el proceso termoquímico en el que se obtiene un combustible rico en gas con altos contenidos de hidrógeno, monóxido de carbono, y algunos hidrocarburos saturados; mediante combustión parcial de un combustible carbonoso en presencia de un agente gasificante.

El proceso de gasificación consigue un producto gaseoso con poder calorífico apto para su uso tanto en turbinas de gas, ciclos combinados o motores alternativos de combustión interna (MACI).

La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores como el tamaño y forma del residuo, el aprovechamiento de la energía del gas producido que vaya a hacerse y, por supuesto, de los condicionantes económicos.

Existen distintos tipos de agentes gasificantes como por ejemplo: hidrógeno, vapor de agua, oxígeno, aire o nitrógeno; este último muy utilizado según la bibliografía consultada para pirólisis de glicerina, mientras que en el proceso de gasificación no se utiliza caudal de gas portador (T. Valliyappan. 2004). Según el agente gasificante que se

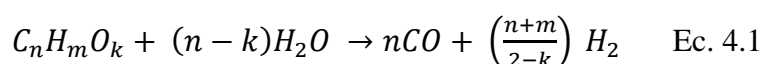
emplee se producen efectos distintos en la gasificación, y el gas de síntesis (uno de los productos finales) varía en su composición y poder calorífico, y por tanto también varía su uso.

Algunas de las ventajas del proceso de gasificación son:

- Versatilidad en la valorización del residuo, ya que se puede aprovechar la energía que contiene en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis para la obtención de productos químicos.
- Buen rendimiento eléctrico, en el caso de que esa sea la vía más adecuada para el aprovechamiento del residuo.
- Menor impacto ambiental.

#### ***4.5.1 Síntesis de bibliografía consultada.***

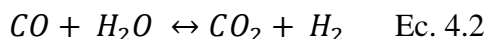
Uno de los procesos que se utilizan para la obtención de hidrógeno es el reformado con vapor catalítico de compuestos orgánicos. El catalizador es principalmente usado para aumentar el ritmo de la reacción. El reformado con vapor de algunos compuestos orgánicos oxigenados como glicerol o acetaldehído sucede de acuerdo con la siguiente ecuación (Czernik et al., 2002):



Czernik et al. (2000) había realizado el reformado con vapor catalítico de glicerina en crudo utilizando un reactor de lecho fluido para producir hidrógeno. En este experimento, se usó entre 150-200 gr de un catalizador comercial de níquel, que se fluidizó con el vapor sobrecalentado. Comprobaron que la glicerina cruda era un líquido muy viscoso y parcialmente miscible en agua.

Una de las conclusiones a las que se llegó en ese estudio fue que se podría aumentar la producción de hidrógeno si se usase una mayor cantidad de vapor en el proceso, y que la conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono e hidrógeno a través de la reacción water-gas shift, podría aumentar en un 95 wt %.





Una de las conclusiones más importantes fue que se había demostrado que el glicerol era un subproducto comercial renovable con el que producir hidrógeno, y además, se sugirió la integración de la reacción water-gas shift y las tecnologías de lecho fluido para mejorar la producción de hidrógeno, haciéndolo de este modo, un proceso más rentable.

Se sugirió además que el reformado con vapor de productos como el glicerol, sorbitol y etilenglicol usando catalizadores de níquel podría maximizar la producción de hidrógeno, así como garantizar esta operación durante miles de horas debido a la robustez que tiene un catalizador de base de níquel.

Chaudhari y Bakhshi (2002) estudiaron la conversión catalítica del glicerol con tres catalizadores: HZSM-5,  $\gamma$  – alumina y Y-zeolita. Las condiciones del proceso fueron: 400, 450 y 475 °C con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min, y flujos de glicerol de 2.1 a 2.3 g/h/g de catalizador y con una carga de catalizador de 1g. En este caso, el glicerol era completamente convertido en H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, acroleína, acetaldehído, etc. Aunque la conversión era más pobre con los dos últimos catalizadores.

Del mismo modo que estudiaron el proceso de pirolisis, Chaudhari y Bakhshi (2002), llevaron a cabo la gasificación del glicerol con un flujo másico de vapor de 2.5h/h, 5g/h, y 10g/h a 600°C y 700 °C y flujos de glicerol de 4 g/h. Vieron que cerca del 80% en peso del glicerol era convertido cuando el flujo de vapor era de 10 g/h y a temperatura de 700 °C, produciendo un 92,3% molar de gas de síntesis con aproximadamente un ratio de H<sub>2</sub>/CO de 2.

Los productos gaseosos eran alrededor del 70%. Llegaron a la conclusión que el gas de síntesis podía ser convertido en hidrógeno y podía ser usado en pilas de combustible.

En comparación con el proceso de pirolisis, encontramos que en ambos estudios la conversión del glicerol se produce a 700 °C, siendo la producción de gas un 50% para el proceso de pirolisis y un 70% en el caso de gasificación, por lo que a priori, la obtención de productos gaseosos se ve favorecida por el proceso de gasificación.

Así mismo, Stein y Antal (1983) estudiaron la gasificación llevada a cabo con vapor como agente gasificante en un reactor de flujo en fase gaseosa, donde su principal objetivo era el estudio de los productos líquidos. Realizaron sus experimentos en un rango de temperaturas entre 650 y 700 °C, con tiempos de permanencia de 0,1 segundos y flujos de vapor de 1g/min. Los productos de este tipo de gasificación en unas condiciones de temperatura de 650 °C y presión de 1 atm, fueron acroleína y acetaldehídos con producciones en porcentaje molar de 52%mol y 48%mol respectivamente. A medida que la temperatura se incrementaba hasta llegar a los 700 °C, el producto gaseoso predominante era el formado por una mezcla de monóxido de carbono (43,5%mol) e hidrógeno (32.9%mol).

Por otra parte, Xu et al. (1996), estudiaron la gasificación de materias orgánicas, entre ellas el glicerol, con catalizadores carbónicos utilizando agua en condiciones supercríticas. Las condiciones de este tipo de gasificación del glicerol fueron tales que la temperatura del agua era de 600 °C, la presión era de 340 atm, y se llevó a cabo con y sin catalizador de cáscara de coco de carbón activo en un reactor supercrítico. Las conclusiones del estudio fueron que el glicerol era fácilmente gasificado completamente con un gas enriquecido en hidrógeno en un 54.3%mol y en un 2%mol de monóxido de carbono sin la presencia de un catalizador, y la presencia de éste tenía un leve efecto en la composición del gas. Este resultado estaba en desacuerdo con los resultados obtenidos por Stein y Antal (1982).

De acuerdo con Xu et al. (1996), una reacción supercrítica debe tener diferente gasificación química que otras observadas a presión atmosférica, ya que a mayor condiciones de presión, las reacciones iónicas predominan.

Otro estudio más reciente, fue llevado a cabo en el año 2007 por la Universidad UDELAR de Paraguay, donde se implementó un proceso de generación de energía a partir de glicerol residual de la producción de biodiesel (S. Veiga, C. Florencia et al. 2007). Las características en las que se llevó a cabo el estudio fueron: realización en un rango de temperaturas entre 500 y 900 °C, se usaron distintos catalizadores (dolomita, carburo de silicio y metales de transición), se usó glicerina (mezcla de agua con glicerol), y el reactor era tipo catalítico de lecho fijo. Como se puede comprobar, el

reactor coincide en todos los procesos experimentales, siendo el reactor de lecho fijo el más usual.

El uso final de los gases era para calefacción interna. Las condiciones óptimas de proceso se obtuvieron con carburo de silicio como catalizador (4g), con una mezcla glicerina : agua de 40 : 60 %, con un flujo de 5 ml h<sup>-1</sup>.

La composición de los gases obtenidos a distintas temperaturas de proceso se muestra en la siguiente tabla:

	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Poder calorífico (MJ/m<sup>3</sup>)</b>
<b>800 °C</b>	48.8	24	10.3	16.7	13.3
<b>900 °C</b>	54.3	11.0	7.9	26.9	11.5

Tabla 4.3. *Composición del gas producto de gasificación de glicerol. Fuente: S.Veiga et al. 2007. Universidad UDELAR, Uruguay.*

Los valores del poder calorífico son similares a los obtenidos en el proceso de gasificación realizado por T. Valliyappan, (14,3 MJ/m<sup>3</sup>).

#### **4.5.2 Equipos necesarios para el proceso de reformado con vapor de agua.**

Al igual que ocurre con el proceso de pirolisis anteriormente descrito, la bibliografía acerca del proceso de gasificación de glicerol, es bastante escasa y las características del proceso a menudo no son desarrolladas en profundidad en algunos de los estudios consultados.

Del mismo modo en que se ha realizado con el proceso de pirolisis, se expondrán a continuación las características del proceso de gasificación según los estudios experimentales realizados por T. Valliyappan (2004), (por ser los más detallados acerca del proceso), en los que el reactor que se utilizó fue un reactor tubular de lecho fijo con flujo descendente. Las características de este reactor fueron comentadas en el punto 4.4.2, donde los aspectos más significativos son su simplicidad y bajo coste de inversión. El esquema de los equipos necesarios, es similar a la expuesta para el proceso de pirolisis (Figura 4.1).

A continuación se muestra, un esquema de un montaje para gasificación muy similar como se puede comprobar:

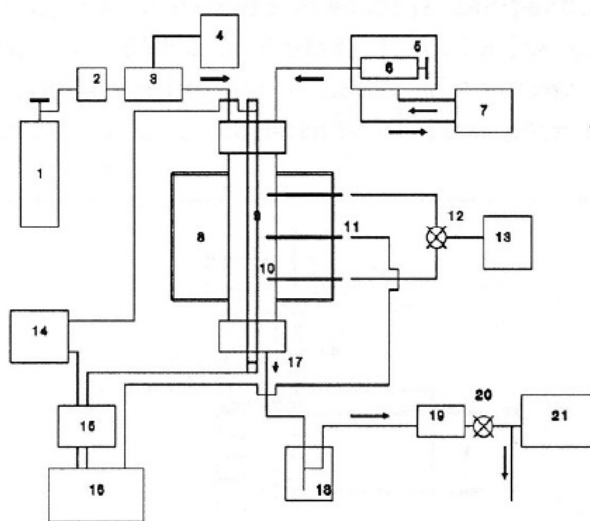


Figura 4.2 Esquema de tecnología de gasificación. Fuente: S.Veiga et al. (2007).

Los equipos más relevantes correspondientes a la figura son:

5- Inyección agua-glicerina.

8- Horno.

10- Reactor.

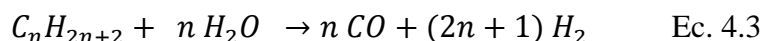
17- Salida de gases.

Como se puede comprobar, en la tecnología de gasificación se busca maximizar la producción de producto gaseoso, y por tanto, no existe un equipo para coleccionar los productos líquidos como ocurría en el proceso de pirólisis (Figura 4.1) con el baño de hielo y su colector correspondiente.

#### 4.5.3 Características del proceso de reformado con vapor de agua.

El reformado con vapor de agua de los hidrocarburos ha sido el método preferido durante muchas décadas para la producción a escala industrial de hidrógeno. Los procesos de reformado implican la división de los hidrocarburos en presencia de

agua (Fischer-Tropsch síntesis: ecuación 4.3) y la reacción de water-gas shift (ecuación 4.2), comentada anteriormente, tal y como se detalla a continuación:

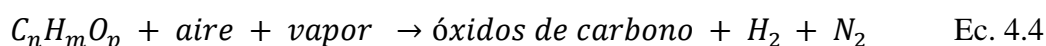


La primera etapa es altamente endotérmica, captando más calor del que se desprende de la reacción de water-gas shift. Por lo tanto, el conjunto del reformado con vapor de agua es un proceso endotérmico. Termodinámicamente, el reformado con vapor de agua está favorecido a altas temperaturas y bajas presiones; sin embargo, la reacción de water-gas shift es inhibida a altas temperaturas y no está afectada por la presión. Un exceso de vapor de agua favorece la reacción de reformado y la relación de vapor de agua (Twigg, 1989).

#### Catalizadores.

Se han utilizado catalizadores basados en níquel para la producción de hidrógeno a partir de glicerina mediante reformado con vapor de agua. Se probaron catalizadores basados en metales nobles y se concluyó que los catalizadores Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los mejores catalizadores en términos de selectividad de hidrógeno y conversión de glicerina bajo las condiciones experimentales investigadas (Adhikari y cols., 2007).

Una de las aplicaciones más interesantes es la integración del reformado con vapor con el reformado autotérmico del glicerol. El proceso autotérmico combina el efecto de la oxidación parcial y del reformado con vapor de agua alimentando combustible, aire y agua juntos en el reactor. Este proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador. El proceso de reformado con vapor de agua absorbe el calor generado en la oxidación parcial. El proceso sigue la siguiente reacción (Ec. 4.4) :



Se han realizado estudios de reformado autotérmico de glicerina utilizando catalizadores de Rh-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dauenhauer, 2006). Estos estudios demostraron que la

adición de vapor de agua minimizaba la formación de CO y también esos catalizadores mostraban una alta selectividad del hidrógeno.

La ventaja que presenta este proceso frente al reformado con vapor de agua es que idealmente no necesitaría un aporte de energía para que se produzca la reacción, mientras que el reformado con vapor de agua es altamente endotérmico, aunque la cantidad de hidrógeno producido mediante reformado autotérmico sería menor.

Otra gran diferencia entre el proceso de pirolisis y el de gasificación, se encuentra en la composición de los productos líquidos obtenidos, ya que en el proceso de gasificación los productos principales son sólo: acetona, metanol, agua y ácido acético; siendo más numerosos los procedentes del proceso de pirolisis.

#### ***4.5.4 Resultados del proceso de reformado con vapor de agua.***

Siguiendo los resultados obtenidos por T. Valliyappan. et al. (2004), las condiciones óptimas de funcionamiento del proceso de pirolisis de glicerol en función del objetivo que se desea trabajando a presión atmosférica se muestran en la tabla 4.4. Las condiciones en las que se gasifica todo el glicerol es cuando la proporción glicerol/vapor es la misma, es decir 50:50. Esta es la condición en la que se busca maximizar el poder calorífico del gas producto o la producción de gas.

	<b>Maximizar la producción de gas</b>	<b>Obtener máximo Poder Calorífico del gas</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	800	800
<b>Diámetro de partículas de cuarzo (mm)</b>	0,2 – 0,35	0,15

Tabla 4.4. *Condiciones óptimas de gasificación de glicerol.*

Con las condiciones óptimas para maximizar la producción de gas se obtienen los siguientes resultados:

- Porcentajes de los productos: gas (94 %), líquido (0 %) y char (6%).

- Composición del gas producto: hidrógeno (58 %mol  $H_2$ ), monóxido de carbono (36,9 %mol CO), dióxido de carbono (1,9 %mol  $CO_2$ ), metano (3,1 %mol  $CH_4$ ), etileno (1,9 %mol  $C_2H_4$ ) y etano (0,8 %mol  $C_2H_6$ ).

- Poder Calorífico 13,5 (MJ /m<sup>3</sup>).

Con las condiciones óptimas para maximizar el poder calorífico del gas se obtienen los siguientes resultados:

- Porcentajes de los productos: gas (89,5%), líquido (4,2%) y char (6,3%).

- Composición del gas producto: hidrógeno (54,1 %mol  $H_2$ ), monóxido de carbono (37,5 %mol CO), dióxido de carbono (1,1 %mol  $CO_2$ ), metano (4,7 %mol  $CH_4$ ), etileno (2,3 %mol  $C_2H_4$ ), etano (0,3 %mol  $C_2H_6$ ) y propileno (0,1 %mol  $C_3H_6$ ).

- Poder Calorífico 14,3 (MJ /m<sup>3</sup>).

La principal conclusión que se obtiene, es que el poder calorífico del producto gaseoso no cambia demasiado, ya que tampoco lo hace la producción de hidrocarburos.

Además, la adición de vapor mejora el proceso de gasificación del glicerol para producir grandes volúmenes de gas, así como de hidrógeno. Además, no hay ningún efecto significativo que produzca un cambio en la composición de los gases entre la gasificación de vapor con una mezcla sintética y el glicerol en bruto (T. Valliyappan, 2004).

Comparando los resultados del proceso de pirolisis frente a los de gasificación, se puede deducir, que si el objetivo es obtener un gas producto con mayor poder calorífico, es preferible el proceso de pirolisis, mientras que si lo que se quiere maximizar es el producto gaseoso, entonces la tecnología elegida es gasificación.

#### **4.6 Reformado en fase acuosa (APR: Aqueous Phase Reforming).**

El reformado en fase acuosa es un proceso relativamente nuevo que fue desarrollado por Dumesic et al., donde se vio que el hidrógeno podía ser eficientemente producido a partir de derivados de la biomasa como etilenglicol, sorbitol o glicerol.

La química desarrollada para el reformado del glicerol en este tipo de tecnología realmente ha supuesto científicamente uno de los grandes avances más recientes. El principal objetivo de esta tecnología es la de obtener hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis), bajo unas condiciones de temperatura y presión medias, no demasiado exigentes, y con la presencia de un único y sencillo reactor; o bien, la obtención de hidrocarburos.

El proceso de reformado en fase acuosa va íntimamente ligado al proceso posterior de síntesis Fischer-Tropsch, mediante el cual, el gas puede ser utilizado como fuente de combustible, ofreciendo una alternativa de eficiencia energética a los combustibles fósiles. Es importante destacar que el acoplamiento de la conversión de gas de síntesis del glicerol, y el proceso Fischer-Tropsch da lugar a sinergias en las operaciones de estos procesos.

Cabe mencionar también, el interesante proceso posterior de purificación del hidrógeno obtenido mediante tecnología de adsorción por oscilación de presión (Pressure Swing Adsorption Technology - PSA). La tecnología PSA se basa en el hecho de que bajo presión, los gases tienden a ser atraídos por superficies sólidas, o "adsorbidos". Cuanto mayor sea la presión, el gas es adsorbido más, y cuando la presión se reduce, el gas es liberado. Este procedimiento se puede utilizar para separar los gases en una mezcla de diferentes gases, porque tienden a ser atraídos por superficies sólidas diferentes más o menos fuertemente. La tecnología PSA supone un importante proceso de separación para gases, ya que ofrece fiabilidad con rendimientos del 99%.

Una de las principales aplicaciones del proceso PSA es la eliminación de dióxido de carbono como el paso final en la síntesis comercial a gran escala de hidrógeno para su uso en refinerías de petróleo y en la producción de amoníaco. Otra aplicación de PSA es la separación del dióxido de carbono a partir de biogás para aumentar el contenido de metano. A través de este proceso el biogás se puede acercar a una calidad similar a la correspondiente a la del gas natural. O también, esta tecnología



es usada en los pacientes con enfisemas que requieren aire enriquecido para respirar, debido a las altas eficiencias del proceso.

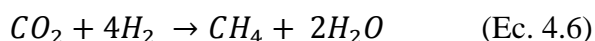
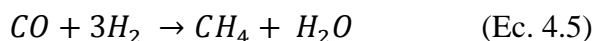
#### ***4.6.1 Síntesis de bibliografía consultada.***

Luo y cols., en 2008 comprobaron que el contenido de los productos principales obtenidos en el reformado por fase acuosa del glicerol, hidrógeno y dióxido de carbono, dependía tanto de la presión como de la temperatura, mientras que el contenido en monóxido de carbono lo hacía únicamente con la temperatura.

Temperaturas de reacción más altas favorecen la producción de hidrógeno mientras que también aumenta la concentración de monóxido de carbono. Con la adición de oxígeno al proceso de APR, el contenido en hidrógeno está influenciado por la relación oxígeno/glicerina, mientras que el monóxido de carbono está afectado por la temperatura. Por otro lado, la producción de metano, se incrementa a bajas temperaturas.

Además, tanto el monóxido de carbono como el dióxido de carbono, pueden sufrir reacciones de metanación y de Fischer-tropsch, produciéndose así productos indeseables como metano, cuya formación se realiza a bajas temperaturas como en las que se produce el reformado en fase acuosa. (Cortright y cols., 2002).

Las reacciones químicas de metanación tanto del monóxido de carbono (Ec. 4.5) como del dióxido de carbono (4.6) son las siguientes:



#### ***4.6.2 Equipo necesario para el proceso APR.***

Las especiales características del proceso de reformado de glicerol por fase acuosa hacen posible que se pueda llevar a cabo en un único reactor, pudiendo ser este de pequeñas dimensiones.

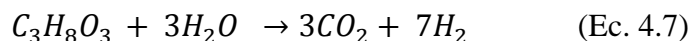
No hay por tanto una gama tan amplia de reactores o equipos en los que se pueda operar como puede ser el caso de pirólisis o gasificación, explicados anteriormente.

Habría que tener en cuenta los equipos necesarios para la realización del proceso de síntesis Fischer-Tropsch (un reactor), o los correspondientes a PSA (reactor de lecho arrastrado) función del producto que se requiera obtener, (Vera C.R. 2005).

#### ***4.6.3 Características del proceso APR.***

La tecnología de reformado en fase acuosa nos permite obtener principalmente dos tipos de productos: hidrógeno e hidrocarburos (combustible para transporte); siendo estos últimos, alcanos en fase líquida.

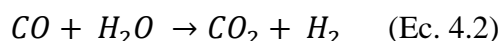
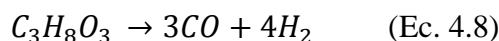
Si el principal objetivo es la obtención eficiente de hidrógeno, la reacción química estequiométrica que se produce es aquella en la que reacciona el glicerol con agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno:



Mediante esta reacción se obtiene un gas rico en hidrógeno y con bajo contenido en monóxido de carbono. Diversos estudios se han desarrollado para mejorar la selectividad del hidrógeno, respecto de la que posee en condiciones de reacción estequiométrica variando parámetros como presión y temperatura. Al aumentar la selectividad del hidrógeno, aumenta la proporción del mismo en el producto obtenido.

Se han estudiado las condiciones óptimas de funcionamiento, siendo aquellas en las que el proceso se lleva a cabo en un único reactor a temperaturas bajas, donde la temperatura se encuentra en un rango entre 200 y 250 °C, y bajo presiones relativamente bajas, sobre el punto de ebullición del agua, entre 16 y 40 bar; menos de 700 psi. (M.Pagliaro y M. Rossi 2009). En lo que respecta a la presión, las conclusiones respecto a las condiciones en las que se debe realizar el proceso de APR coinciden, esto es debido a que el agua se mantiene en estado líquido, por lo que se requieren presiones más altas que para el reformado con vapor de agua, en torno a 25.35 bar. (PFC L.Marrodán 2010)

La ecuación 5.1 representa la reacción global que sucede en el proceso de reformado en fase acuosa, pero para que llegue a darse, se suceden dos reacciones intermedias. Durante el proceso los enlaces C-C se rompen formándose compuestos intermedios que evolucionan hasta la formación de monóxido de carbono, (ec. 4.8); posteriormente estos reaccionan con agua liberando hidrógeno y dióxido de carbono (ec. 4.2 : water-gas shift).



El producto gaseoso obtenido de la tecnología APR puede ser utilizado como combustible de alta energía para motores de combustión interna, turbinas de gas o células de combustible.

La reacción water-gas shift (4.2) es mucho más favorable hacia la producción de hidrógeno y dióxido de carbono, lo que permite producir un gas con muy bajo contenido en monóxido de carbono.

El proceso se lleva a cabo en presencia de catalizadores que aceleran la velocidad de reacción del proceso. Se han utilizado catalizadores Pt-Re (platino-renio), así como basados en  $\gamma$ -alúmina, aunque estudios han demostrado que materiales basados en níquel también son muy adecuados, además de económicos. Un estudio reciente realizado (L.Marrodán 2010), sobre reformado en fase acuosa de glicerina utilizando catalizadores Ni-Al coprecipitados ha tenido como resultado que el catalizador óptimo era aquel con un contenido del 54% de Ni calcinado a 750°C, ya que permite obtener alta conversión del carbono a gases y alta selectividad a hidrógeno, además de ser estable con el tiempo.

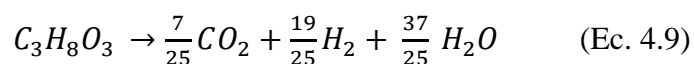
El hidrógeno obtenido puede ser purificado utilizando tecnología de adsorción por presión PSA. Si el gas procedente del proceso APR no sale con la presión necesaria de entrada en PSA, recordemos que se encuentra en un rango entre 16 y 40 bar, no es necesario un compresor que tenga un gran gasto energético alto para conseguirlo, lo que supone un bajo coste económico y por tanto aumenta la eficiencia energética de encadenar ambos procesos (APR + PSA).

La combustión conjunta del hidrógeno y de los alcanos producidos durante el proceso puede producir gran parte del calor necesario para el proceso, ya que la reacción de reformado es endotérmica y necesita un aporte de calor, resultando un ahorro energético a tener en cuenta para el resultado global, haciendo del reformado en fase acuosa un proceso energéticamente muy interesante.

Si el principal objetivo es la obtención eficiente de hidrocarburos, es decir, alcanos líquidos, estos se pueden obtener acoplando el proceso de síntesis Fischer-Tropsch seguido del reformado en fase acuosa, por ejemplo en un reactor de doble lecho (M.Pagliaro y M. Rossi 2009)

El proceso de síntesis Fischer-Tropsch es aquel en que el gas de síntesis; mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno obtenido del reformado en fase acuosa; se convierte en hidrocarburos líquidos. El propósito principal de este proceso es producir un combustible sintético, capaz de suplir a los combustibles fósiles. La consecución de procesos como gasificación de biomasa y síntesis Fischer-Tropsch es considerada por muchos como una ruta muy prometedora para la producción de biocombustibles. Ahora se podrá añadir también la ruta alternativa de obtención de hidrocarburos mediante APR y síntesis Fischer-Tropsch.

El hecho de trabajar a bajas temperaturas permite acoplar esta conversión endotérmica del glicerol con la síntesis exotérmica Fischer-Tropsch para producir combustible a partir soluciones acuosas de glicerol en un proceso integrado:



Generalmente, el proceso Fischer-Tropsch se realiza en un rango de temperaturas de 150-300°C. Temperaturas más altas conducen a reacciones más rápidas y a índices de conversión más altos, pero también tienden para favorecer la producción del metano, este rango de temperaturas con la temperatura de proceso del reformado en fase acuosa (200 – 250°C). El aumento de la presión conduce a índices de conversión más altos y también favorece la formación de los alcanos de cadena larga que son deseables. Las presiones típicas están en un rango de una a varios diez de atmósferas.

Químicamente, incluso presiones más altas serían favorables, pero las ventajas pueden no justificar los costes adicionales de equipo de alta presión.

Además, el proceso puede producir gas de síntesis para distintas composiciones de  $H_2$ -CO, eliminando así la necesidad del reactor water-gas shift (Ec. 4.2). Además, el reformado en fase acuosa mejora económicamente el proceso de síntesis Fischer-Tropsch reduciendo costes, ya que se prescinde del uso de un reactor de biomasa, reduciendo así el tamaño del reactor mediante la producción de un flujo de gas de síntesis sin diluir y por la eliminación de pasos para la limpieza posterior.

#### ***4.6.4 Resultados del proceso APR.***

El proceso es rentable porque:

- Genera hidrógeno sin la necesidad de volatilizar agua, lo que representa el mayor ahorro de energía.

- El proceso se lleva a cabo a temperaturas y presiones donde la reacción es favorable, haciendo posible generar hidrógeno con bajas cantidades de monóxido de carbono en un único reactor químico.

- Ocurre a presiones, en las que el efluente rico en hidrógeno puede ser purificado eficazmente utilizando la tecnología de adsorción de oscilación de presión (PSA).

- Tiene lugar a bajas temperaturas, que minimiza la formación de metano, producto indeseable, y a las cuales permite el acoplamiento a la síntesis Fischer-Tropsch.

- Las temperaturas de operación son un tercio que en otros procesos produciendo diez veces más hidrógeno por gramo de catalizador.

- Los compuestos oxigenados de interés no son inflamables ni tóxicos, lo que permite almacenarlos y manejarlos de una forma segura.

## **4.7 Tecnología AVE-CHP: Cogeneración en motor diesel.**

A continuación se describirá globalmente un proceso de índole diferente a los mencionados anteriormente, no se trata de un proceso en el que el equipo principal sea un reactor o gasificador; sino que el proceso se va a llevar a cabo en un motor diesel. Esta es la principal particularidad que diferencia a esta tecnología de las anteriores.

La tecnología desarrollada, busca un aprovechamiento energético a partir del glicerol como combustible de segunda generación, producto de la obtención de biodiesel (Bectel).

Esta tecnología se basa en la obtención de vapor evitando los principales problemas de la combustión de glicerina consiguiendo una combustión libre de cenizas que puedan adherirse, corroer e inutilizar los equipos mecánicos; consiguiendo un vapor libre de emisiones como acroleínas y otros productos tóxicos.

El desarrollo de esta tecnología propone la obtención económicamente eficiente de energía (calor y electricidad) sin necesidad de combustibles adicionales ni calderas auxiliares, lo que supone un gran ahorro.

### ***4.7.1 Equipos necesarios para el proceso AVE-CHP.***

La tecnología AVE-CHP es de entre todas las expuestas en este trabajo, la que mayor desarrollo tiene a nivel industrial, por lo que es en la que mejor se conocen las prestaciones reales del proceso, así como las diferentes etapas a las que se ve sometido el glicerol, o más correctamente, glicerina; ya que no trata de glicerol crudo.

La instalación agrupa diferentes unidades de proceso: unidad de preparación del combustible, motor diesel ajustado y caldera de recuperación.

En primer lugar, la unidad de preparación del combustible extrae las sales y el agua contenidas en la glicerina, una vez ajustada ésta será el único combustible que alimentará un motor diesel. Uno de los costes más elevados corresponde a esta unidad, aunque algunas tecnologías de producción de biodiesel con catalizador heterogéneo,

permiten obtener la glicerina sin sales; en cuyo caso, no sería necesaria esta unidad de preparación, ya que no hay sales ni agua que extraer del combustible.

El motor diesel es un motor estándar previamente ajustado para acoger el nuevo combustible. Cabe indicar que un motor preparado para la combustión de glicerina tiene total compatibilidad para funcionar alternativamente con gasoil y otros combustibles.

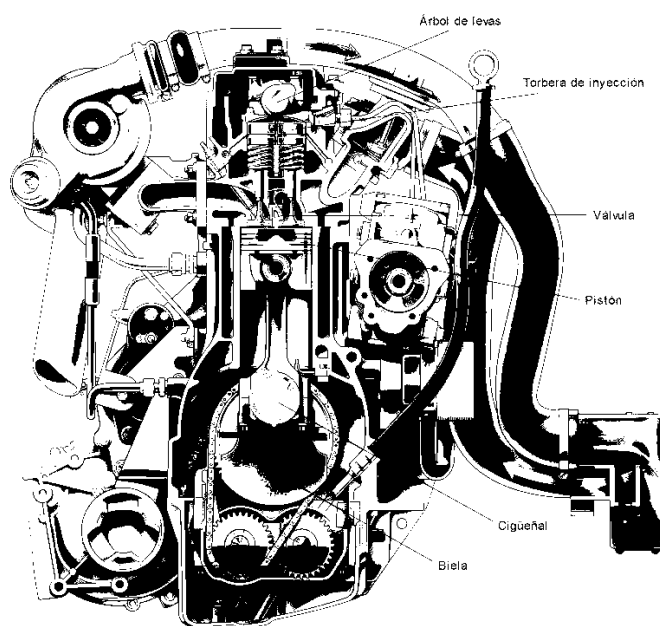


Figura 4.3 *Esquema de motor diesel estándar.*

#### **4.7.2 Características del proceso AVE-CHP.**

El objetivo principal de esta tecnología es la obtención de vapor que puede ser utilizado para generación de electricidad, exportándola a Red, o para incorporarlo al proceso de transesterificación o para obtención de calor.

La incorporación del glicerol (ya que no entra crudo, sino tratado, al sistema) al motor diesel, se hace mediante pulverización de la misma en los inyectores del motor.

El rendimiento del sistema lo fijan las características del motor, éste debe ser de velocidad media, trabajando en un rango entre 600 y 1500 rpm. Toda la energía química primaria del combustible (glicerol), se transforma en energía térmica y eléctrica, conformando un sistema de cogeneración.

En el caso de que el motor trabaje a 600 rpm, el ratio de conversión eléctrica es de 43%, mientras que si se trabaja a 1500 rpm, el rendimiento eléctrico disminuye consiguiéndose un ratio de conversión eléctrica de 37%.

Realizando un balance de energía al sistema, aparte de la conversión a energía eléctrica, el resto es energía térmica, la cual se pierde en parte por radiación a la atmósfera; dependiendo del régimen del motor ésta puede variar entre un 5% y un 14%, y el resto se puede transformar en vapor (gases de escape) y agua caliente a 90°C (circuito de refrigeración y radiador del motor).

Por ejemplo; si se dispone de un volumen de glicerina cruda de 676 kg, después pasar esta por la unidad de preparación del combustible se obtienen 579 kg de combustible de glicerol, con una energía de 10125 MJ.

Al trabajar el motor diesel ajustado para dicho combustible, trabajando a 600 rpm, con una eficiencia de conversión eléctrica alrededor del 43%, se obtienen tres productos: 810 kg de vapor a una presión entre 8 y 15 bar, agua caliente con 396 MMkcal, y 110 kWh de generación eléctrica.

Las pérdidas de calor son cerca de 400 kWh, y el calor puesto en juego en la caldera de recuperación para la obtención del vapor es de 540 kWh.

Otro aspecto importante es el medioambiental, ya que las emisiones de dióxido de carbono ahorradas con esta tecnología en las condiciones anteriores, son de 532 kg.

### ***4.7.3 Resultados del proceso AVE-CHP.***

El sistema AVE-CHP, es un sistema de cogeneración que ofrece la valorización energética de glicerina, cuyos objetivos son la obtención de vapor para derivarlo a otros procesos, y transformación en electricidad. Las condiciones del motor se adaptarán a cuál de las dos opciones (calor o electricidad), se quiere priorizar.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos con cada una de las dos opciones anteriores.



<b>Producción FAME (Tn/año)</b>	<b>150.000</b>	<b>250.000</b>	<b>500.000</b>
Funcionamiento de la planta (h)	8.000	8.000	8.000
Caudal de glicerina cruda (kg/h)	2.259	3.765	7.530
Caudal de glicerina combustible (kg/h)	1.894	3.156	6.313
Área orientativa de implantación (m <sup>2</sup> )	700	900	1200
<b>Producción con AVE Prioridad VAPOR</b>			
- Consumo eléctrico (kW)	113	165	295
- Producción eléctrica – TV Contrapresión (kW)	382	653	1.324
- Producción de Vapor 24 bar @ 350°C (kg/h)	8.508	14.177	28.354
- Vapor disponible saturado a 10 bar (kg/h)	5.486	9.476	19.452
<b>Producción con AVE Prioridad ELECTRICIDAD</b>			
- Consumo eléctrico (kW)	165	255	482
- Producción eléctrica – TV Condensación (kW)	912	1.597	3.310
- Producción de Vapor 24 bar @ 350°C (kg/h)	8.506	14.177	28.354
- Vapor disponible saturado a 10 bar (kg/h)	–	–	–

Tabla 4.5: Resultados tecnología AVE. Fuente: Bectel Ing. S.L.

El proceso resulta rentable y ofrece grandes ventajas como:

- La vida útil del sistema va más allá de décadas, trabajando 8.000 horas / año.
- Conseguir la combustión libre de cenizas y sales fundidas que podrían corroer y romper equipos mecánicos.
- No necesita combustible auxiliar para asegurar una combustión completa.
- La obtención de emisiones limpias garantizadas, sin acroleínas y otras sustancias tóxicas.

---

## ***CAPÍTULO 5***

### ***Comparativa de las distintas tecnologías de conversión de glicerol.***

---

#### **5.1 Introducción.**

Tal y como se ha descrito hasta ahora, existen diferentes tecnologías o procesos para obtener un aprovechamiento energético, (y no de otra índole diferente) del glicerol, siendo éste considerado subproducto del proceso de obtención de biodiesel.

En primer lugar: se ha descrito una perspectiva global y nacional tanto en materia de energías renovables como, más específicamente, de biocarburantes, hasta el año 2020, descrita en el Plan de Acción Nacional en materia de Energías Renovables (PANER) vigente hasta el año 2020.

Seguidamente, se ha llevado a cabo un estudio sobre la caracterización del glicerol, analizando sus propiedades (importantes para establecer los parámetros de los procesos), así como de los productos obtenidos (hidrógeno, metano, etc.) con alto aprovechamiento energético.

En el capítulo anterior se han descrito los procesos termoquímicos que actualmente se están estudiando y llevando a cabo, con glicerol como combustible. Esos procesos son: pirólisis, gasificación, reformado con vapor, reformado en fase acuosa y cogeneración en motor diesel. Se ha sintetizado toda la información relevante acerca de los parámetros de proceso, así como de los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

Una vez conocidas las tecnologías actuales existentes para el aprovechamiento energético del glicerol, se trata de encontrar entre ellas, la tecnología con: mejores prestaciones, mejores parámetros de funcionamiento, mejores rendimientos de conversión, mayor estado de desarrollo de la tecnología, etc. Esta es la tarea que ocupará este capítulo.

Se realizará una síntesis de los cinco procesos estudiados, para que a continuación, en el siguiente capítulo, se realicen las conclusiones pertinentes así como se propongan las líneas futuras a desarrollar.

## **5.2 Aprovechamiento energético del glicerol.**

### ***5.2.1. Sectores de aplicación de las distintas tecnologías.***

Las áreas de aplicación más importantes basadas en las tecnologías anteriormente estudiadas se pueden dividir en cuatro sectores:

- Calefacción: producción de calor para usos industriales, calefacción municipal.
- Electricidad: cogeneración, motores de vapor, turbinas de vapor (de pequeña escala); gasificación integrada en ciclo combinado (GICC); pilas de combustible (hidrógeno).
- Productos químicos: amoníaco, gas de síntesis, etileno.
- Transporte: hidrógeno, metanol, gasolina, diesel.

En la siguiente tabla (5.1) se muestran los requisitos mínimos que debe tener un gas en función de la aplicación final a la que se desee destinar.

	<b>Alquitranes (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Partículas (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tamaño partícula (mm)</b>	<b>Metales álcalis (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>
<b>Motor de combustión interna</b>	< 100	< 50	< 10	-
<b>Turbina de gas</b>		< 30	< 5	0.24
<b>Síntesis de metanol</b>	< 0.1	0.01	-	-

Tabla 5.1. *Requisitos mínimos de la calidad del gas para diferentes aplicaciones. Fuente: IDAE*

Los gases obtenidos en la gasificación con aire pueden estar contaminados con alquitrán y partículas sólidas. La cantidad permitida de estos contaminantes en el gas depende del uso final del mismo y del equipo utilizado en su obtención. Así, si el gas de proceso se va a utilizar en una turbina o en un motor de combustión interna o como gas de síntesis, tiene que pasar por una etapa previa de limpieza.

En principio, los alquitranes podrían ser consumidos en cualquier equipo, incrementando además el poder calorífico del gas. Sin embargo si no se separan de la corriente gaseosa hasta unos límites pueden causar problemas significativos debidos a su condensación y deposición, provocando atascos en tuberías y mal funcionamiento en los aparatos de aprovechamiento del gas. Asimismo, su combustión puede producir problemas de corrosión debido al alto porcentaje de compuestos oxigenados que contienen. Este problema suele ocurrir cuando se trata de gasificación de biomasa, problema que se evitaría con la gasificación de glicerol, ya que los niveles de alquitranes en el gas son prácticamente nulas, y el agente gasificador o portador no es aire, sino nitrógeno, según la bibliografía consultada.

La concentración de partículas sólidas depende de numerosos factores como el tipo de reactor, el tipo de combustible procesado y diversas condiciones de operación.

En un motor de combustión interna, el gas tiene que entrar a baja temperatura generándose condensados que llevan a un bloqueo del motor. En este caso, sería más adecuado utilizar el gas procedente del reformado en fase acuosa, ya que se lleva a cabo a temperaturas menores que en el resto de procesos estudiados, haciéndolo óptimo para este tipo de motores.

En el caso de ciclos de gasificación integrada con un ciclo combinado (GICC) el gas producto tiene que ser tratado ampliamente para eliminar las partículas y los alquitranes antes de la turbina de gas y se tienen que desarrollar sistemas de limpieza del gas a baja y a alta temperatura, como son los filtros cerámicos, reactores catalíticos y *scrubbers*. Es en este tipo de plantas, donde tiene especial interés el empleo de los productos obtenidos a partir del reformado del glicerol, especialmente los procedentes de gasificación o pirólisis, ya que las temperaturas de trabajo son superiores a los 600 °C.

En la central de Ciclo Combinado de Puertollano por ejemplo, las temperaturas máximas son, en la turbina de vapor donde se desarrolla el ciclo Rankine y en la turbina de gas donde se desarrolla el ciclo Brayton, 600 y 1200 °C, respectivamente, siendo la temperatura de los gases de escape en torno a 600 °C, temperatura que encajaría con los rangos de temperaturas desarrollados para los procesos de pirólisis y gasificación del glicerol estudiados en este proyecto.

### 5.3 Comparativa de tecnologías de conversión de glicerol.

Uno de los objetivos principales de este proyecto es plasmar las principales características de los procesos termoquímicos a partir de los cuales se puede obtener un aprovechamiento térmico o eléctrico del glicerol. Para ello se ha buscado y estudiado los procesos actuales más desarrollados a nivel mundial, siendo estos los siguientes procesos: pirólisis, gasificación, reformado con vapor, reformado en fase acuosa y cogeneración en motor diesel. En la siguiente tabla (5.2) se comparan los parámetros característicos de proceso.

	Pirolisis	Gasificación Reformado con vapor		Reformado en fase acuosa	Tecnología AVE-CHP
	*Referencia 1	*Referencia 2	*Referencia 3	*Referencia 4	*Referencia 5
<b>Gasificador (reactor)</b>	Lecho fijo con flujo descendente	Lecho fijo con flujo descendente	Lecho fijo	De una etapa	Cogeneración con motor diesel
<b>Catalizador</b>	Cuarzo	Cuarzo (óptimo), níquel o alúmina	Dolomita, carburo de silicio, metales de transición	Pt – Re (Platino-Renio)	Ninguno
<b>Temperatura (°C)</b>	800	800	500 – 900	200 - 250	700 - 900
<b>Poder calorífico (MJ/m³)</b>	13,77 – 21,35	13,9 – 21	Del gas producto: 13,3 (T= 800 °C); 11,5 (T= 900 °C) Del biogás: 23,2	Sin datos	Sin datos
<b>Rendimiento</b>	$\eta_{\text{gas}} = 71 \%$ en peso $\eta_{\text{Syngas}} = 93 \%$ molar $\eta_{\text{hidrógeno}} = 55,4 \%$ molar	Glicerol puro	Glicerol crudo	94%	REE : 50 % Eficiencia conversión: 43%
		$\eta_{\text{gas}} = 94 \%$ en peso $\eta_{\text{Syngas}} = 92 \%$ molar $\eta_{\text{hidrógeno}} = 58 \%$ molar	$\eta_{\text{gas}} = 91,1 \%$ en peso $\eta_{\text{Syngas}} = 79,1 \%$ molar $\eta_{\text{hidrógeno}} = 59,1 \%$ molar		
<b>Desarrollo ó escalación</b>	Experimental – Sin escalación	Experimental – Sin escalación	Experimental	Experimental – Prototipo	Desarrollo en planta piloto escalada a instalaciones industriales y en funcionamiento
<b>Tecnología adicional</b>				Fischer-Tropsch / PSA	Preparación y ajuste, caldera de recuperación, etc

Tabla 5.2 *Tabla comparativa de las distintas tecnologías para aprovechamiento energético del glicerol.*

\*Referencias 1 y 2: : Tesis de Thiruchitrabalam Valliyappan: “Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes” 2004.

\*Referencia 3: Implementación de un proceso de generación de energía a partir de glicerol residual de la producción de biodiesel. S. Veiga<sup>1</sup>; et al. 2ª Jornadas ANCAP – UR. 2009.

\*Referencia 4: “The Future of Glycerol. New Usages for a Versatile Raw Material.” Mario Pagliaro y Michele Rossi. 2008.

\*Referencia 5: Datos proporcionados por la empresa “BECTEL Ingenieros S.L.” 2009

Los parámetros que aparecen en la tabla 5.2: tipo de reactor, temperatura de proceso, rendimientos, etc., son aquellos que mayor importancia tienen a la hora de describir el proceso en cuestión.

Hay que señalar que ha sido una tarea un tanto complicada la de recopilación de la información que así muestra la tabla 5.2, principalmente porque el objetivo era conseguir unos datos fiables y actuales para poder comparar las distintas tecnologías entre sí, pero no era tarea fácil encontrar datos de los mismos parámetros de todas ellas, debido al vacío que existe en bibliografía en esta campo de estudio, aunque cada vez el interés científico por encontrar una salida comercial y energética a este subproducto es cada vez mayor. El motivo de elección por tanto, de los parámetros de la tabla 5.2 ha sido el de importancia que tienen en la descripción del proceso, aunque en algunos casos no se tenga información suficiente como para evaluar o comparar las distintas tecnologías entre sí.

#### ***5.3.1. Análisis de los parámetros característicos de las distintas tecnologías.***

El último paso que resta antes de elegir las tecnologías más prometedoras para el aprovechamiento energético del glicerol, es comparar los parámetros característicos de los procesos.

El reactor es el equipo fundamental ya que es donde se desarrolla todo el proceso. Los trabajos realizados sobre pirólisis, gasificación y reformado con vapor del glicerol, han sido desarrollados a escala de laboratorio, por lo que los reactores utilizados, de lecho fijo, son los más sencillos, y los que mejor relación costes / producción ofrecen. Hay que destacar que las dimensiones de estos reactores son mayores que las del reactor utilizado para reformado en fase acuosa, ya que es un reactor sencillo de una etapa, y de menor tamaño. Es muy importante además el conseguir la utilización del residuo que es el glicerol (ya que el mercado no puede absorber su producción) en motores diesel, sin necesidad de modificaciones sustanciales del mismo.

El rango de temperaturas a las que se tiene que realizar el proceso también es un parámetro muy importante, ya que el gasto energético en la realización del proceso será

menor, cuando se trabaje a temperaturas más bajas. El rango de temperaturas es similar en los procesos de pirolisis y gasificación, así como en reformado con vapor, alcanzando los 800 o 900 °C, mientras que la ventaja que ofrece el proceso de reformado en fase acuosa, es que permite trabajar a temperaturas medias, en torno a 200 o 250 °C.

Una tecnología se evalúa principalmente en función de dos parámetros principales: los rendimientos de conversión que se obtienen, así como de los costes que genera dicha tecnología. Éste último aspecto, el económico, no va a ser discutido en este trabajo, ya que el desarrollo de las tecnologías estudiadas es todavía muy pequeño y por tanto no se pueden comparar en este aspecto. Respecto a los rendimientos obtenidos en cada una de las tecnologías, es difícil comparar los resultados obtenidos ya que en la mayoría de ellas no se especifica cómo se ha calculado, o incluso no se aportan datos, lo que provoca que el rendimiento no sea un parámetro clave, a la hora de comparar las tecnologías entre sí.

Algo similar ocurre con el poder calorífico, ya que ni del reformado en fase acuosa ni del proceso de cogeneración en motor diesel, se tiene datos del poder calorífico obtenido en los productos. Sin embargo, tal y como se ha descrito en el capítulo 4, se pueden modificar las condiciones de proceso en pirolisis y gasificación, para maximizar el poder calorífico, alcanzando valores de hasta 21 MJ/m<sup>3</sup>, principalmente en el proceso de pirolisis.

Este proceso, pirolisis, es el que a priori, mejores valores de poder calorífico del gas producto ofrece, mientras que la ventaja del proceso de gasificación es la gran producción gaseosa que se consigue, a cuenta de obtener un poder calorífico mucho menor, este será un parámetro clave a la hora de elegir la tecnología adecuada para cada aplicación.

Por último, es importante aclarar el grado de escalación en el que se encuentran las distintas tecnologías. Siendo el proceso de cogeneración en motor diesel el que mayor desarrollo presenta, siendo incorporado ya a distintas plantas. Este aspecto es importante ya que implica que la eficiencia del proceso garantiza su rentabilidad a largo plazo, algo que todavía no se puede constatar en el resto de tecnologías.



Sí es importante destacar, la sinergia producida en el proceso de reformado en fase acuosa, junto con el proceso de síntesis Fischer-Tropsch, o con un proceso posterior de adsorción por presión, que consiguen un proceso muy eficiente energéticamente, tal y como se ha explicado en el capítulo anterior.

Como conclusión de la comparativa de las distintas tecnologías se desprende principalmente que:

- El proceso de pirolisis es el que mayores valores de poder calorífico del gas producto obtiene, aunque su desarrollo es todavía a escala laboratorio.
- El proceso de gasificación con vapor permite obtener grandes rendimientos de conversión, con una gran producción de producto gaseoso, permitiendo la total gasificación del glicerol, con una pequeña cantidad de char.
- El proceso de reformado en fase acuosa permite grandes sinergias energéticas si se combina con procesos de adsorción por presión, así como con síntesis Fischer-Tropsch, lo que resulta una tecnología muy prometedora.
- El proceso de cogeneración con motor diesel ofrece la valorización energética de glicerina, cuyos objetivos son la obtención de vapor para derivarlo a otros procesos, y transformación en electricidad. Las condiciones del motor se adaptan a cuál de las dos opciones (calor o electricidad), se quiere priorizar. Y una de las grandes ventajas es el grado de escalación actual, lo que sitúa a esta tecnología en gran ventaja frente a las otras estudiadas.

---

## ***CAPÍTULO 6***

### *Síntesis y perspectivas de futuro.*

---

#### **6.1 Síntesis.**

Se hace patente y ha quedado sobradamente evidenciada en capítulos anteriores, la necesidad de encontrar diversos procesos tecnológicos que nos permitan el aprovechamiento, en un modo o en otro, de la exorbitante cantidad de glicerol que se genera actualmente, especialmente mediante de la producción mundial de biodiesel.

Actualmente, sólo en el territorio español, se producen anualmente 356.000 toneladas de biodiesel; si consideramos las plantas que se encuentran en construcción y las que están en proyecto; dicha cantidad aumenta vertiginosamente. Teniendo en cuenta, que la cantidad de glicerol que se obtiene como subproducto de la producción de biodiesel, es un diez por ciento de la producción total del mismo; estamos hablando de cientos de miles de toneladas de glicerol producidas al año, únicamente en España; por lo que la producción mundial de este compuesto es de tal magnitud, que el mercado actual no es capaz de asimilar, generando grandes cantidades de residuo.

El objetivo de este proyecto ha sido el de realizar una recopilación de todos los procesos de reformado del glicerol que se están investigando en la actualidad con fines energéticos; ya sea para obtención de calor o de electricidad.

Para ello, en el capítulo 2 se ha plasmado la normativa vigente, tanto a nivel europeo como nacional, en materia de energías renovables, estableciendo las aportaciones mínimas obligatorias de biocarburantes para el próximo 2020.

Para poder aplicar de la manera más óptima posible los procesos termoquímicos, es necesario el conocimiento y caracterización del combustible que van a utilizar, en este caso el glicerol o glicerina (si se encuentra en estado crudo) obtenido como residuo del proceso de transesterificación para producción de biodiesel. Esta tarea se ha llevado a cabo en el capítulo 3.

En el capítulo 4, se ha hecho una recopilación de las tecnologías termoquímicas para la conversión del glicerol que se están utilizando, o bien estudiando actualmente a nivel mundial. Se han analizado los procesos de: pirolisis, gasificación, reformado con vapor, reformado en fase acuosa y cogeneración con motor diesel. De cada una de las tecnologías se ha explicado prácticamente toda la información más actual disponible. Se han descrito los equipos utilizados, las características de cada uno de ellos, así como los resultados obtenidos, procurando dar la información más detallada posible.

Posteriormente se han comparado los principales aspectos de cada una de las tecnologías anteriores: eficiencia, productos obtenidos, parámetros de proceso, estado de desarrollo de la tecnología, etc. De este modo se ha podido elegir la tecnología óptima en función del objetivo que se persiga (Capítulo 5).

Una vez conocidas las características de las distintas tecnologías y de haber elegido la tecnología más prometedora, realizando un trabajo de síntesis de las mismas, sólo resta la aportación de futuras líneas de estudio, indicando los posibles pasos a seguir en el campo de aprovechamiento energético del glicerol, que se realizará a continuación.

## 6.2 Conclusiones del proyecto.

El objetivo de este proyecto ha sido el de reunir todas las tecnologías actuales existentes que se están estudiando o desarrollando a nivel mundial, con el fin de obtener una revalorización energética del glicerol, siendo este un subproducto del proceso de transesterificación para obtención de biodiesel.

Las tecnologías que se han estudiado en este proyecto han sido: pirolisis, gasificación, reformado con vapor, reformado en fase acuosa y cogeneración en motor diesel.

Del desarrollo de este proyecto se extrae que la elección de la tecnología está ligada al objetivo que se desea conseguir con ella, ya que las prestaciones que ofrecen cada una de ellas son diferentes. Las principales objetivos que se pueden alcanzar con las tecnologías de reformado del glicerol son: maximizar el poder calorífico del producto obtenido, maximizar la producción de producto gaseoso, maximizar los costes energéticos del proceso y obtención de energía eléctrica y calor (cogeneración).

Uno de los aspectos más determinantes a la hora de elegir la tecnología más prometedora es el del grado de desarrollo que presenta, siendo el sistema de cogeneración en motor diesel, el más avanzado en este aspecto. Se necesitaría una mayor investigación en los procesos de pirolisis y gasificación, para poder alcanzar un nivel similar de desarrollo al del motor diesel.

El proceso de pirolisis es el que mejores valores de poder calorífico del gas producto ofrece actualmente, aunque el producto gaseoso obtenido es mucho menor en comparación con el resto de tecnologías.

La principal ventaja del proceso de gasificación es la gran producción gaseosa que se consigue, a cuenta de obtener un poder calorífico mucho menor, permitiendo la total gasificación del glicerol, con una pequeña cantidad de char. este será un parámetro clave a la hora de elegir la tecnología adecuada para cada aplicación, en función de lo que se necesite priorizar.

El glicerol obtenido de la producción de biodiesel es una materia prima rentable y permite que el proceso de reformado en fase acuosa (APR) pueda competir eficazmente con los combustibles convencionales, incluso antes de la consideración de los incentivos fiscales a las energías renovables, ya que el motor económico principal para esta tecnología (APR) es la materia prima; además de ser un proceso adecuado para producción de hidrógeno a pequeña escala. El proceso de reformado en fase acuosa permite grandes sinergias energéticas si se combina con procesos de adsorción por presión, así como con síntesis Fischer-Tropsch, lo que resulta una tecnología muy prometedora.

La ventaja de la cogeneración es su mayor eficiencia energética ya que se aprovecha tanto el calor como la energía mecánica o eléctrica de un único proceso, en vez de utilizar una central eléctrica convencional y para las necesidades calor una caldera convencional. El proceso de cogeneración con motor diesel ofrece la valorización energética de glicerina, cuyos objetivos son la obtención de vapor para derivarlo a otros procesos, y transformación en electricidad. Además las condiciones del motor se adaptan a una de las dos opciones (calor o electricidad) que se quiera priorizar. Además, la adaptabilidad de los motores existentes, proporciona un gran potencial de producción a corto plazo. Esta es una de las grandes ventajas, el grado de escalación actual, mayor con respecto al resto de tecnologías estudiadas, lo que sitúa a esta tecnología en gran ventaja frente a las otras estudiadas. El proceso de cogeneración con motor diesel tiene aplicaciones tanto industriales como en ciertos grandes edificios en los que el calor puede emplearse para calefacción, para refrigeración (mediante sistemas de absorción) y preparación de agua caliente sanitaria como por ejemplo grandes superficies de ventas, hospitales, etc. Es por estos motivos, por los que es una de las tecnologías más destacas y con mayor potencial de futuro a corto plazo.

Los procesos que a priori, mejores prestaciones energéticas presentan son el reformado en fase acuosa (APR) y el proceso de cogeneración con motor diesel.

### 6.3 Futuras líneas de estudio.

Para poder alcanzar los objetivos dentro del marco de la Unión Europea, así como de la legislación española en cuanto a aportación de biocarburantes, y más concretamente de biodiesel, es necesario mejorar la tecnología existente en cuanto a aprovechamiento de los residuos que genera, en concreto de la glicerina.

Del análisis desarrollado en este proyecto, se llega a la conclusión de que las tecnologías más desarrolladas y con más potencial son el reformado en fase acuosa y la utilización de glicerol tratado como combustible para cogeneración en motor diesel.

Sería interesante desarrollar estudios económicos más detallados de los procesos de pirólisis, gasificación y reformado con vapor, ya que el grado de implantación industrial es mínimo, siendo en algunos casos nulo; por lo que la realización de estudios de viabilidad económica podría impulsar o descartar estas tecnologías, frente al reformado en fase acuosa o cogeneración.

A su vez, se debería desarrollar estudios a mayor escala que los expuestos en este trabajo, y con otro tipo de reactores que favorezcan la transferencia de calor, obteniendo mejores rendimientos, como reactores de lecho fluidizado o recirculado, en lugar de reactores de lecho fijo.

En la misma línea de evolución del proceso, se debería llevar a cabo un profundo desarrollo del proceso, diseño y cambio de escala, es decir, continuar la investigación desde escala de laboratorio, a piloto-prototipo y a una demostración, donde se vaya aumentando progresivamente el caudal de combustible.

Para conseguirlo, se deberían desarrollar modelos cinéticos que ayudasen a la optimización del proceso.

Una vez vista la compatibilidad de motores diesel con un combustible como el glicerol, sería de gran interés el estudio sobre la utilización de glicerol como combustible, o en cualquier caso, el gas de síntesis que produce su reformado, como

combustible para ciclos combinados. Las centrales de ciclos combinados de gasificación de biomasa, como la de Puertollano, son un claro ejemplo de cómo un combustible con bajo poder calorífico puede ser eficientemente convertido en un gas limpio, lo que supone un valor añadido a la materia prima, es decir, el glicerol. Las centrales GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado) ofrecen una solución limpia, eficiente y económica para su utilización puesto que permite producir electricidad, al mismo tiempo suministrar hidrógeno y vapor de proceso a la refinería.

---

## ***REFERENCIAS***

---

- **Thiruchitrambalam Valliyappan.** (2004) Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes. A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in the Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan.
- **Randy D. Cortright, Ph.D.** (2009 ) Aqueous Phase Reforming Process.
- **Vera C.R.; D'Ippolito S.A.; Pieck C.L. y Parera J.M.** (2005) Production of biodiesel y a two-step supercritical reaction process with adsorption refining.
- **David L. King and Yong Wang.** (2004) Aqueous Phase Catalyzed Biomass Gasification. Pacific Northwest National Laboratory.
- **Adhikari, s.; Fernando S.D. y Haryanto, A.,** (2009) Hydrogen production from glicerol: An update. Energy Convers. Manage., 50, pp. 2600-2604.
- **Adhikari S.; Fernando S.D. y Gwaltney, SR.** (2007) A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glicerol. Int. J. Hydrogen Energy, 32, PP. 2875-2880.
- **Adhikari, s.; Fernando S.D. y Haryanto A.,** (2007) Production of hydrogen by steam reforming of glycern over alumina supported metal catalysts. Catal. Today, 129, pp. 355-364.
- **Claude S.,** (1999) Research of new outlets for glicerol. Recent developments in France. Fett/Lipid, 101, pp. 101-104.



- **Cortright, R.D.; Davda R.R y Dumesic, J.A.** (2002) Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, pp. 964-967.
- **Dauenhauer, P.J.; Salge, J.R.; Schmidt, L.D.** (2006) Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates. *J. Catal*, 244, pp. 238-247.
- **García, L.** (1997) Pirólisis y Gasificación con Vapor de Agua de Biomasa a Bajas Temperaturas en Lecho Fluidizado con Catalizadores Ni/Al. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza.
- **Irondo, A.; Barrio, V.L.; Cambra, J.F.; Arias, P.L.; Güemez, M.B.; Navarro, R.M.; Sánchez-Sánchez, M.C. y Fierro, J.L.G.** (2008) Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by Mg, Zr, Ce or La. *Top Catal.*, 49, pp. 46-58.
- **Ito, T.L.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T. y Nishio, N.** (2005) Hydrogen and ethanol Production from Glycerol-Containing Wastes Discharged after Biodiesel Manufacturing Process. *J. Biosci. Bioeng.*, Vol 100, 3, pp. 260-265.
- **Luo, N.; Fu, X.; Cao, F.; Xiao T, y Edwards, P.P.** (2008) Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst. Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*, 87, pp. 3484-3489.
- **Guodong Wen, Yunpeng Xu, Huaijun Ma et al.** (2008) Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. Elsevier. pp. 6657-6666.
- **Voss Christian.** (2005) Applications of pressure swing adsorption technology. Springer Science. pp. 527-529.
- **Pahl, Greg.** (2008) Biodiesel: Growing a New Energy Economy, pp. 33-54; 116-118.
- **Demirbas Ayhan.** (2008) Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, pp. 32-65.
- **García Daniel, Rezeau Adeline.** (2010) Energía de la biomasa (volumen I), Prensas Universitarias de Zaragoza, Textos Docentes 173 pp. 41-73.
- **Pagliaro M.; Rossi M.** (2008) The future of Glycerol. New usages for a versatile raw material. RSC Publishing. Green Chemistry Series.

- **Desmet Ballestra.** (2007) Las energías renovables. Biocarburantes. Jornadas 19 – 22 Junio 2007. Oleochemicals.
- **Veiga S.; Florencio C.; Pena A.; Spinelli N.; Bussi J.** (2009) Implementación de un proceso de generación de energía a partir de glicerol residual de la producción de biodiesel. Segundas jornadas ANCAP-UR.
- **IDAE.** (2007) Biomasa: Gasificación.
- **Zwart Robin, Van der Drift Bram.** (2007) 2<sup>nd</sup> generation biofuels from imported biomass. Large scale production of Fischer-Tropsch diesel and/or Synthetic Natural Gas. Energy research Centre of the Netherlands (ECN).
- **Biofuels Technology Platform.** (2008) European Biofuels Technology Platform: Strategic Research Agenda & Strategy Deployment Document. CPL Scientific Publishing Services.
- **Joshua D. Mackaluso.** (2007) The use of syngas derived from biomass and waste products to produce ethanol and hydrogen. MMG 445 Basic Biotechnology eJournal.
- **Lora E.S.; Andrade R.V.** (2008) Biomass as energy source in Brazil. ELSEVIER, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 777-788.
- **Bruno Schmitz..** (2009) 2nd Stakeholder Plenary Meeting. European Biofuels Technology Platform. European Comission.
- **Oscar P.R. van Vliet, André P.C. Faaij; Wim C. Turkenburg.** (2009) Fischer-Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbón, energy flow and cost analysis. ELSEVIER, Energy Conversion and Management 50 (2009) 855 – 876.
- **Sims Ralph, Taylor Michael, Saddler J.; Mabee Warren** (2009) IEA's Report n 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies. Renewableenergyworld.com
- **Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.** (2009) Informe en relación con la cumplimentación del artículo 4.3 de la Directiva 2009/28/CE, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energías procedentes de fuentes renovables.

- **Riesgo Jose.** (2009) 2nd Generation Biofuels: Supported Projects in FP7. 2nd StakeholderS Plenary Meeting. Biofuels Technology Platform. European Comission.
- **Fangrui Ma.; Milford A. Hanna.** (1999) Biodiesel production: a review. ELSEVIER, Bioresource Technology 70 (1999) 1 - 15.
- **ISA Sección Española.** (2007) Control Metrológico de la Medida de Hidrocarburos. Sistema de medidas de volumen utilizados para medir hidrocarburos líquidos en la carga de cisternas y en oleoductos.
- **Fernández Y.; Arenillas A.; Díez M.A.; Pis J.J.; Menéndez J.A.** (2009) Pyrolysis of glicerol over activated carbons for syngas production. ELSEVIER Pyrolysis 84 (2009) 145 – 150.
- **Hirai Toshihide, Ikenaga Na-oki, Miyake Takanori, Suzuki Toshimitsu.** (2005) Production of Hydogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst. ELSEVIER Energy & Fuels (2005), 19, 1761-1762.
- **Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, IDAE.** (2010) Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 – 2020.
- **Kavalov B.; Peteves S. D.** (2005) Status and perspectives of biomass-to-liquid fuels in the European Union. European Commission, Directorate General Joint Research Centre (DG JRC). Publications Office.
- **García Camús J.M.; García Laborda J.A.** Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Informe de vigilancia tecnológica. Colección: Fundación para el conocimiento madri+d. CEIM. Dirección General de Universidades e Investigación. Elecé Industria Gráfica.
- **Albarracin Pedro.** (2005) Lubricación industrial y automotriz. Editorial Omega.

### Direcciones web consultadas:

- [www.biofuelstp.eu/](http://www.biofuelstp.eu/)
- [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)
- [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

## Referencias.

---

- [www.biodisol.com](http://www.biodisol.com)
- [www.biodieselspain.com](http://www.biodieselspain.com)
- [www.virent.com](http://www.virent.com)
- [www.wisbiorefine.org](http://www.wisbiorefine.org)
- [www.bectel.com](http://www.bectel.com)
- <http://ec.europa.eu/old-address-ec.htm>
- [www.ecoiurislapagina.com/](http://www.ecoiurislapagina.com/)
- [www.ebb-eu.org/](http://www.ebb-eu.org/)
- [www.renewableenergyworld.com/rea/home?s=n](http://www.renewableenergyworld.com/rea/home?s=n)
- <http://biblioteca.unizar.es/>
- [www.rwd.org/books](http://www.rwd.org/books)
- <http://www.isa-spain.org/index.asp>
- [www.tecnociencia.es/](http://www.tecnociencia.es/)