

# ANEXOS

## **Anexo I ANTECEDENTES**

En primer lugar se especificará lo que se entiende por biodiésel. Se describirá su importancia así como el papel que juega actualmente como combustible renovable alternativo al petróleo, y sus propiedades más significativas. Finalmente, se describirán los problemas que existen con la acumulación del subproducto en la producción de biodiésel, la glicerina, y las vías de revalorización en las que se está investigando y, más en concreto, la que se lleva a cabo en este proyecto.

### **I.1 Biocarburantes y biocombustibles**

En la actualidad se producen a escala industrial tres tipos de biocarburantes: el *biodiésel*, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; el *bioetanol*, obtenido fundamentalmente mediante la fermentación de semillas ricas en azúcares (altos contenidos en almidón); y el *biogás*, obtenido mediante la digestión anaerobia de la materia orgánica.

Aunque el planteamiento del uso de biocarburantes aparece en el momento que se desarrollan los motores de combustión, no se comienzan a desarrollar dichos biocarburantes hasta los años 80. Al inicio del desarrollo de dichos motores de combustión, apareció el prototipo de motor diesel, diseñado por Rudolph Diesel para funcionar con aceites vegetales. Al mismo tiempo, surgieron los primeros automóviles estadounidenses, creados por Henry Ford, que funcionaban con bioetanol. Ambos proyectos fueron abandonados por diversas causas: en primer lugar, al entrar el petróleo en el mercado se dispuso un combustible barato, eficiente y fácilmente disponible. Por lo que el combustible más utilizado por el motor diesel pasó a ser uno de sus derivados, el gasóleo. Por otro lado, el etanol se extraía de una materia prima de elevado valor en el mercado, el maíz, y cuyo transporte y almacenamiento tiene ciertas dificultades. Por todos estos motivos fue desestimado el uso de estos biocarburantes en dicho momento.

A consecuencia de las diversas crisis del petróleo que tuvieron lugar durante los años '70, las políticas energéticas de los años'80 favorecieron la búsqueda de alternativas al petróleo fomentando el desarrollo de los biocarburantes, especialmente en EE.UU. y Brasil, ya que son los primeros productores y consumidores de bioetanol.

Actualmente, los datos acerca de la producción de biodiésel señalan que la producción mundial de éste se encuentra concentrada principalmente en la Unión Europea. Sin embargo, es preciso señalar que Brasil, gran productor de bioetanol, inició en los últimos años un programa de fomento del biodiésel, generado a partir de aceite de soja y de ricino[39].

En la siguiente tabla se muestra el consumo de biocarburantes, en [tep], destinados al transporte realizado por cada país de la Unión Europea durante el año 2008[15]. Comparando entre los distintos países que forman la Unión Europea, Alemania sigue liderando en cuanto al consumo total de biocarburantes (30,8% del consumo total de la UE). En segundo lugar se encuentra Francia, donde se consume el 22,3% del total. Tal y como se deduce de dichos datos, estos dos países poseen un dominio claro de consumo de biocarburantes frente al resto de países de la Unión Europea. En el caso de España, se encuentra en quinta posición, con consumos cercanos a Italia, incluso posee mayor consumo de bioetanol.

Tabla A-I.1 Consumo de biocarburantes destinados al transporte en la Unión Europea en 2008 (en [tep])

| País               | Bioetanol      | Biodiésel      | Otros *       | Consumo total   |
|--------------------|----------------|----------------|---------------|-----------------|
| Alemania           | 403689         | 2381653        | 354376        | 3139726         |
| Francia            | 414661         | 1859368        | -             | 2274029         |
| Reino Unido        | 103325         | 698338         | -             | 801663          |
| Italia             | 58040          | 658379         | -             | 716419          |
| España             | 93179          | 520012         | -             | 613191          |
| Polonia            | 119691         | 424183         | -             | 543874          |
| Austria            | 54757          | 330747         | 14032         | 399536          |
| Suecia             | 214875         | 128109         | 28423         | 371407          |
| Paises Bajos       | 105116         | 179397         | -             | 284513          |
| Hungría            | 47115          | 117607         | -             | 164722          |
| Portugal           | 0              | 128837         | -             | 128837          |
| Rumania            | 0              | 122529         | -             | 122529          |
| República Checa    | 32709          | 77875          | -             | 110584          |
| Bélgica            | 12283          | 87054          | -             | 99337           |
| Finlandia          | 64488          | 9721           | -             | 74209           |
| Grecia             | 0              | 67398          | -             | 67398           |
| Eslovaquia         | 7041           | 57758          | -             | 64799           |
| Lituania           | 15648          | 45750          | -             | 61398           |
| Irlanda **         | 18186          | 37559          | -             | 55744           |
| Luxemburgo         | 929            | 42590          | 492           | 44011           |
| Eslovenia          | 1528           | 19667          | -             | 21196           |
| Chipre             | 0              | 14079          | -             | 14079           |
| Dinamarca          | 5072           | 243            | -             | 5315            |
| Estonia            | 1429           | 2807           | -             | 4236            |
| Bulgaria           | 0              | 3765           | -             | 3765            |
| Letonia            | 18             | 1917           | -             | 1935            |
| Malta              | 0              | 661            | -             | 661             |
| <b>TOTAL UE 27</b> | <b>1773788</b> | <b>8018003</b> | <b>397323</b> | <b>10189113</b> |

\*Aceite vegetal consumido en todos los países, excepto en Suecia que consume combustible obtenido a partir de biogás. \*\*Por razones de confidencialidad, el aceite vegetal consumido ha sido añadido a la cifra de biodiésel en Irlanda. Fuente: EurObserv'ER 2010.

La política arancelaria desarrollada en cada país de la Unión Europea, influye en la producción de éste. Cabe destacar el caso de Alemania, donde se han reducido las subvenciones relacionadas con la producción de biocarburantes por lo que se ha producido una disminución notable de la producción europea con respecto a lo esperado[15]. En otros países sin embargo, como es el caso de Francia, se han desarrollado políticas basadas en penalizar por contaminar, de manera que se fomenta el uso de biocarburantes. España por su parte, no solamente tiene una política libre de aranceles para biocarburantes sino que se compromete a la utilización de un 4,78% en volumen de estos en las mezclas con carburantes en gasolineras. Según la norma EN590, la mezcla de biocarburantes con carburantes en proporciones menores al 7% v/v se considera aditivo, por lo que no tienen que

cumplir las normas para carburantes en general ni llevar etiqueta de especificación; además se tiene que para estos porcentajes no es necesaria ninguna modificación en los motores de los vehículos[40].

## **I.2 Biodiésel**

### **I.2.1 Definición de biodiésel e importancia**

Debido a las diferentes definiciones que del término biodiésel se pueden encontrar, a veces se relaciona con la utilización de aceite vegetal puro como biocombustible. El biodiésel es un biocombustible líquido, producido a partir de aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. El prefijo *bio* hace referencia al carácter natural, renovable y biológico, y es el concepto diferenciador frente al combustible diesel, que es un destilado de petróleo. Por su parte, el término *diésel*, hace referencia al uso en este tipo de motores.

Debido a la distribución mundial existente de reservas de petróleo y el reparto heterogéneo de fuentes convencionales de energías (petróleo, carbón, gas natural) en el planeta, se ha llegado a una situación actual en la que un biocombustible como es el biodiésel, se está utilizando como aditivo e incluso sustituto del combustible diésel, para motores de combustión interna diésel. Esto es así debido a que, como ya se ha mencionado, Rudolph Diesel diseñó en 1885 su motor Diesel de combustión interna para utilizar aceites vegetales como combustible. Los altos precios comparados con los destilados de petróleo y la alta viscosidad de los aceites fueron el motivo por el que se sustituyeron estos combustibles por el diesel obtenido del petróleo. Estas razones siguen siendo las principales barreras para que este combustible no haya resultado tan rentable. Por este motivo no se ha apostado fuertemente por él, aun con las ventajas que ello supone y que se verán detalladamente más adelante.

### **I.2.2 Propiedades del biodiésel. Ventajas e inconvenientes**

Como ya se ha comentado anteriormente, el biodiésel es una mezcla de ésteres metílicos derivados de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales, obtenidos de manera mayoritaria por reacción de transesterificación de los mismos con un alcohol de cadena corta, habitualmente metanol y en menor medida, etanol. Por este motivo, los ésteres más empleados son los derivados de

metanol y etanol, y es debido principalmente a su bajo coste pero además a sus ventajas físicas y químicas.

Las propiedades físicas y fisicoquímicas de los ésteres metílicos derivados de los aceites vegetales son similares a las del gasóleo, por lo que resulta factible mezclarlos en cualquier proporción con éste, y usarlos en los vehículos con motores convencionales diésel, sin realizar modificaciones de importancia en el diseño básico del motor[41-42].

En concordancia con lo anterior, la siguiente tabla refleja una comparativa de algunas de las propiedades más relevantes del biodiésel frente a las del gasóleo y los aceites de cara a su uso en motores de combustión interna[43].

Tabla A-I.2 Comparativa de importantes propiedades entre gasóleo-aceites-biodiésel[44]

| Propiedad   | Gasóleo  | Aceite de girasol | Metil éster de girasol | Aceite de colza | Metil éster de colza |
|---|----------|-------------------|------------------------|-----------------|----------------------|
| Densidad (15 °C; [kg/l])                              | 0,84     | 0,92              | 0,89                   | 0,9             | 0,883                |
| Viscosidad cinemática (37,8 °C; [mm <sup>2</sup> /s]) | 3,2      | 35                | 4,2                    | 39              | 4,8                  |
| Número de cetano                                      | 45 - 50  | 33                | 47 - 51                | 35 - 40         | 52                   |
| Entalpía de combustión [MJ/kg]                        | 44       | 39,5              | 40                     | -               | 40                   |
| Punto de enturbiamiento [°C]                          | 0 - (+3) | -6,6              | 3                      | -               | -3                   |
| Azufre [% en peso]                                    | 0,3      | <0,01             | <0,01                  | <0,01           | <0,01                |
| Residuo de carbón [% en peso]                         | 0,2      | 0,42              | 0,05                   | -               | -                    |
| Punto de destello [°C]                                | 63       | 215               | 183                    | 200             | 153                  |

Las conclusiones principales que se obtienen de estos datos son que el biodiésel posee un poder calorífico ligeramente inferior al del gasóleo (alrededor de un 10% menor, según el aceite empleado). Su viscosidad cinemática es ligeramente superior a la del gasóleo y su densidad es prácticamente similar. Sin embargo, una de las grandes diferencias es que el biodiésel posee un punto de destello muy superior al del gasóleo (60-80°C) lo que lo hace un combustible mucho más seguro para el transporte y almacenamiento. Además, teniendo en cuenta que el número de cetano es indicativo de la calidad de un combustible, se tiene que el biodiésel lo posee ligeramente superior al del gasóleo, así como un mayor poder de lubricación y menor porcentaje de azufre (en forma de residuo carbonoso) que indica su baja toxicidad.

Como ya se ha comentado, es necesario que el biodiésel cumpla ciertas especificaciones en diversos parámetros, con unos rangos determinados, para ser usado como combustible; y esas especificaciones, recogidas en la siguiente tabla, se han establecido por la ASTM y están reflejadas en la norma EN 14214. Su última actualización se realizó en marzo de 2010, EN 14212:2008 A1:2009, que anula a la anterior (EN 14214:2009).

Tabla A-I.3 Especificaciones establecidas para biodiesel según la norma UNE-EN 14214. Adaptado de [45]

| Propiedad   | Unidad             | Especificaciones |                 |
|---|--------------------|------------------|-----------------|
|   |                    | UNE-EN 14214     | A.S.T.M. D 6751 |
| Contenido en ésteres  | % masa             | Min. 96,5        | -----           |
| Densidad a 15 °C  | g/cm <sup>3</sup>  | 0,86 - 0,90      | -----           |
| Viscosidad cinemática a 40 °C   | mm <sup>2</sup> /s | 3,50 - 5,00      | 1,90 - 6,00     |
| Punto de destello   | °C                 | Min. 101         | Min. 130        |
| Punto de obstrucción de filtro frío (P.O.F.F.)                                      | °C verano          | Máx. 0           | -----           |
|   | °C invierno        | Máx. -20         | -----           |
| Azufre total  | % masa             | Máx. 0,001       | Máx. 0,05       |
| Residuo carbonoso (sobre el 10% de residuo de destilación) (100% residuo Conradson) | % masa             | Máx. 0,30        | -----           |
|   |                    | -----            | Máx. 0,05       |
| Número de cetano  | ----               | Min. 51          | Min. 47         |
| Contenido en cenizas  | % masa             | Máx. 0,03        | Máx. 0,02       |
| Contenido en agua   | mg/kg              | Máx. 500         | -----           |
| Agua y sedimentos   | % volumen          | -                | Máx. 0,05       |
| Corrosión al cobre (3h / 50 °C)   | Grado de corrosión | Máx. 1           | Máx. 3          |
| Estabilidad a la oxidación  | horas              | Min. 6           | -----           |
| Índice de acidez  | mg KOH/g           | Máx. 0,50        | Máx. 0,80       |
| Contenido en metanol  | % masa             | Máx. 0,20        | -----           |
| Contenido en monoglicéridos   | % masa             | Máx. 0,80        | -----           |
| Contenido en diglicéridos   | % masa             | Máx. 0,20        | -----           |
| Contenido en triglicéridos  | % masa             | Máx. 0,20        | -----           |
| Glicerol libre  | % masa             | Máx. 0,02        | Máx. 0,02       |
| Glicerol total  | % masa             | Máx. 0,25        | Máx. 0,24       |
| Índice de yodo  | ----               | Máx. 120         | -----           |
| Fósforo   | ppm                | Máx. 4           | Máx. 10         |
| Sales metálicas (Na+K)  | mg/kg              | Máx. 5           | -               |
| Metales del grupo II (Ca+Mg)  | mg/kg              | Máx. 5           | -               |

De entre estas propiedades, algunas de las más importantes son las denominadas como propiedades frías, que determinan el comportamiento del combustible a bajas temperaturas. Estas propiedades son:

- ✓ **Punto de enturbiamiento.** Según la norma internacional EN 23015, se define el punto de enturbiamiento o cloud point (CP) como la temperatura a la que empieza a aparecer una nube de cristales de parafina en un líquido cuando se enfría en condiciones especificadas en dicha norma.
- ✓ **Punto de congelación.** Por su parte, la norma española UNE 51106 define el punto de congelación o pour point (PP) como la temperatura más baja a la que un aceite puede fluir todavía cuando se somete a enfriamiento en condiciones normalizadas.

- ✓ **Punto de obstrucción de filtros en frío.** La norma UNE-EN 116 define el punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) como la temperatura más alta a la cual deja de pasar por un equipo estándar de filtración en un tiempo determinado un volumen dado de combustible, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas.

Finalmente, para concluir este apartado se van a resumir a continuación en la tabla A-I.4 las ventajas e inconvenientes actuales del uso de biodiésel como combustible alternativo en comparación con el diésel convencional, procedente del destilado del petróleo.

Como se ha expuesto en la tabla anterior, una de las ventajas es la reducción de los gases de emisión, y en concreto, se disminuyen las emisiones netas de CO<sub>2</sub>, por lo que ayuda al cumplimiento del Protocolo de Kyoto frente a la reducción de gases efecto invernadero. La reducción de dichas emisiones no es total, ya que se tiene que tener en cuenta la energía consumida en el proceso de producción de los biocombustibles, por lo que el balance global no es nulo sino que se emite cierta cantidad de CO<sub>2</sub>, pero dicha emisión es menor que la producida con el uso de combustibles derivados del petróleo.

### **1.2.3 La glicerina como subproducto**

Como subproducto de la producción de biodiésel se obtiene glicerina, de calidades farmacéutica e industrial dependiendo de la purificación posterior que se realice. La comercialización de estas glicerinas contribuye a la rentabilidad del proceso industrial del biodiésel, es decir, tienen un valor económico positivo. Sin embargo, con el gran aumento de la producción del mismo en los últimos años, la cantidad de glicerina que se produce anualmente también ha sufrido ese crecimiento en la misma proporción. Esto conlleva una creciente oferta de glicerina, lo que ha provocado en estos últimos años un descenso en sus precios de mercado, lo que a su vez ha incidido de forma negativa en la rentabilidad del proceso para las plantas productoras de biodiésel.

En general, en las plantas productoras de biodiésel la glicerina bruta que se obtiene en el proceso de producción del mismo se destila y se obtiene una glicerina técnica (99% pureza mínimo). La necesidad de utilizar columnas de destilación en el proceso supone un coste muy elevado debido al alto punto de ebullición de la glicerina (290 °C); si se le suma la merma de rentabilidad debido al descenso del precio de la misma, se llega a la importancia de la búsqueda de



alternativas para este subproducto: glicerina contaminada con otras sustancias propias del proceso productivo del biodiésel.

La glicerina es una sustancia precursora de multitud de compuestos de uso industrial por lo que la revalorización se convierte en una alternativa clave para solventar la problemática ante la que se encuentra el sector del biodiésel.

Dentro de estas alternativas, una aplicación importante es su uso para la producción de hidrógeno. Existen artículos en los que se ha estudiado la producción de hidrógeno mediante reformado catalítico de vapor de glicerina. Zhang, B. y col.[2], realizan experimentos en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 400-700°C. La reacción está catalizada por un catalizador comercial de níquel y empleando dolomita como absorbente. Con dicho trabajo, se concluye que al aumentar la temperatura, la productividad de hidrógeno es mucho mayor y se reduce notablemente la cantidad de metano emitida.

Además de pirolizar la glicerina para producir un combustible limpio, se están llevando a cabo estudios para el uso de ésta como materia prima para producir gas de síntesis para el transporte de combustible adicional (síntesis de Fischer-Tropsch). Se observó que la temperatura, el flujo de gas tienen efectos profundos en la conversión de la glicerina. Este estudio indica que la glicerina, procedente de la producción de biodiésel, tiene un gran potencial en la fabricación de gas de síntesis[3].

Una alternativa novedosa es el tratamiento de glicerina cruda en agua supercrítica para la producción de metanol reutilizable en plantas de biodiésel[23]. Dicho estudio se realiza con el fin de reutilizar la glicerina obtenida en la producción del biodiésel así como la reutilización de metanol para el propio proceso. La investigación se realiza como preparación del anteproyecto de diseño detallado de una línea de producción integrada en una planta de biodiésel comercial (Caparrosa, Navarra).

Otra de las áreas de investigación más prometedoras de la glicerina es el uso de aditivos a base de glicerina para mejorar propiedades del biodiésel. Entre los artículos publicados, Liao y col.[8], proponen conseguir altas conversiones y selectividad para la producción de triacetina. El objetivo del estudio es producir dicho compuesto para su uso como aditivo de biocombustibles. La esterificación de la glicerina se realiza con ácido acético sobre resina y zeolitas. Tras concluir este estudio, se determinaron las condiciones óptimas de dicha reacción consiguiendo altos rendimientos para la misma. La temperatura óptima

determinada fue 105°C, la relación molar glicerina:ácido acético fue 1:9, y la cantidad de catalizador, 0,5g.

Algunos investigadores proponen dicha reacción mediante catálisis ácida con ácido nióbico soportado por TPA (ácido fosfotúngstico) [7]. Los resultados sugieren que la conversión de glicerina y la selectividad depende de la acidez del catalizador, que a su vez está relacionado con el contenido de TPA en el ácido nióbico. El cambio en la conversión y la selectividad también se atribuye al tiempo de reacción, la concentración de catalizador y la relación molar glicerina:ácido acético.

En el marco de la revalorización de la glicerina procedente de la producción de biodiésel, existen numerosos artículos más acerca de la reacción con ácido acético. Aunque los estudios de investigación se llevan a cabo en condiciones muy distintas. En la mayoría de los artículos, la reacción está catalizada a presión atmosférica. No obstante, también hay estudios realizados a 1070 [kPa] y sin añadir catalizador, ya que se consigue dicho efecto con un exceso de ácido acético (1:12, 1:18 de relación molar respecto a la glicerina)[9].

## **Anexo II    CONTEXTO    AMBIENTAL,    PRODUCTIVO    Y LEGISLATIVO**

### **II.1   Marco medioambiental**

En la actualidad, las políticas medioambientales en la Unión Europea van dirigidas a la sustitución de los combustibles de automoción, por lo que se centran en promocionar el uso de los biocombustibles. Esto se debe al uso extendido de los combustibles fósiles que desde el inicio de la industrialización han ido repercutiendo negativamente en el medioambiente. La consecuencia más significativa es el cambio climático, fenómeno conocido como *calentamiento global de planeta*, cuyas consecuencias están siendo estudiadas por científicos de todo el mundo con el fin de intentar paliar las posibles consecuencias que se pueden acontecer[46]. Considerando que en Europa predomina el uso de vehículos con motor diésel, tiene una mayor importancia el uso del biodiésel en comparación con otros biocombustibles como el bioetanol.

Con la creciente necesidad de reducir el impacto ambiental de los combustibles fósiles, los controles sobre las cantidades emitidas en los procesos de combustión son cada vez más rigurosos, tanto en lo referente a sustancias nocivas (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos sin quemar, etc.), como a aquellas que alteran los ciclos naturales, como es el caso de la producción continuada de dióxido de carbono de origen fósil. Por tanto, el uso de combustibles alternativos tienen un efecto positivo ya que se reduce el consumo del petróleo sin aumentar significativamente la cantidad de carbono presente en su ciclo[47].

El transporte es el sector que más emisiones produce. Esto es debido al empleo de combustibles fósiles (98% de la energía consumida) y a la masificación de vehículos en el parque automovilístico mundial. Este continuo crecimiento produce una gran contaminación ambiental, sobre todo en gases como el CO, NOx, SOx y CO<sub>2</sub>[48]. Por esta razón, este sector tiene una gran influencia tanto en el agotamiento de los recursos como en la contaminación del medio ambiente. Las elevadas emisiones de estos gases, y más en concreto del CO<sub>2</sub>, son unas de las responsables del efecto invernadero y el consiguiente calentamiento global progresivo del planeta.

La figura siguiente muestra la distribución actual del consumo de combustibles en la Unión Europea; el sector del automóvil, como se puede observar, es el mayoritario con una gran diferencia frente a los demás.

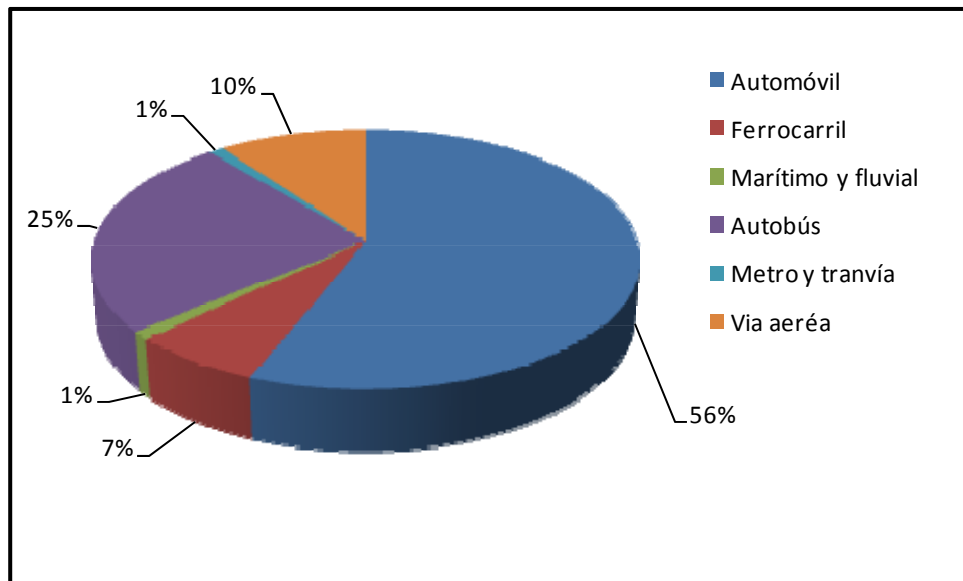


Figura A-I.3 Consumo de combustibles en el sector transporte en la Unión Europea en 2005[49]

Teniendo en cuenta estos datos porcentuales de consumo energético se puede concluir que una actuación sobre el sector del transporte mediante el incremento de la utilización del biodiésel repercutiría positivamente en la reducción de las emisiones de gases contaminantes. De esta manera se minimizarían la contribución al calentamiento global por la producción continuada de dióxido de carbono de origen fósil. Sin embargo, hay que valorar que no todos los sectores del transporte podrían usar biodiésel. Además habría que tener en cuenta las diferencias logísticas y estratégicas de cada país en este aspecto, aunque esta matización no resta veracidad al comentario anterior.

La reducción de las emisiones de gases contaminantes es una de las ideas más importantes por las que se sostiene y fomenta el uso de biodiésel como combustible alternativo al gasóleo. En la figura A-I.4 se puede observar una comparativa de la contaminación generada por los distintos tipos de combustibles, tanto los alternativos como los utilizados tradicionalmente.

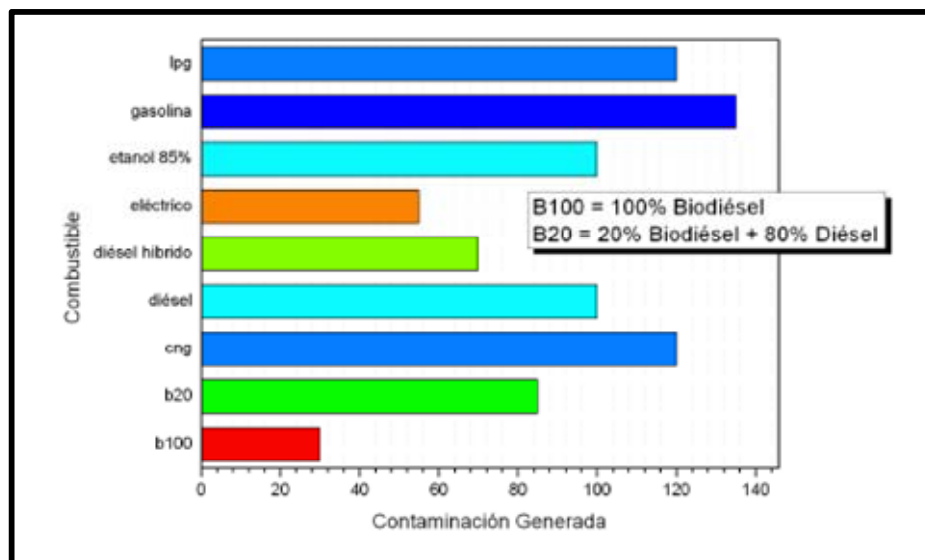


Figura A-I.4 Comparativa de contaminación generada por distintos combustibles[50]

Como se puede observar, la contaminación generada disminuye notablemente en el caso de usar como combustible biodiésel (B100,100% biodiésel) frente al resto de combustibles, pero en concreto, si lo comparamos con el diésel de petróleo la diferencia también es notable. Más concretamente, en la figura A-I.5 se representan, además, las principales reducciones en las producciones de contaminantes derivadas del uso de biodiésel B100 frente al diésel.

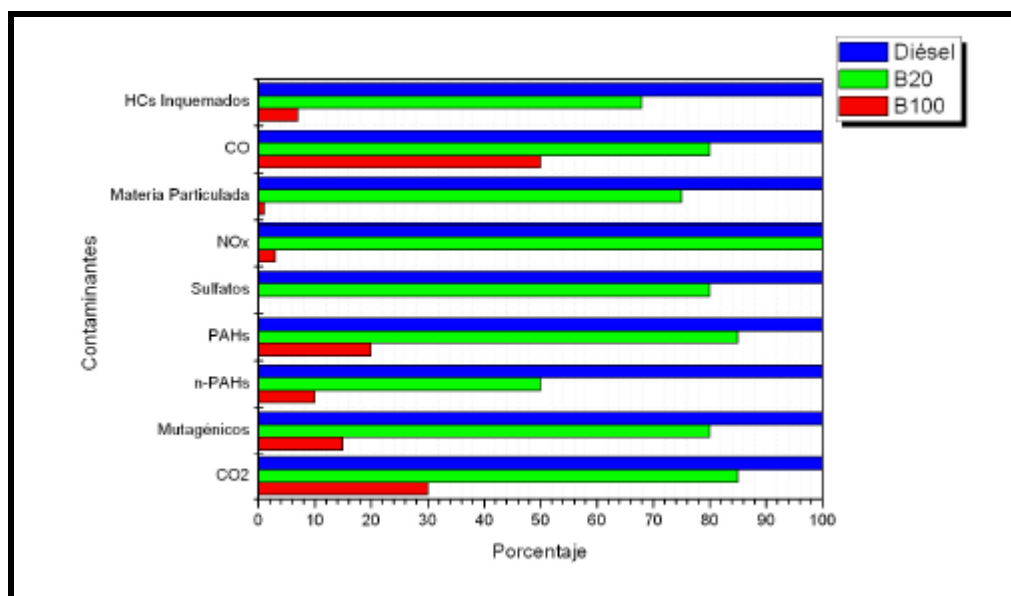


Figura A-I.5 Comparativa de contaminación generada por distintos combustibles[50]

## II.2 Marco productivo español

España se encuentra entre los países punteros en cuanto a la producción de biocarburantes. Debido a las políticas existentes, los esfuerzos hasta estos últimos años han estado más centrados en la producción de bioetanol que hacia el biodiésel. De hecho, España fue el primer productor de bioetanol de la UE en 2005 con 240.000 toneladas producidas (33,19% de la producción total de la UE). En los últimos años, se ha incrementado la producción aunque más lentamente de lo esperado debido al cambio de las políticas que han ido fomentado progresivamente cada vez más la producción de biodiésel. A pesar de esto, según datos estadísticos registrados en European Bioethanol Fuel Associations[51], España es el tercer productor de bioetanol (12,56% del total producido en la Unión Europea), encabezando la producción: Francia (33,77% total UE) y Alemania (20,26% total UE).

En lo que respecta al biodiésel, la producción está experimentando un gran aumento, habiéndose pasado de 168.000 toneladas en 2007 a unas 207.000 toneladas en 2008, según los datos más recientes encontrados (datos de EBB). Este interés suscitado en los últimos años por el biodiésel se debe, en gran medida, al aumento en las ventas de vehículos diésel dentro del parque automovilístico español. En la siguiente tabla están recogidas las plantas de producción de biodiésel operativas, indicando además la capacidad de producción aproximada.

Tabla A-I.5 Plantas de producción de biodiésel existentes en España (Datos a 31 de marzo de 2011, según APPA[52])

| EMPRESA                        | LOCALIDAD                  | PROVINCIA   | CAPACIDAD [t/a]      |
|--------------------------------|----------------------------|-------------|----------------------|
| Infinita Renovables            | Castellón                  | Castellón   | 600.000              |
| Infinita Renovables            | Ferrol                     | A Coruña    | 300.000              |
| Bioenergética Extremeña 2020   | Valdetorres                | Badajoz     | 250.000              |
| Bio Oils Huelva I              | Palos de la Frontera       | Huelva      | 250.000              |
| Iniciativas Bioenergéticas     | Calahorra                  | La Rioja    | 250.000              |
| Biodiésel Bilbao               | Zierbena                   | Vizcaya     | 200.000              |
| Saras Energía                  | Cartagena                  | Murcia      | 200.000              |
| Biocombustibles de Zierbana    | Zierbena                   | Vizcaya     | 200.000              |
| Entaban Biocomb. Galicia       | Ferrol                     | A Coruña    | 200.000              |
| Abengoa San Roque              | San Roque                  | Cádiz       | 200.000              |
| Combustibles Ecológicos Biotel | Barajas de Melo            | Cuenca      | 150.000              |
| Biocom Energía                 | Algemesi                   | Valencia    | 110.000              |
| Greenfuel Extremadura          | Los Santos de Maimona      | Badajoz     | 110.000              |
| Biocarburentes CLM             | Ocaña                      | Toledo      | 105.000              |
| Linares Biodiésel Technology   | Linares                    | Jaén        | 100.000              |
| Biodiésel Aragón               | Altomericón                | Huesca      | 100.000              |
| Sdad. Coop. Gral. Agrop. Acor  | Olmedo                     | Valladolid  | 100.000              |
| Biodiesel Caparroso            | Caparroso                  | Navarra     | 70.000               |
| Bionet Europa                  | Reus                       | Tarragona   | 50.000               |
| Entaban Biocomb. Guadalquiv.   | Sevilla                    | Sevilla     | 50.000               |
| Ecoproductos Cast. La Mancha   | Montalbo                   | Cuenca      | 50.000               |
| Biodiésel Castilla La Mancha   | Santa Olalla               | Toledo      | 45.000               |
| Biocombustibles de Cuenca      | Cuenca                     | Cuenca      | 40.000               |
| Energía Gallega Alternativa    | Cerceda                    | A Coruña    | 40.000               |
| Combunet                       | Monzón                     | Huesca      | 40.000               |
| Bionor Berantevilla            | Berantevilla               | Álava       | 36.000               |
| Biocarburentes de Galicia      | Begonte                    | Lugo        | 35.000               |
| Grupo Ecológico Natural        | Llucmajor                  | Baleares    | 33.000               |
| Stocks del Vallès              | Montmeló                   | Barcelona   | 31.000               |
| Biodiesel de Andalucía 2004    | Fuentes de Andalucía       | Sevilla     | 30.000               |
| Solartia                       | Los Arcos                  | Navarra     | 28.500               |
| Hispanergy Puertollano         | Puertollano                | Ciudad Real | 25.000               |
| Hispanergy del Cerrato         | Herrera de Valdecañas      | Palencia    | 25.000               |
| Entaban Biocomb. Del Pirineo   | Alcalá de Gurrea           | Huesca      | 25.000               |
| Bionorte                       | San Martín del Rei         | Asturias    | 25.000               |
| Biocarburentes Almadén         | Almadén                    | Ciudad Real | 21.000               |
| Biocarburentes de Castilla     | Valdescorriel              | Zamora      | 20.000               |
| Diesol                         | Alcalá de Henares          | Madrid      | 15.000               |
| Comb. Ecol. Mediterráneo       | Elda                       | Alicante    | 10.000               |
| Biocomb. De Castilla y León    | San Cristobal de Entrevias | Zamora      | 6.900                |
| Albabio Andalucía              | Níjar                      | Almería     | 6.000                |
| Biocarburos de Almazora        | Cuevas de Almazora         | Almería     | 6.000                |
| Biodiesel Carburantes          | Carranque                  | Toledo      | 6.000                |
| Bercam                         | Los Yébenes                | Toledo      | 6.000                |
| Bioteruel                      | Albalate del Arzobispo     | Teruel      | 5.000                |
| Transportes Ceferino Martínez  | Vilafant                   | Girona      | 5.000                |
| <b>TOTAL</b>                   |                            |             | <b>4.210.400 t/a</b> |

Por lo que se refiere a los puntos de distribución (biogasolineras) la siguiente figura muestra su distribución en España actualmente.



Figura A-I.6 Distribución de biogasolineras en España en 2011

## II.3 Marco legislativo

A continuación, se muestra cronológicamente el marco general y regulador que hace referencia a los biocombustibles.

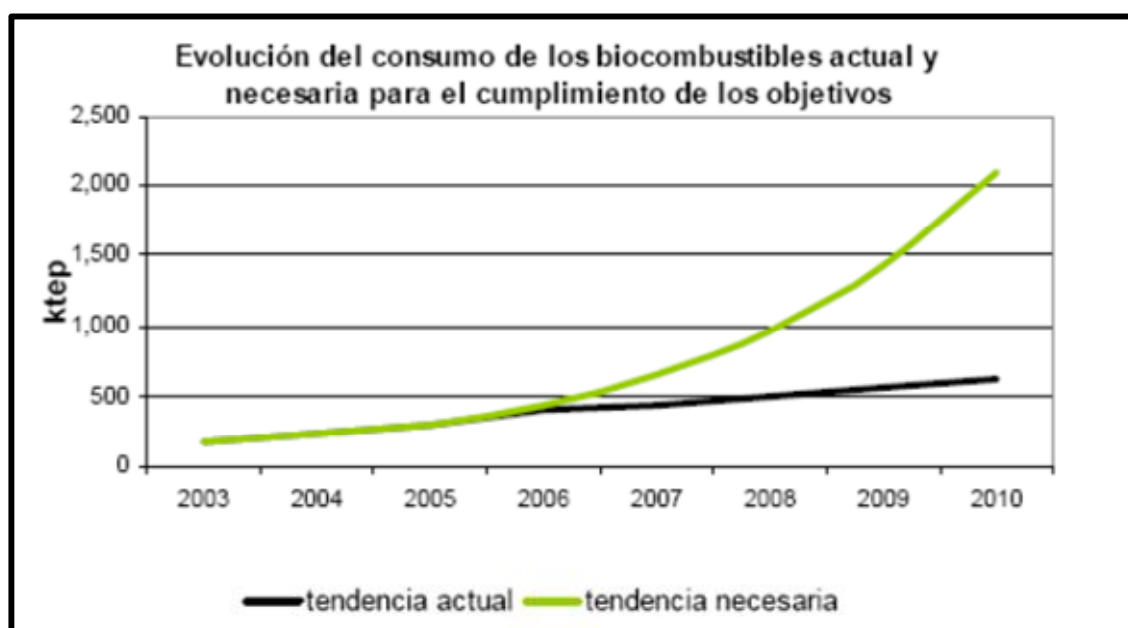
La Comisión Europea, en su Libro Blanco de 1997[53], determina los primeros objetivos patentes para las energías renovables y, concretamente, para los biocarburantes; con el objetivo de conseguir una contribución del 12% de las energías renovables en el 2010 (del cual, el 7% pertenece a biocombustibles). Además, ese mismo año se celebró la tercera Conferencia de las Partes del Convenio Marco de las Naciones Unidas en Kyoto, donde la mayoría de los países industrializados asumieron el compromiso de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. En línea con esta aspiración, se promulgó la Ley 54/1997 del Sector Eléctrico en España [SEE, 1997]. Para dar cumplimiento a estos objetivos, el Instituto para la



Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró y presentó en España el Plan de Fomento de Energía Renovable [PFER].

Como consecuencia de los objetivos citados en el Libro Blanco y de los compromisos alcanzados en el protocolo de Kyoto se promulgó la Directiva 2003/96/CE y la Directiva 2003/30/EC, donde se fijó el grado de sustitución de combustibles fósiles requerido para el sector transporte, a favor de los biocarburantes. A la vista de todo ello, y para lograr cumplir estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró un Plan de Energías Renovables de España (PER), que revisaba el PERE, 2005, y PERER, 2005, el cual finalizó en el año 2009. Con esta revisión se trataba de mantener el compromiso de producir con fuentes renovables, al menos el 12% de la energía consumida en 2010, así como de incorporar los otros dos objetivos indicativos que son un 29,4% de generación eléctrica con renovables y 5,75% de biocarburantes en transporte para ese año.

Tras la cumbre de Copenhague (Diciembre de 2009), no se fijó un serio compromiso en las reducciones de los gases de efecto invernadero. Existen intereses contrapuestos y tanto las naciones desarrolladas como las incipientes han dejado la decisión para la próxima cita, México 2012. Solamente los países que forman la Unión Europea y alguno como Brasil, parecen tener una posición clara en contra del calentamiento global del planeta[54-55]. En la Figura 3 se muestra cómo debería haber sido la producción de biocarburantes según la Directiva Europea vigente, línea verde, y cómo está siendo actualmente, línea negra.



*Figura A-I.7 Tendencia de la evolución del consumo de biocombustibles*

A día de hoy, España se ha comprometido a producir el 20% de la energía consumida a partir de fuentes de energía renovable. Para cumplir con ello, el nuevo Plan de Energías Renovables 2011-2020 fija objetivos vinculantes y obligatorios mínimos en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía. Además, el Plan incluye los objetivos individuales por tecnología (hidráulica, eólica, solar fotovoltaica, solar térmica, etc.), así como las medidas adecuadas que deberán adoptarse para alcanzar estos objetivos. La normativa del Plan de Energías Renovables estará desarrollada en la Ley de Eficiencia Energética y Energías Renovables. En lo referente al marco europeo, se espera que de alguna manera se actualice Kyoto. Una de las propuestas del anteproyecto de la Ley de Economía Sostenible es la llamada triple 20; reducción de un 20% las emisiones de gases contaminantes procedentes de la combustión de hidrocarburos y un 20% de la producción de energía este sostenida por energías renovables, todo ello para el año 2020. Además, como se ha comentado, se pretende incrementar el biodiesel adicionado en este momento al combustible de petróleo desde un 5,8 % a un 7%, como medida para disminuir el consumo de productos petrolíferos.

## Anexo III PROCESO PRODUCTIVO DE BIODIÉSEL

En el siguiente anexo, se explicará el proceso de obtención de biodiésel. En este anexo se van a citar las materias primas empleadas habitualmente, y las reacciones de síntesis para la obtención de biodiésel en una planta de producción de dicho biocarburante. Igualmente, se describirán cuéntalas principales variables que influyen en dichas reacciones (tipo de catalizador, relación molar, temperatura,...). Estas variables van a ser estudiadas en el presente proyecto para encontrar su influencia en la reacción con glicerina. Además, se comentarán las etapas de tratamiento que se llevan a cabo con la glicerina bruta que se obtiene en el proceso industrial. Finalmente se mencionarán las distintas rutas de revalorización actuales y, en concreto, la que constituye parte del estudio de este proyecto.

### III.1 Materias primas

La tabla A-III.1 muestra las principales materias primas para la elaboración del biodiésel, clasificadas según el origen del aceite empleado[13, 56-57].

Tabla A-III.1 Clasificación de materias primas para la producción de biodiésel

| Aceites vegetales convencionales  | Aceites vegetales alternativos   | Aceites de semillas modificadas genéticamente              |
|---|--|--|
| Aceite de girasol<br>Aceite de colza<br>Aceite de soja<br>Aceite de coco<br>Aceite de palma | Aceite de <i>Brassica carinata</i><br>Aceite de <i>Cynara cardunculus</i><br>Aceite de <i>Camelina sativa</i><br>Aceite de <i>Crambe abyssinica</i><br>Aceite de <i>Pogonius</i><br>Aceite de <i>Jatropha curcas</i> | Aceite de girasol de alto oléico                           |
| Grasas animales   | Aceites de fritura usados  | Aceites de otras fuentes                                   |
| Sebo de vaca<br>Sebo de búfalo  |  | Aceites de producción microbianas<br>Aceites de microalgas |

En la actualidad las materias primas más comúnmente empleadas en España son el aceite de girasol y el de palma. Sin embargo, las investigaciones acerca de la viabilidad de otros aceites se están incrementando notablemente. En España se está comenzando a utilizar tierras para la plantación de colza y su posterior empleo como materia prima en algunas plantas productoras de biodiésel. También está creciendo el interés por cultivos de determinados tipos de algas; por esa razón se ha creado un nuevo Banco Nacional de Algas (en Taliarte, Gran Canaria) que cuenta con un gran número de hectáreas de terreno, pero su coste asociado es muy superior todavía como para ser competitivamente rentable[58].

Una de las mejores alternativas para la producción de biodiésel es el uso de aceites usados domésticos. Los aceites de fritura tienen poco nivel de reutilización, sin embargo cuentan con un óptimo aprovechamiento como materia prima para combustibles. Desde el punto de vista económico es una materia prima muy barata. Asimismo al reutilizarla, se asegura una buena gestión del mismo evitando así el coste que conlleva el tratamiento como residuo peligroso, denominado como tal según el Real Decreto 952/1997.

## **III.2 Obtención biodiésel: reacciones de síntesis**

### **III.2.1 Reacción de transesterificación**

La reacción se lleva a cabo en tres etapas en las que el triglicérido pasa a diglicérido, monoglicérido y finalmente a glicerina tal y como se muestra en la figura A-III.1.

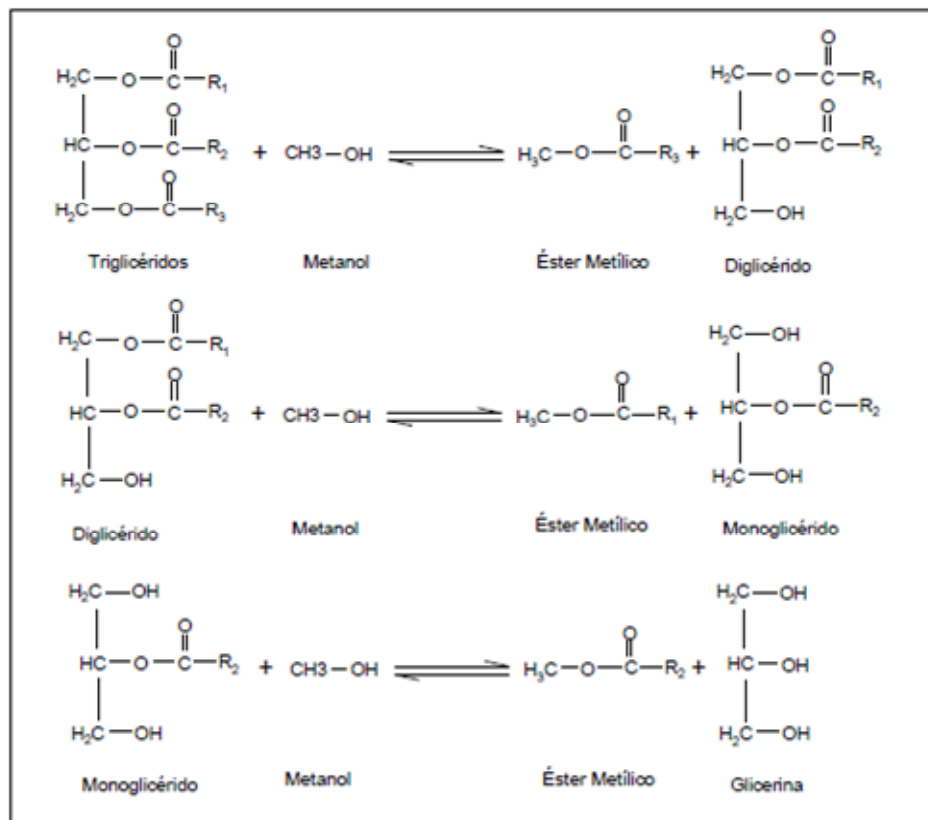


Figura A-III.1 Etapas de la reacción de transesterificación

Los alcoholes más empleados en el proceso de transesterificación son metanol y etanol; principalmente metanol, por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas (es polar y tiene cadena corta), y la reacción recibe el nombre de *metanolisis*[59]. Como se trata de una reacción reversible, para asegurar el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de los productos se utiliza un exceso de alcohol. Hay que tener en cuenta las posibles reacciones de neutralización de los ácidos grasos. Dichas reacciones consumen catalizador y causan la formación de espumas y jabones que provocan emulsiones e impiden la correcta separación de los productos, e incluso pueden llevar a impedir el funcionamiento de la planta.

La reacción puede ser catalizada por bases, ácidos, enzimas; aunque comúnmente se cataliza por una base (NaOH ó KOH, principalmente), por lo que recibe el nombre de *transesterificación básica*. Al catalizar el proceso se consigue aumentar la velocidad de reacción; de forma que en las plantas industriales, esta reacción tiene lugar casi de forma instantánea.

Aunque la reacción catalizada por ácidos en general permite alcanzar altos rendimientos, es preciso llevarla a cabo a altas temperaturas y es más lenta que la

transesterificación básica. A pesar de ello, puede ser la solución cuando los FFA son importantes en la alimentación. En todo caso existen procesos alternativos como la combinación de pre-esterificación y transesterificación que más adelante se detalla.

Para el estudio de este proyecto se han fijado algunas de estas variables, como la presión (presión atmosférica) y el contenido en FFA no se ha tenido en cuenta debido a que los experimentos se han realizado con aceites refinados que tienen una cantidad muy pequeña de ácidos grasos libres. Respecto a los demás factores, la influencia que tienen sobre la reacción es la siguiente:

- ✓ Los catalizadores más utilizados son los básicos, y en concreto los hidróxidos, ya que aunque son más sensibles al agua y a los FFAs, tienen un bajo coste y la transesterificación con catalizador básico es mucho más rápida que con un catalizador ácido[60]. La concentración de catalizador tiene influencia solamente en la velocidad de reacción, por lo que se optimiza dicha concentración para que la reacción se lleve a cabo en un tiempo óptimo sin tener que emplear una cantidad elevada del mismo.
- ✓ Una de las variables más importantes que afectan al rendimiento del proceso es la relación molar entre el alcohol y los triglicéridos. La transesterificación es una reacción de equilibrio, que necesita un exceso de alcohol para desplazar la reacción hacia la producción de biodiésel. Para una conversión máxima se debe utilizar una relación molar de 6:1 según la mayoría de los autores[13, 28, 32, 57, 61].
- ✓ La temperatura es un factor importante en el proceso, y se determina dependiendo del alcohol empleado. La temperatura influye claramente en la velocidad de reacción de los ésteres. La reacción de transesterificación con catalizador básico finaliza en una hora, aproximadamente, aunque depende de la cantidad de catalizador añadida. La mayoría de alcoholes incrementan la conversión del aceite cuando la reacción se produce justo por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol, que en el caso del metanol es unos  $64,7^{\circ}\text{C}$  y del etanol es  $78^{\circ}\text{C}$ . En las plantas de producción de biodiésel, la transesterificación se suele llevar a cabo generalmente con metanol por debajo de  $64,7^{\circ}\text{C}$ .

### III.2.2 Esterificación

La transesterificación básica es la reacción de obtención de biodiésel. Cuando el contenido en FFA es demasiado elevado, la utilización exclusivamente de esta reacción se complica, de modo que resulta preciso utilizar alguna modificación en este procedimiento básico.

Es en estos casos donde la esterificación puede utilizarse como pretratamiento para la materia prima, dejándola lista para incorporarla al proceso comentado en el punto anterior, más rápido y suave que la ácida.

La esterificación es una reacción catalizada por ácido (comúnmente ácido sulfúrico), en la que una molécula de ácido graso reacciona con un alcohol para producir el éster correspondiente y agua que deberá de ser eliminada por separación de la corriente de proceso. La reacción queda descrita en la Figura A-III.2.

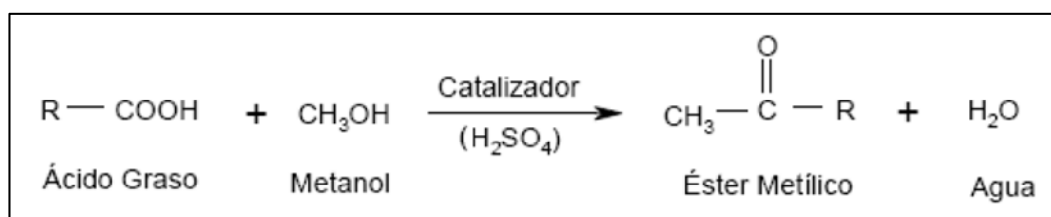


Figura A-III.2 Reacción de esterificación

Esta reacción se lleva a cabo en condiciones muy similares a la transesterificación básica, 60°C, 1 atm y con una relación de 10:1 (alcohol:aceite). La concentración de ácido suele establecerse en torno al 5-10% en peso de FFA[62-63].

### III.3 Glicerina: obtención y alternativas de revalorización

A diferencia de los procesos convencionales en los que resulta inevitable la producción de glicerina, Saka y col.[11] plantean el estudio de un nuevo proceso de obtención de biodiésel. En el estudio se propone la reacción de los aceites con acetato de metilo en condiciones supercríticas para obtener como productos, biodiésel y triacetina. Al estudiar el efecto de dicha triacetina sobre varios tipos de combustibles, no se observan efectos adversos sobre las características principales de los mismos cuando la relación molar de biodiésel y triacetina es 3:1. Debido a los resultados de este estudio, se concluye que dicho método de acetato de metilo en supercrítico se puede utilizar eficazmente.

Como resultado del proceso más habitual de producción, se obtienen dos fases de la etapa de transesterificación: fase biodiésel y fase glicerina, contaminadas ambas con sustancias procedentes del propio proceso como son triglicéridos sin reaccionar o parcialmente convertidos, restos de catalizador y agua. Por esta razón, se lleva a cabo el tratamiento posterior de las fases ya por separado para obtener la pureza deseada dependiendo del uso final.

La fase biodiésel se somete a diferentes lavados (con glicerina, agua acidulada, e incluso en algunos procesos, agua osmotizada[64]) y pasa a una torre de secado (*Stripper*), que en plantas donde obtiene biodiésel de mayor calidad se sustituyen por una centrifuga e incluso, por una columna de destilación (donde además se consigue disminuir el contenido en azufre, aumentar el contenido en ésteres,...).

La fase que contiene la glicerina cruda es donde se encuentra la mayor parte del catalizador utilizado. El catalizador se distribuye preferentemente en la fase polar, esto es, en la glicerina cruda. Además, otras sustancias polares también quedan en esta fase aunque en menos cantidad. Dicha fase se encuentra a un pH básico (9-10). El siguiente tratamiento que se realiza es un proceso de acidulación, con el que la fase glicerina pasa a pH=2,5-3. Seguidamente se somete dicha fase a una separación de las mismas en un decantador trifásico. En él, se separan tres fases: dos fases líquidas de distinta densidad y una sólida por gravedad. La fase sólida es un *slurry* y, si en el proceso se ha utilizado hidróxido de potasio y ácido fosfórico tiene una rentabilidad ya que se puede comercializar como fertilizante. La fase líquida más ligera es la correspondiente a los ácidos grasos libres, y la fase más pesada, a la glicerina. Esta glicerina tiene un pH ácido y contiene todavía cierta cantidad de metanol y agua, por lo que se somete a procesos de neutralización, desmetanización y secado (*Dewatering*), obteniendo como producto final glicerina preparada para su comercialización.

La glicerina se perfila como un producto químico de importante valor que se puede convertir en productos de alto valor añadido. Por esa razón, ya existe un gran número de aplicaciones de la misma; se utiliza en productos farmacéuticos, cosméticos (cuidado del cabello y la piel), jabones y dentífricos. Asimismo, también se emplea como edulcorante en dulces y pasteles y está muy extendido el uso como agente humectante en el tabaco, en medicamentos, y como aditivo para la síntesis de trinitroglicerina. Algunas aplicaciones de la glicerina también se llevan a cabo en la industria, especialmente en la síntesis de algunos ésteres, poliéteres y resinas alquídicas.



Existen un gran número de artículos publicados recientemente y patentes acerca del estudio sobre las distintas rutas de obtención de derivados de glicerina de interés, lo que demuestra la inmensa actividad en este campo actualmente. En el siguiente esquema (figura A-III.3) se tienen las principales rutas que se llevan a cabo.

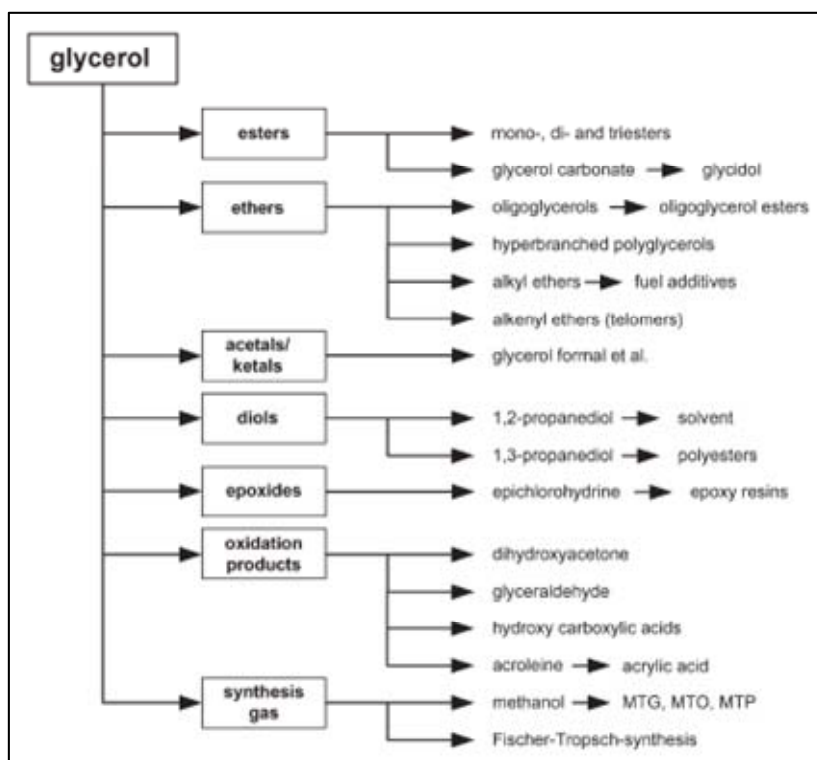


Figura A-III.3 Principales rutas de derivados de la glicerina[35]

La cantidad de glicerina procedente de la obtención de biodiésel es equivalente a aproximadamente el 10% en peso respecto al aceite. El aumento de esta producción y, como consecuencia, la acumulación de glicerina ha llevado a la búsqueda de nuevos usos de la misma. Hasta la fecha, la glicerina es demasiado cara para ser utilizada como combustible, pero a medida que se ha ido aumentando la producción de biodiésel, su disponibilidad ha excedido la demanda de uso tradicional (síntesis de productos de química fina, principalmente), y por lo tanto su precio en el mercado ha caído notablemente, por lo que se está analizando el coste como materia prima para la elaboración de combustibles o mejora de estos.

El proceso convencional y la situación del mercado actual de glicerina no han podido hacer frente al exceso de producción que necesita la etapa de purificación más costosa para cumplir con la pureza de la glicerina cruda de grado industrial (98% de pureza). Con el descenso del precio de la glicerina, muchas empresas

petroquímicas que la producen están comenzando a cerrar[22]. Además, esta problemática es de ámbito mundial por lo que el tema a tratar adquiere una gran importancia; en EE.UU., por ejemplo, teniendo en cuenta el valor de la glicerina, el coste de producción de biodiésel podría verse reducido de 0,63 a 0,38 [dólares/litro][33]. Las cifras, que se observan en la figura A-III.4, representan la producción de biodiésel en los últimos años y su impacto hacia la tendencia de los precios de la glicerina. Los principales productores de glicerina como Malasia e Indonesia, sobre todo derivada de los aceites de palma, parecen ser el factor de la caída de los precios de la glicerina a 0,33 [dólares/kg] o menos. En EE.UU., se producen productos industriales derivados de la glicerina, tales como glicoles de propileno y etileno que se suman ya al superávit de la misma.

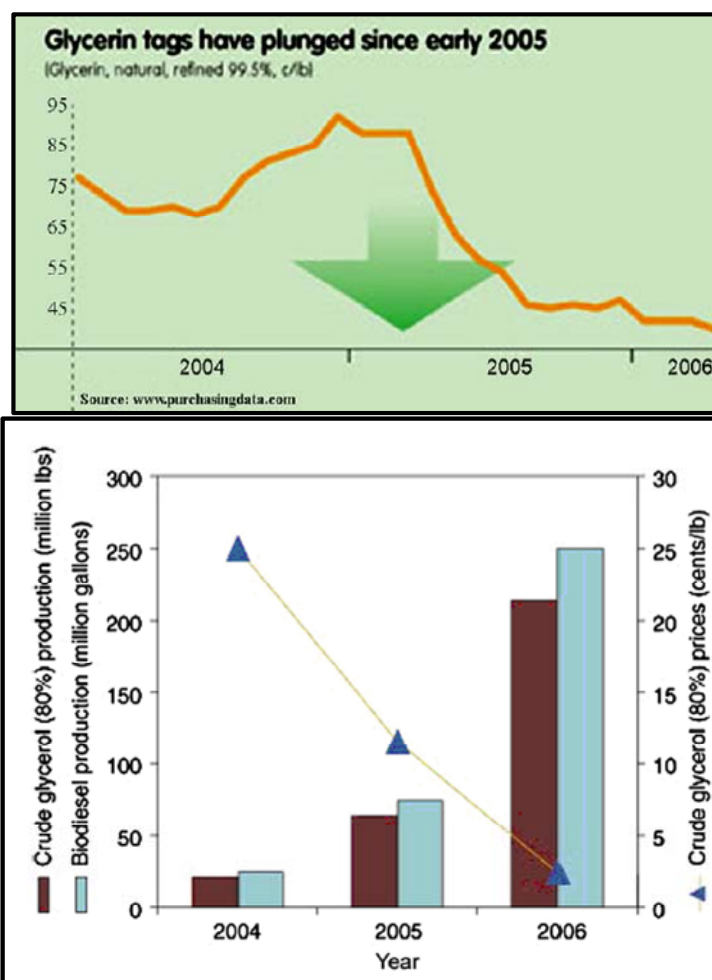


Figura A-III.4 Tendencia de los precios del biodiésel y la glicerina[33]

Este escenario puede provocar una mala imagen de la glicerina como subproducto del biodiésel de cara a la viabilidad y la economía del biocombustible. El aumento de producción en las bio-refinerías, la poca estabilidad de los precios actuales de mercado de glicerina cruda, así como la

eliminación inadecuada de la misma contribuyen a fomentar los esfuerzos continuos de investigación para su revalorización.

Dentro de las posibilidades en las que se están investigando, un estudio innovador es la producción de hidrógeno a partir de glicerina[2], y se siguen distintas rutas para ello (reformado vapor, reformado con fase acuosa, gasificación con agua en condiciones supercríticas,...) con el objetivo de estudiar la rentabilidad y seguridad del proceso a nivel industrial.

Algunos investigadores han preparado derivados, tales como acetatos o carbonatos de glicerina. Estos derivados no sólo pueden reducir las emisiones de combustible diésel, sino que también reducen el punto de congelación y la viscosidad del biodiésel[8]. Del mismo modo, la glicerina también ha sido esterificada con ácido acético o transesterificada con acetato de metilo para obtener mono-, di- y / o triacetina. Estos acetatos tienen grandes aplicaciones industriales. La monoacetina (MAG) y diacetina (DAG) tienen aplicaciones en criogenia y como materia prima para la producción de poliésteres biodegradables. La triacetina (TAG), o triacetato de glicerol, tiene aplicaciones que van desde la cosmética (ya que funciona como un biocida y como disolvente en formulaciones de cosméticos) hasta usos como plastificante, y también como aditivo para el biodiésel[65-68]. La triacetina es, también, un vehículo de uso general para los sabores y fragancias, ya que fue reconocida generalmente como ingrediente seguro de alimentos humanos por *Food and Drug Administration*.

Como se deduce de lo anterior, la aplicación de la glicerina como materia prima para la obtención de triacetina no es nueva. Muchos investigadores han encontrado que el uso de TAG en un combustible hace que mejoren las propiedades en frío y la viscosidad, y también ha sido utilizado como aditivo antidetonante de la gasolina. García y col. con su reciente trabajo también demostró que no sólo mejora la eficacia de viscosidad, sino también cumple con la especificación de EN14214 y ASTM D6751 sobre las normas de punto de inflamación y estabilidad a la oxidación. A pesar de estos estudios, también existen investigadores que confirman lo contrario ya que no han conseguido dichos efectos.

No obstante, existe una patente que afirma que la triacetina, entre otros compuestos, tiene efectos positivos en las propiedades frías del biodiésel[12]. El procedimiento convencional de transesterificación, de acuerdo con la patente, se realiza en presencia de acetato de metilo o de etilo en presencia de un disolvente inerte, un éter (tetrahidrofurano, metiltercbutiléter o éter diisopropílico). La

reacción transcurre a elevada velocidad, en tiempos inferiores a 1 hora y a temperaturas de 25-60°C. La concentración de acetato de glicerina, en las mezclas con los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos, según la patente, puede variar entre aproximadamente 0,1 y 20% en peso, aunque concentraciones de 0,5-1% en peso, son normalmente suficientes para mejorar las propiedades en frío.

Como punto general de todos estos estudios de investigación, la principal desventaja es la baja selectividad de TAG, siendo el más apreciado de los acetatos de glicerina para el uso como aditivo de biocombustibles. Por lo tanto, las actuales investigaciones se centran en la mejora de la selectividad de TAG y, de esa manera, comprobar la viabilidad de esta transformación de manera eficiente para integrarlo en proceso continuo, que es lo adecuado para el procesamiento de grandes cantidades de glicerina.

En general, los estudios realizados se centran en la producción de triacetina determinando modelos cinéticos en los que se parte de glicerina y se hace reaccionar con ácido acético, en algunos casos en un gran exceso de forma que actúe de catalizador[9] y, en otros, se prueban diferentes catalizadores ácidos sólidos[7]. Se suelen realizar en condiciones supercríticas lo que encare en gran medida el proceso. Igualmente, una ruta muy interesante es la de modificar la reacción de transesterificación típica de los aceites para producir biodiésel, de forma que el subproducto no sea glicerina sino triacetina, cambiando el alcohol por acetato de metilo[69]; al igual que los procesos anteriores se lleva a cabo el estudio en condiciones supercríticas con resultados satisfactorios, por lo que se abre una nueva vía en dicha reacción que solucionaría, en parte, el mercado del subproducto en la producción del biodiésel.

## **Anexo IV MATERIALES Y MÉTODOS**

En el presente anexo, se van a definir las distintas materias primas y los reactivos empleados, la descripción de las diversas instalaciones, tanto la de producción de biodiésel como la de obtención de triacetina, así como los métodos seguidos para llevar a cabo las reacciones, determinar las propiedades frías de interés y cuantificar la glicerina y la triacetina en las muestras obtenidas. Para finalizar se detallarán los experimentos realizados, de los cuales se analizarán los resultados en el próximo anexo.

### **IV.1 Materiales**

#### **IV.1.1 Materias primas**

Para los experimentos realizados en este proyecto se han empleado como materia prima para la obtención de biodiésel distintos tipos de aceites vegetales refinados: oliva, semillas, girasol. Para la obtención de acetatos de glicerina se ha empleado como materia prima de partida, glicerina de pureza 99% (PS PANREAC).

#### **IV.1.2 Reactivos**

Para la reacción de transesterificación de los aceites, comúnmente se emplea metanol o etanol como reactivo y un catalizador básico como hidróxido de sodio o de potasio. En la etapa de lavado del biodiésel, aunque industrialmente se empleen múltiples etapas con diferentes agentes (glicerina técnica, agua acidulada, osmotizada,...), a escala de laboratorio se suelen realizar varios lavados con agua acidulada (por ejemplo, con ácido sulfúrico). En este caso, para la producción de biodiésel se emplean:

- ✓ Metanol de pureza > 99,9% (Carlo Erba reagents)
- ✓ Hidróxido de potasio en pellets (ACS-ISO Carlo Erba reagenti)
- ✓ Metóxido sódico al 25 wt.% solución en metanol (Sigma-Aldrich)
- ✓ Ácido sulfúrico de pureza 96%. (PA-ISO PANREAC)

Para la obtención de acetatos de glicerina, se realizaron pruebas iniciales para comparar cómo se desarrollaba la reacción con distintos reactivos, acetato de metilo y acetato de etilo. Para catalizar la reacción se empleó también hidróxido de potasio, ya que es un catalizador comúnmente empleado y con el que se

obtienen buenos resultados. Por lo tanto, para este estudio se emplean como reactivos:

- ✓ Acetato de metilo de pureza 99% (PRS PANREAC)
- ✓ Hidróxido de potasio en pellets (ACS-ISO Carlo Erba reagenti)

Para concluir con los reactivos utilizados, también se han requerido los relacionados con la cuantificación de glicerina y acetatos de glicerina de las muestras analizadas en el cromatógrafo de gases. Para preparar las muestras previa inyección en dicho aparato se requiere:

- ✓ Heptano y/o metanol como disolvente
- ✓ Heptadecanoato de metilo como patrón primario

### IV.1.3 Descripción de instalaciones

#### ▪ Instalación para la producción de biodiésel

Para la producción de biodiésel se utiliza la instalación experimental que se observa en la figura A-IV.1. Este montaje está constituido por:



Figura A-IV.1 Instalación para la producción de biodiésel

- ✓ Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10
- ✓ Manta calefactora para matraz con regulación electrónica P-Selecta "Fibroman-N"
- ✓ Reactor de vidrio de 1000 ml de capacidad
- ✓ Sonda termómetro electrónico P-Selecta Sensoterm II
- ✓ Agitador Heidolph RZR 1
- ✓ Condensador de vidrio
- ✓ Ampolla dispensadora de vidrio de 100 ml de capacidad
- ✓ Cierre de agitación para vacío ANORSA A130-1

La cubierta del reactor tiene diversas aperturas donde se ubican:

- ✓ Agitador metálico

La agitación es fundamental para que conseguir una buena mezcla en el interior del reactor, asemejando éste a un reactor de mezcla perfecta. Además, de esta manera se consigue tener una temperatura homogénea evitando así los posibles puntos calientes y zonas muertas.

- ✓ Condensador

El condensador se refrigera constantemente gracias a un baño isoterma (con agua a 4°C). Consigue mantener la presión interior del reactor (presión atmosférica) al estar abierto a la misma por su extremo superior. Además, se evitan así las posibles fugas de metanol en fase gas que se podrían producir al trabajar a temperaturas muy próximas a su punto de ebullición.

- ✓ Sonda termómetro

Es muy importante mantener la temperatura constante en el interior del reactor, para ello se cuenta con un control de temperatura. Se coloca una sonda en el interior del reactor y se compara dicha medida con la temperatura de trabajo seleccionada (*set-point*). Dicho sistema actúa gracias a las resistencias calefactoras de control todo o nada (encendidas o apagadas).

- ✓ Ampolla dispensadora

El catalizador disuelto en el metanol se añade al aceite contenido en el reactor por medio de una ampolla dispensadora.

### ▪ Instalación para la transesterificación de glicerina

Para la obtención de triacetina, se lleva a cabo la reacción en una instalación experimental que consta de:

- ✓ Matraz redondo de 500 ml
- ✓ Condensador de vidrio
- ✓ Agitador magnético
- ✓ Placa calefactora con agitación
- ✓ Baño isoterma con aceite de silicona

En la figura A-IV.2 se puede observar el montaje durante uno de los experimentos realizados.



*Figura A-IV.2 Instalación para la producción de acetatos de glicerina*

Uno de los objetivos del presente proyecto fue la puesta en marcha de una instalación para llevar a cabo la reacción de glicerina. Tal y como se muestra en la figura, no posee un control de temperatura. Por lo que se han planteado diversas alternativas a lo largo del estudio, como aumentar la profundidad del baño para que proporcione mayor isothermicidad al reactor o emplear la instalación para la producción de biodiésel que cuenta ya con un control de temperatura propio.



### ▪ **Instalación para la medición de las propiedades frías**

El punto de enturbiamiento, el punto de congelación y el punto de obstrucción de filtro en frío son las propiedades frías de estudio en este proyecto. Para determinar las dos primeras propiedades, se dispone de una instalación experimental que se compone de:

- ✓ Tubos de ensayo
- ✓ Anillos de goma y tapones adaptados
- ✓ Termómetros
- ✓ Baño de enfriamiento
- ✓ Camisa de refrigeración
- ✓ Disco

Este equipo está diseñado cumpliendo los estándares que aparecen en las normas relativas a la determinación de las dichas propiedades; satisfaciendo así la norma UNE-EN 23015 para la determinación del punto de enturbiamiento y UNE 51106 para la determinación del punto de congelación.

## **IV.2 Estudios realizados**

### **IV.2.1 Reacciones estudiadas**

En este apartado se van a analizar los métodos seguidos para llevar a cabo las distintas reacciones estudiadas, principalmente la reacción de transesterificación de la glicerina para la obtención de acetatos de glicerina.

### ▪ **Reacción de obtención de biodiésel**

El primer paso es la transesterificación del aceite. Para ello, se pone el reactor a calentar hasta 60°C con 500 g de aceite, teniendo el baño isotermo preparado para cuando comience la reacción. En este momento se cierra el reactor y se aplica agitación constante. Cuando se alcanza la temperatura deseada se añade el alcohol con el catalizador; se emplea 1% de catalizador básico (en peso referido al aceite) y la relación molar aceite:metanol es 1:6. La reacción de transesterificación con catalizador básico en estas condiciones termina en torno a una hora, aunque se suele dejar reaccionar durante 3 horas para asegurar la conversión completa de los aceites.

Transcurrido el tiempo de reacción, se separan las distintas fases por decantación. La fase más pesada, la glicerina, se recupera por la parte inferior del decantador, mientras que el biodiésel se recoge para llevarlo al rotavapor donde se elimina el alcohol que pueda contener.

A continuación, se procede a lavar el biodiésel en un decantador con agua acidulada (con relación en peso de biodiésel:agua, 1:1). La cantidad de ácido sulfúrico que se añade al agua es aproximadamente 1,5 g, consiguiendo así un pH próximo a 2. Se realizan lavados hasta que la fase del agua de lavado salga transparente, de esta manera se habrán eliminado las sustancias más polares, como son los jabones y una cierta cantidad de catalizador que contiene esta fase.

Por último, se seca el biodiésel para eliminar la máxima cantidad de agua posible; primero en el rotavapor, y después añadiendo un desecante como es el sulfato de magnesio. Éste último se añade con una espátula moviendo ligeramente el recipiente que lo contenga hasta el punto en que se forma un conglomerado en el fondo. Finalmente se filtra el biodiésel en un embudo Büchner con papel de filtro y a vacío para que tenga lugar más rápidamente. De esta manera, ya se tiene el biodiésel perfectamente seco y preparado para los posteriores estudios, como es la comprobación del efecto de los aditivos para la mejora de las propiedades frías.

#### ▪ **Reacción de obtención de acetatos de glicerina**

Inicialmente, mediante la placa calefactora se pone a calentar el baño de aceite de silicona, hasta que tenga una temperatura constante de 50°C. Dicha temperatura se mide con un termómetro, por lo que no existe un control de temperatura automático, sino que manualmente hay que regular la placa para conseguir en todo momento que la temperatura se mantenga; este es un motivo por el cual es importante comprobar en qué medida es reproducible la reacción. Cuando se haya alcanzado la temperatura deseada, se pone el reactor con la cantidad de glicerina que se haya fijado. A ésta, se añade la cantidad de acetato de metilo y el catalizador para dicha prueba, introduciendo además un agitador magnético. De una forma rápida, se cierra la boca del reactor encajando el condensador verticalmente.

Tras el tiempo de reacción fijado para dicha prueba, se para la reacción enfriando el exterior del reactor con agua fría y se deja reposar un tiempo determinado. El siguiente paso es llevar el reactor al rotavapor, donde se evapora el metanol en exceso que hay en la mezcla. De esta manera, se obtiene el producto final: una mezcla de glicerina sin reaccionar y acetatos de glicerina o *acetines* (MAG, DAG y

TAG), con los que se realizan las pruebas de aditivo para el biodiésel, además de analizarlos cromatográficamente en un detector de ionización de llama.

#### **IV.2.2 Variables medidas**

Una vez explicados los métodos de reacciones, se va a detallar el procedimiento que se lleva a cabo para la medida de las propiedades frías. El equipo instrumental empleado para medir el punto de enturbiamiento y el punto de congelación es el mismo, aunque el método experimental difiere ligeramente en ambos. La puesta en marcha de este equipo se llevó a cabo como una parte de un proyecto de fin de carrera en el laboratorio del departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente en 2008, verificando que se cumplen los requerimientos de las normas para la determinación de ambas propiedades[70].

Para empezar, se va a detallar la puesta en marcha de este sistema instrumental, que como se ha comentado es idéntico y simultáneo para ambas determinaciones. El equipo de refrigeración con el que cuenta dicha instalación permite alcanzar temperaturas de hasta  $-20^{\circ}\text{C}$ . Además es posible seleccionar la temperatura adecuada para el baño gracias a que el equipo de refrigeración del mismo cuenta con un termopar y un controlador. El líquido empleado como refrigerante es anticongelante típico de automóvil.

A la hora de preparar las muestras, los tubos de ensayo tienen que estar perfectamente lavados y secados en la estufa para evitar interferir en la visualización de la medida. A continuación, se añade la muestra a los tubos hasta la marca que aparece en los mismos y se coloca el anillo de goma por el exterior del tubo para que éste no tenga contacto con la propia cubeta. Se pone el tapón por el cual también se introduce el termómetro. En el caso de la determinación del punto de enturbiamiento, el termómetro debe tocar el fondo del tubo mientras que en el caso de la determinación del punto de congelación se debe quedar a unos milímetros por encima del fondo, según se detalla en la norma UNE 51106. Posteriormente, se introducen los tubos de ensayo en la cubeta, la cual debe de estar completamente seca. Una vez realizadas estas operaciones, comienza el método de medida.

##### **▪ Medida del punto de enturbiamiento**

El punto de enturbiamiento de una muestra es la temperatura a la cual se puede observar una nube de cristales de parafina al fondo de la misma. Por ello, esta

medida se basa en el enfriamiento de dicha muestra a una velocidad determinada examinándola periódicamente.

Las muestras deben estar previamente al ensayo a una temperatura al menos 14°C superior al punto de enturbiamiento previsto, aunque sin superar los 49°C. Al comenzar el ensayo, se enciende el sistema de enfriamiento comenzando así a bajar la temperatura del baño progresivamente. Cada vez que descienda una unidad entera, se retiran los tubos sin mover la muestra observando si existe una nube de parafina en el fondo y se vuelven a colocar rápidamente. Si se ha observado dicha nube, el punto de enturbiamiento de la muestra es un grado más de la temperatura que marca su termómetro en el instante dado. Si no se ha observado, se continúa el proceso.

#### ▪ **Medida del punto de congelación**

Una vez determinado el punto de enturbiamiento, el enfriamiento continúa, observando así la fluidez de la muestra, para determinar el punto de congelación para la misma. Hay que tener especial cuidado en no perturbar la nube de cristales existentes, ya que la medida de dicha propiedad sería errónea. Aunque la norma determina que se observe la muestra cada 3°C de enfriamiento, estas pruebas se realizan analizando las muestras cada vez que disminuya 1°C con el fin de precisar más el resultado. El mecanismo a seguir es similar al anteriormente explicado. Cada vez que la temperatura disminuya 1°C, se toma el tubo de ensayo y se comprueba si hay movimiento en la muestra de la forma más rápida posible. Si la muestra no fluye en el recipiente, la norma determina que se debe sujetar el tubo de ensayo en posición horizontal durante 5 segundos cuidadosamente y si no se observa movimiento alguno, el punto de congelación de la muestra es un grado más de la temperatura que marca el termómetro de dicha muestra en ese mismo momento. Si por el contrario aún hay algún movimiento, se vuelve a colocar inmediatamente el tubo en la camisa de enfriamiento y continúa el ensayo.

#### ▪ **Medida del punto de obstrucción de filtro en frío**

El equipo empleado por Bioarag para determinar el punto de obstrucción de filtro en frío es un aparato automático ISL (modelo V181/230), que cumple con las especificaciones requeridas que aparecen en la norma UNE-EN 116. El principio en el que se basa es enfriar la muestra y aspirarla a vacío con una pipeta a través de un filtro normalizado de malla metálica. En el momento en que la cantidad de

cristales formados provocan que el tiempo para llenar la pipeta sea superior a 60 s, se anota como valor de POFF la temperatura del último filtrado.

### IV.2.3 Métodos de análisis

El cromatógrafo empleado cuenta con las siguientes características:

- ✓ Cromatógrafo Agilent 6890 plus
- ✓ Detector de ionización de llama (*Flame Ionization Detector*, FID)
- ✓ Columna capilar Agilent DB-225MS
  - 30 m longitud
  - 250 $\mu$ m diámetro interno
  - 0,25 $\mu$ m espesor
- ✓ Modo de inyección: *Split* (división de la muestra inyectada) con jeringa de 10 $\mu$ l.

#### ▪ FID

Para analizar las muestras, se toman en la balanza de precisión 0,05 g de muestra en un vial con tapón de rosca (de 10 ml) y se añaden 5 ml de metanol. Se cierra el vial y se agita de manera que la muestra quede bien diluida por el metanol. Es muy importante que todos los viales estén bien identificados para evitar errores en los análisis.

El FID cuenta con un software donde se tienen los distintos métodos, pudiendo variar las condiciones de los mismos (el tiempo de elución, las rampas de temperatura aplicadas, la temperatura que alcanza el inyector, etc.). Para realizar los análisis, previamente al análisis cromatográfico se tiene que cargar el método de trabajo para que el inyector alcance la temperatura óptima.

Una vez esté listo, se limpia la jeringa con metanol, eliminando los posibles restos del último análisis cromatográfico realizado. Después se toma el vial con la muestra a analizar y se homogeneiza perfectamente la jeringa con dicha muestra. Una vez esté bien homogeneizada, se toma 1 $\mu$ l de muestra cuidadosamente, de forma que no se forme ninguna burbuja de aire que pueda alterar los resultados. Se introduce la aguja en el inyector y automáticamente se baja el émbolo,

pulsando a continuación se pulsa el botón *Star* del cromatógrafo para comenzar a analizar la muestra. Este método empleado tiene una duración de 40,53 minutos.

Tras finalizar, se tiene el cromatograma donde se observan los picos correspondientes a los compuestos que contiene dicha muestra.

Así, al terminar un análisis cromatográfico se identifican los distintos compuestos, por orden de aparición: glicerina, monoacetina, triacetina y diacetina. A partir de la integración de las áreas de los picos, se puede cuantificar la conversión de la glicerina. Para realizar una cuantificación exacta de los componentes se realiza un procedimiento de análisis de glicerina, triacetina y diacetina comercial.

#### ▪ Calibración de glicerina y mono- y diacetina

Para obtener la recta de calibración se realizan cuatro medidas de calibrado, por lo que se preparan cuatro muestras distintas.

La composición de las mezclas se varía según los rangos en los que se estima que se van a obtener en las mezclas de los acetatos por reacción. Con los análisis cromatográficos de las pruebas iniciales, la mono- y diacetina son los compuestos mayoritarios de la mezcla por lo que la cantidad de ambos en las muestras patrón será relativamente alta. Por el contrario, al obtenerse porcentajes bajos de triacetina en las pruebas, la recta de calibrado para la triacetina se estudia para dichos rangos. Una vez preparadas las muestras, se analizan cromatográficamente para obtener el área de los picos para cada uno de los compuestos. El método seguido para el acondicionamiento de dichas muestras para realizar el análisis por cromatografía se ha explicado en el sub-apartado anterior.

Los resultados obtenidos de dichas áreas con respecto a la composición de la mezcla para el calibrado se muestran en la tabla A-IV.1.

Tabla A-IV.1 Datos obtenidos de las mezclas de calibración

| % composición de muestras experimentales |                    |                        | % áreas de los picos, según el FID |                    |                        |
|--|--------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Glicerina <sub>exp</sub>                 | TAG <sub>exp</sub> | MAG+DAG <sub>exp</sub> | Glicerina <sub>FID</sub>           | TAG <sub>FID</sub> | MAG+DAG <sub>FID</sub> |
| 39,208                                   | 1,188              | 59,604                 | 34,324                             | 19,254             | 46,422                 |
| 29,086                                   | 2,335              | 68,580                 | 25,485                             | 23,528             | 50,987                 |
| 17,180                                   | 3,078              | 79,742                 | 12,748                             | 27,885             | 59,366                 |
| 6,733                                    | 4,059              | 89,208                 | 5,354                              | 31,116             | 63,530                 |

Se representan las diferentes rectas de calibrado para cada compuesto (glicerina, triacetina y diacetina junto con monoacetina) con los datos recogidos en la tabla

A-IV.1. Las gráficas que se muestran a continuación (figura A-IV.3, A-IV.4) son las referidas a las distintas calibraciones, excepto la calibración de la glicerina que se encuentra en la memoria en el capítulo de materiales y métodos. En ellas se observa la relación existente entre el porcentaje de cada compuesto detectado por el FID (% área de pico) y el porcentaje experimental de los mismos (% en peso) en cada muestra patrón.

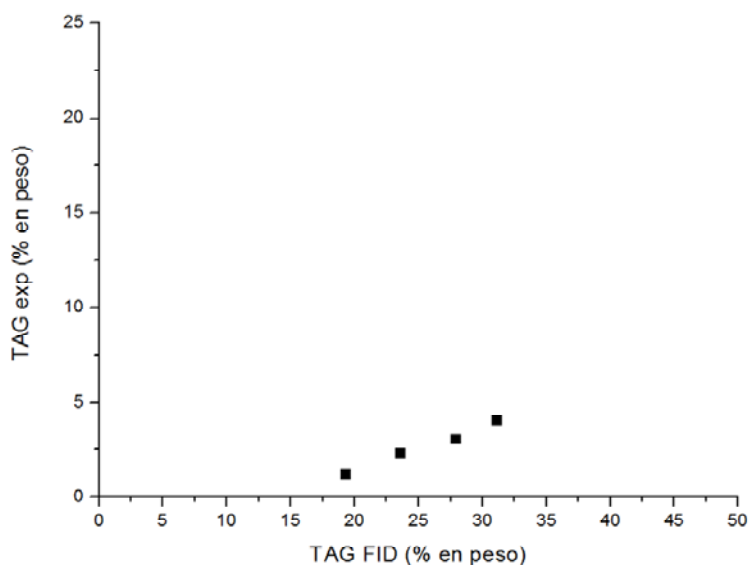


Figura A-IV.3 Recta de calibración de triacetina

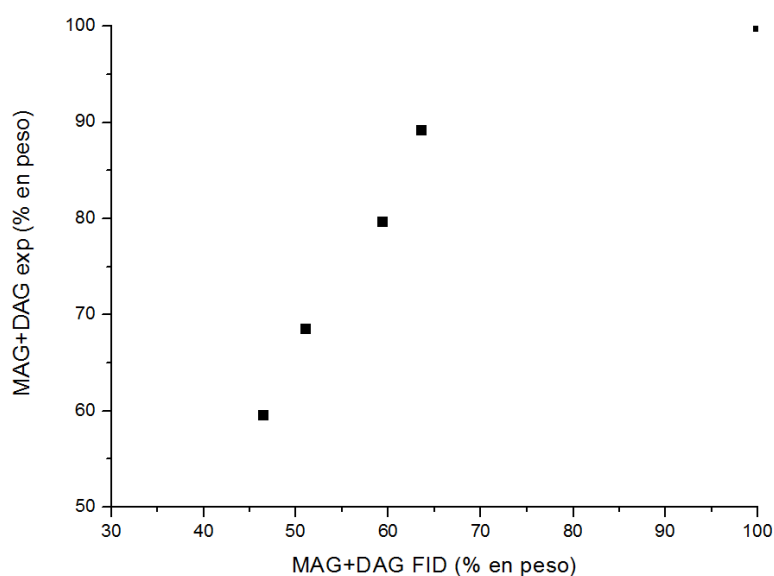


Figura A-IV.4 Recta de calibración de mono- y diacetina

A diferencia de la glicerina, para la mono- y diacetina no se aprecia un comportamiento lineal en todo el rango de estudio. En muestras de composición

experimental entre 60 y 90% en peso aproximadamente se observa linealidad con el área obtenida en el FID. Sin embargo, fuera de ese rango no se puede determinar con precisión la respuesta que resultará en el cromatógrafo.

El comportamiento de la triacetina en el FID es muy diferente respecto a los demás compuestos. Cantidades muy bajas de triacetina en las muestras patrón, provocan una respuesta en el FID de áreas de pico muy elevadas en comparación. Este hecho se debe a que la triacetina al salir de la columna se quema generando mayor cantidad de electrones y especies cargadas que alteran la señal de conductividad eléctrica en mayor proporción que el resto de compuestos.



## Anexo V EXPERIMENTOS

Con el fin de alcanzar los objetivos marcados en el presente proyecto, se llevan a cabo los siguientes experimentos que se detallan a continuación.

Se han realizado varios experimentos para la producción de biodiésel (tabla A-V.1), para conocer cómo se lleva a cabo la reacción de transesterificación de los aceites, y además de esta manera, se genera materia prima para las distintas líneas de investigación: biodiésel, para las pruebas con aditivos, y glicerina cruda, para probar la reacción de transesterificación con acetato de metilo.

Tabla A-V.1 Experimentos para la producción de biodiésel

| RML  | TIPO DE ACEITE       | REACTIVO             | CATALIZADOR        |
|------|----------------------|----------------------|--------------------|
| RML1 | Oliva                | MeOH (rel.molar 6:1) | NaOH (1% en peso)  |
| RML2 | Refinado de semillas | MeOH (rel.molar 6:1) | NaOMe (1% en peso) |
| RML3 | Refinado de girasol  | MeOH (rel.molar 6:1) | KOH (1% en peso)   |
| RML4 | Oliva                | MeOH (rel.molar 6:1) | KOH (1% en peso)   |
| RML5 | Refinado de girasol  | MeOH (rel.molar 6:1) | KOH (1% en peso)   |

Previamente al estudio para la producción de acetatos de glicerina (TAG, DAG, MAG) a partir de glicerina se han realizado varios experimentos en diferentes condiciones de operación (tabla A-V.2). De esta manera, se obtuvieron conocimientos básicos de dicha reacción.

Tabla A-V.2 Pruebas de transesterificación de glicerina

| RGL  | PRODUCTO   | REACTIVO                   | CATALIZADOR | TEMPERATURA |
|------|--|----------------------------|-------------|-------------|
| RGL1 | Glicerina  | Ac.Me (rel.molar 7,25 : 1) | KOH (0,5%)  | 60 °C       |
| RGL2 | Glicerina  | Ac.Me (rel.molar 7,25 : 1) | KOH (0,5%)  | 60 °C       |
|      | r2 : RGL2 + Ac.Me (rel.molar 3,5 : 1) + KOH (0,5%) |                            |             | 60 °C       |
| RGL3 | Glicerina  | Ac.Me (rel.molar 29 : 1)   | KOH (0,5%)  | 50 °C       |
| RGL4 | Glicerina  | Ac.Et (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (0,5%)  | 70 °C       |
|      | RGL4-1 / RGL4-2 / RGL4-3 / RGL4-4                  |                            |             | 70 °C       |
| RGL5 | Glicerina  | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (0,5%)  | 50 °C       |
|      | RGL5-1 / RGL5-2 / RGL5-3                           |                            |             | 50 °C       |
| RGL6 | Glicerina usada                                    | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | Nada        | 50 °C       |

Una vez realizadas las pruebas de la tabla A-V.2, se plantea un estudio de la reacción para encontrar el área inicial de optimización de la misma. El objetivo de este estudio es determinar la repetibilidad de la reacción y la influencia de las variables consideradas. Las condiciones estándar que se han considerado en este estudio son:

- ✓ Relación molar glicerina:acetato 1:10
- ✓ 1% en peso de catalizador
- ✓ Temperatura = 50°C
- ✓ Tiempo de reacción = 6 h

En base a los resultados que se obtienen de estas pruebas, que se muestran en la tabla A-V.3, existe actualmente una línea de investigación en la que se realiza el diseño de experimentos para la optimización de la obtención de MAG, DAG y TAG.

Tabla A-V.3 Pruebas realizadas para el estudio preliminar de la reacción de glicerina

| ESTUDIO PRELIMINAR | PRODUCTO        | REACTIVO                   | CATALIZADOR      | TEMPERATURA | TIEMPO | OBSERVACIONES                          |
|--------------------|-----------------|----------------------------|------------------|-------------|--------|--|
| P1                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    |  |
| P2                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    |  |
| P3                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    |  |
| P4                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 65 °C       | 6 h    |  |
| P5                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 58 °C       | 6 h    |  |
| P6                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 45 °C       | 6 h    |  |
| P7                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 55 °C       | 6 h    |  |
| P8                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    |  |
| P9                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    |  |
| P10                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    |  |
| P11                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    |  |
| P12                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | Reactor de biodiésel, con control de T |
| P13                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 4 h    | Evolución en el tiempo (12 puntos)     |
| P14                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | Reactor de biodiésel, con control de T |
| P15                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 4 h    | Evolución en el tiempo (6 puntos)      |
| P16                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    |  |
| P17                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    |  |
| P18                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    |  |
| P19                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    |  |
| P20                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 6:1)      | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    |  |
| P21                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 9:1)      | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    |  |
| P22                | Glicerina cruda | Ac.Me (rel.molar 12:1)     | Nada             | 50 °C       | 6 h    | Proviene de aceite de colza            |
| P23                | Glicerina cruda | Ac.Me (rel.molar 6:1)      | Nada             | 50 °C       | 6 h    | Proviene de aceite de colza            |

De las pruebas iniciales llevadas a cabo de anteriores proyectos, se tienen indicios de que el resultado de la reacción de glicerina con acetato de metilo puede actuar como agente dopante del biodiésel. Por lo tanto, se plantea realizar pruebas dopando varios tipos de biodiésel (girasol, oliva y colza) con distintas cantidades de mezcla de acetinos (MAG, DAG y TAG). Se preparan muestras de biodiésel sin aditivo y con distintos porcentajes, 1%, 3,5% y 5%, siendo el porcentaje intermedio el límite para su comercialización.

Para comprobar la influencia en las propiedades frías se determina el punto de enturbiamiento, el punto de congelación y el punto de obstrucción de filtro en frío. Además de comparar los resultados con biodiésel sin aditivo, también se realizan las pruebas dopando con DAG y TAG comercial. El planteamiento de dichas pruebas se presenta en la tabla A-V.4.

*Tabla A-V.4 Planteamiento de las pruebas para comprobar la influencia de las propiedades frías*

| <b>Origen del biodiésel</b> | <b>Tipo de aditivo</b> | <b>% aditivo</b> | <b>Prop. frías</b> |
|-----------------------------|------------------------|------------------|--------------------|
| Aceite de oliva             | DAG comercial          | 1                | CP                 |
| Aceite de girasol           | TAG comercial          | 3,5              | PP                 |
| Aceite de colza             | MAG+DAG+TAG            | 5                | POFF               |

## **Anexo VI RESULTADOS**

Los resultados que se van a presentar corresponden a:

- ✓ La puesta en marcha del sistema de análisis y calibración del mismo. A partir del método de calibración es posible analizar la distribución de los compuestos y determinar las muestras cuantitativamente.
- ✓ Determinación de una zona adecuada de trabajo. Tras el estudio preliminar de la reacción se determinó la zona de estudio para poder realizar en futuros estudios un diseño de experimentos de la misma.
- ✓ Estudio de la evolución de determinadas variables. Al conocer la evolución de la reacción con la temperatura, el tiempo y la relación molar, se calcula una zona óptima de estudio teniendo en cuenta el rendimiento y la conversión de la glicerina.
- ✓ Estudio del efecto de los acetatos de glicerina sobre las propiedades frías del biodiesel. Finalmente, se discutirán los efectos que los acetatos de glicerina, triacetina y diacetina comercial tienen como aditivos de distintos tipos de biodiésel. Estos efectos se evalúan respecto a la posible mejora de las propiedades frías del biocombustible.

### **VI.1 Pruebas iniciales para la obtención de acetatos de glicerina (RGLX)**

La reacción de glicerina para la obtención de acetatos de glicerina está comenzando a ser estudiada, para la transformación de este subproducto de la producción de biodiesel, en un compuesto con un mayor valor añadido. Al tener escasas referencias en cuanto a la evolución de la reacción y sus componentes, se realizan unas pruebas iniciales que se muestran en la tabla A-V.5 que pertenece al anexo V.

A continuación, se analizan los resultados obtenidos de cada reacción tras la primera etapa de estudio inicial de la misma.

#### **✓ RGL-1**

Para llevar a cabo esta primera reacción, se decidió probar unas condiciones suaves de reacción. La temperatura elegida (60<sup>0</sup>C) es ligeramente superior a la

temperatura de ebullición del acetato de metilo (57<sup>0</sup>C). En dichas condiciones suaves, la relación molar de acetato de metilo respecto de glicerina es baja (6:1). El catalizador, KOH, se disolvió con la mínima cantidad de metanol necesaria. Tras un periodo de tiempo de más de 12 horas, la reacción aún no había tenido lugar. Por este motivo, se decide añadir otro catalizador, tetrahidrofurano (THF) para observar si ese era el problema. Al cabo de tiempo seguía sin reaccionar y se añadió cierta cantidad de KOH, pero esta vez sin disolver. La reacción se produjo rápidamente cambiando de color blanco turbio a transparente. La reacción RGL-1 se dejó reaccionar a tiempo infinito, obteniéndose en el reactor dos fases inmiscibles.

En dichas fases, los componentes se distribuyen en polares y menos polares. Para comprobar si existen los productos esperados, se extrajo la fase polar y se analizó cromatográficamente. Los resultados de dicho análisis indican la presencia de los componentes productos de la reacción. Mediante este experimento se comprobó que la reacción funcionaba en estas condiciones y se continuó con las pruebas iniciales.

#### ✓ **RGL-2**

Las condiciones de reacción y las cantidades empleadas de la reacción RGL-2 son idénticas a RGL-1. Se obtuvieron dos fases de nuevo y se analizó la fase polar cromatográficamente. Con el fin de conseguir un mayor desplazamiento de la reacción, se volvió a poner dicha fase a reaccionar con la cantidad de acetato de metilo correspondiente para conservar la relación molar. Tras finalizar la reacción, se llevó a cabo un análisis cromatográfico de la fase polar observándose que ha reaccionado mayor cantidad de glicerina, pero aún así dicha cantidad detectada en el análisis cromatográfico es todavía alta, por lo que hay que conseguir un mayor desplazamiento del equilibrio de la reacción. Igualmente, la reacción está más desplazada para la formación de mono- y diacetina que para triacetina. Además la formación de dos fases indica que las condiciones de la reacción inicial aun no son lo suficientemente adecuadas.

Un punto importante para dicho estudio es conocer el comportamiento de estos acetatos de glicerina en el biodiésel ya que se propone el uso de éstos como aditivos para el biocombustible. Por este motivo, se realizó una prueba de extracción de RGL2 con biodiésel de oliva. Por medio del análisis cromatográfico se adquirieron resultados acerca de la distribución de la glicerina y los acetatos de glicerina en las distintas fases obtenidas.

El lavado con biodiésel indica un reparto de los componentes de la reacción interesante. Todos los componentes excepto la triacetina (TAG) se reparten entre ambas fases. La TAG se queda preferentemente en la fase que contiene el biodiésel indicando menor polaridad comparada con la de diacetina (DAG), monoacetina (MAG) y glicerina. Se detectan trazas de los ésteres más polares en la fase polar glicerínica.

### ✓ **RGL-3**

La reacción RGL-3 se llevó a cabo con una gran relación molar de glicerina:acetato de metilo (1:24) y se dejó reaccionar durante 3 días (se puede considerar como tiempo infinito). De este modo, aunque la conversión parece ser menor, las condiciones son suficientemente buenas para que se produzca en mayor cantidad los productos de reacción y sólo exista una fase al final. El producto final tiene una fase solamente, y además, el aspecto es muy diferente. Tiene un color amarillento y viscoso, muy dispar al transparente que se apreciaba en las reacciones anteriores.

El lavado con biodiésel aporta los mismos resultados que en el experimento realizado con la RGL-2. La diferencia es que al no tratarse de un biodiésel de aceite de oliva sino de aceite semillas se observa mayor presencia de ácidos insaturados en la fase glicerínica, fácilmente explicable por su abundancia en el biodiésel y su relativa mayor polaridad. En la fase del biodiésel aparece una pequeña cantidad de glicerina indicando que posiblemente los componentes acetines aumenten la solubilidad de la glicerina en el biodiésel. Interesa conocer hasta donde se puede llegar en la distribución de los componentes, por esa razón se realizaron los lavados o extracciones. Mediante este proceso se consigue separar compuestos ya que se distribuyen los componentes en función de su polaridad.

En base a los resultados obtenidos de RGL-1 y RGL-2 realizadas condiciones suaves y las conclusiones de RGL-3 con una elevada relación molar, se dedujo que la reacción podría mejorar con relaciones molares intermedias y con mayores cantidades de catalizador.

### ✓ **RGL-4**

El acetato de etilo es más común y la posible producción de etanol a partir de glicerina también sería una técnica provechosa. El aumento de la relación molar se debe a los razonamientos comentados anteriormente. La cantidad de catalizador se mantiene constante ya que realizar excesivos cambios en las pruebas iniciales

puede llevar a deducciones erróneas. La temperatura de reacción se debe modificar ya que se suele trabajar con temperaturas próximas a la temperatura de ebullición ( $t_{eb,Ac.Et}=77^{\circ}C$ ). En consecuencia, la temperatura de trabajo con acetato de etilo es de  $70^{\circ}C$ . Tras analizar los resultados obtenidos se determina que dicha reacción transcurre más despacio y la conversión de glicerina es menor.

En las primeras reacciones sólo se obtiene MAG lo cual es muy interesante ya que puede ser una forma de aislar este componente si se pudiera separar de la glicerina por destilación. En cualquier caso podría servir para mejorar el método de cuantificación al tener una mezcla de MAG y glicerina. Después de cuatro reacciones sucesivas se observa una conversión de la glicerina muy baja pero con una distribución de componentes interesante ya que la selectividad hacia TAG es considerable. De todas formas no podemos decir que sea mayor que en el caso del acetato de metilo ya que la elevada relación molar consigue desplazar fuertemente el equilibrio de la reacción hacia los productos.

#### ✓ RGL-5

Se descarta la idea de llevar a cabo la reacción con acetato de etilo puesto que no se observa mejora en los resultados. Esta siguiente reacción tiene lugar en condiciones de relación molar intermedias (10:1) y a una temperatura menor que en los casos anteriores ( $50^{\circ}C$ ) y por debajo del punto de ebullición del acetato de metilo. Se realizan tres reacciones consecutivas, analizando cromatográficamente la muestra tras cada una de ellas. Se observó la aparición de una única fase después de cada reacción, obteniéndose los mejores resultados en cuanto a conversión de glicerina pura.

#### ✓ RGL-6

Previo al estudio preliminar de la reacción, se realiza una última prueba inicial con glicerina procedente de la producción de biodiésel. Los resultados obtenidos de dicha reacción son muy positivos en cuanto a conversión de la glicerina. Asimismo se comprueba que la reacción funciona con glicerina de proceso, haciendo que dicho estudio adquiera mayor motivación.

## VI.2 Método analítico

Una parte importante del presente proyecto es la cuantificación de la composición de la mezcla de glicerina y acetatos de glicerina, obtenidos tras la reacción de glicerina con acetato de metilo. Para ello, se lleva a cabo la puesta en marcha de un



método analítico. Finalmente, se comprueba que dicho método funciona e incluso, se cerciora su repetibilidad.

### VI.2.1 Puesta en marcha del método

Se realiza un método de calibrado que sea capaz de cuantificar la cantidad de glicerina en la muestra a partir de los resultados del análisis cromatográfico por medio de un ajuste lineal.

La figura A-VI.1 muestra la señal obtenida para la glicerina en un análisis cromatográfico realizado. Se puede observar la forma gaussiana del pico y la falta de presencia de hombros, indicadores de que la separación con este método es buena.

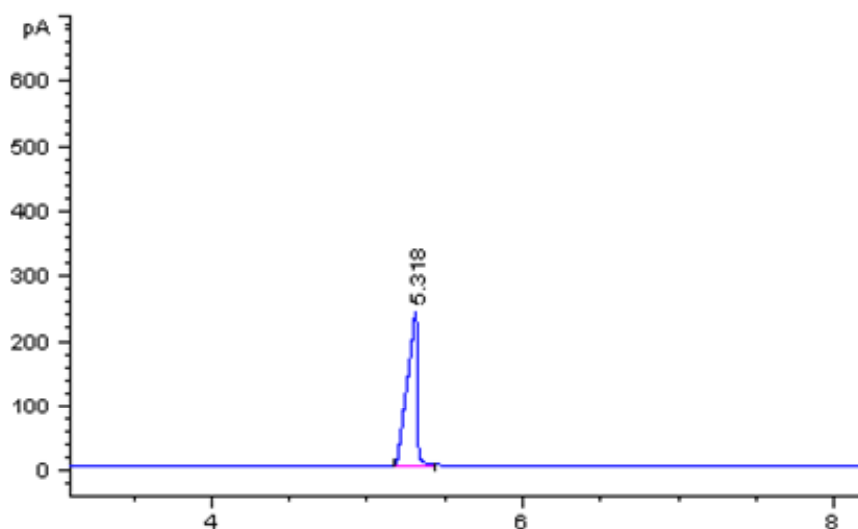


Figura A-VI.1 Identificación del pico de la glicerina en un cromatograma

Cuanta más altura se tiene en la misma área, es decir, cuanto más estrecho es el pico, menor es el límite de detección conseguido, lo que proporciona una alta eficiencia al método empleado en el cromatógrafo. En los análisis realizados de las mezclas de acetatos, se observan fácilmente los distintos compuestos.

En el caso de los acetatos de glicerina, se trata de forma similar ya que se tienen indicios de la posibilidad de degradación de los mismos a la entrada del inyector del FID. Por consiguiente, se consigue cuantificar por medio del método de calibración la cantidad de dichos componentes.

## VI.2.2 Comprobación del método analítico

Para la comprobación del mismo, se prepara una muestra de composición conocida de glicerina pura, triacetina y diacetina comercial. La muestra contiene porcentajes de los distintos componentes en los determinados rangos de estudio. Una vez preparada la muestra se realiza un análisis cromatográfico de la misma. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla A-VI.1 que se muestra a continuación.

Tabla A-VI.1 Datos de la mezcla para la comprobación del método de calibración

| % composición de muestras experimentales |                    |                        | % áreas de los picos, según el FID |                    |                        |
|--|--------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Glicerina <sub>exp</sub>                 | TAG <sub>exp</sub> | MAG+DAG <sub>exp</sub> | Glicerina <sub>FID</sub>           | TAG <sub>FID</sub> | MAG+DAG <sub>FID</sub> |
| 25,063                                   | 2,49               | 72,447                 | 20,126                             | 26,215             | 53,659                 |

Las figuras que se muestran a continuación (figura A-VI.2, A-VI.3) son las referidas a la calibración de la diacetina junto con monoacetina y la triacetina, respectivamente. La recta de calibrado de la glicerina se muestra en la memoria en el capítulo de resultados.

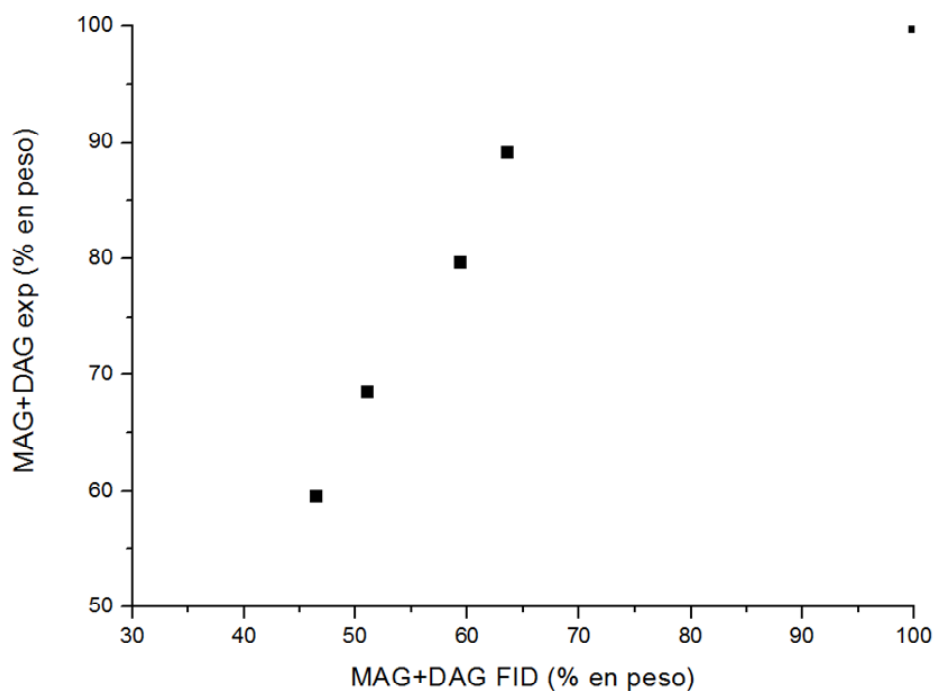


Figura A-VI.2 Comprobación de la recta de calibración de diacetina y monoacetina

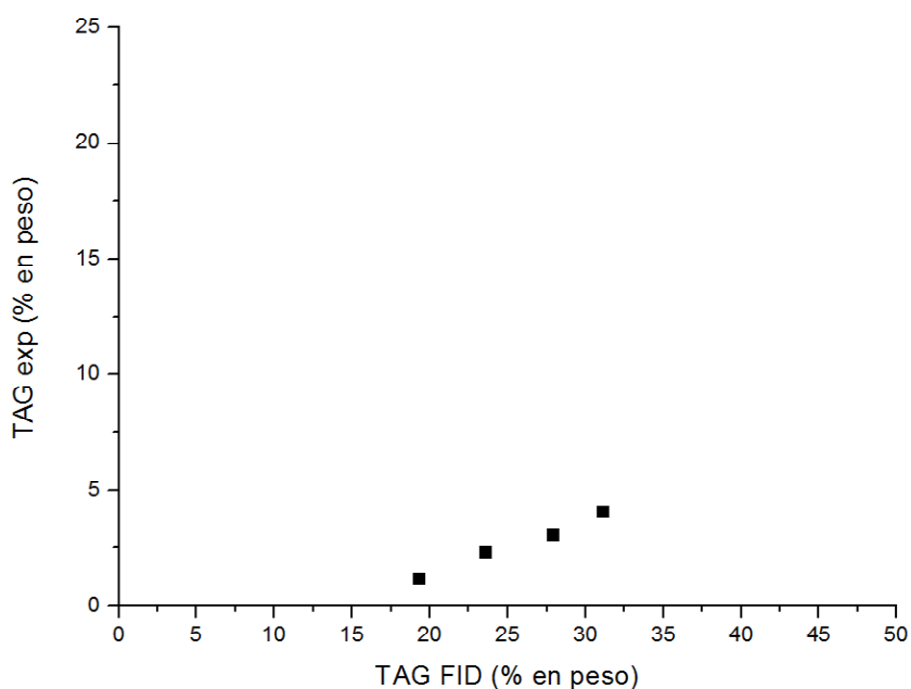


Figura A-VI.3 Comprobación de la recta de calibración de triacetina

Como se puede observar en dichas gráficas, la muestra realizada para la comprobación se ajusta en gran medida con la recta de calibrado en ambos casos. De esta manera, se obtiene como resultado que el método funciona para la determinación de muestras del rango de composición estudiado. Por consiguiente, es posible cuantificar los compuestos de una muestra determinada, siendo muy útil para el estudio preliminar de la reacción.

### VI.3 Estudio preliminar de la reacción

Para la reacción de glicerina, se plantea realizar un estudio preliminar de dicha reacción, ya que el número de referencias bibliográficas es escaso y las condiciones de reacción no han sido adecuadamente establecidas. El estudio preliminar se lleva a cabo mediante una técnica de una variable cada vez, con el fin de conocer la influencia de cada una de ellas en la reacción de glicerina. De esta manera se pretende acotar el campo de estudio encontrando las condiciones de reacción más óptimas para maximizar la conversión de la glicerina. Una vez se conozca el comportamiento de dicha reacción para los distintos factores, se llevará a cabo en otros estudios la optimización al máximo de los resultados.

Tabla A-VI.2 Pruebas realizadas en el estudio preliminar de la reacción de glicerina

| ESTUDIO PRELIMINAR | PRODUCTO        | REACTIVO                   | CATALIZADOR      | TEMPERATURA | TIEMPO | CONVERSIÓN GLICERINA | OBSERVACIONES                          |
|--------------------|-----------------|----------------------------|------------------|-------------|--------|----------------------|--|
| P1                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    | 0,8732               |  |
| P2                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    | 0,8292               |  |
| P3                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    | 0,8802               |  |
| P4                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 65 °C       | 6 h    | 0,4464               |  |
| P5                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 58 °C       | 6 h    | 0,4906               |  |
| P6                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 45 °C       | 6 h    | 0,7702               |  |
| P7                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 55 °C       | 6 h    | 0,6707               |  |
| P8                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | 0,2688               |  |
| P9                 | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    | 0,4578               |  |
| P10                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | 0,5254               |  |
| P11                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    | 0,5691               |  |
| P12                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | 0,5762               | Reactor de biodiésel, con control de T |
| P13                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 4 h    | 0,5993               | Evolución en el tiempo (12 puntos)     |
| P14                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | 0,5689               | Reactor de biodiésel, con control de T |
| P15                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 4 h    | 0,8425               | Evolución en el tiempo (6 puntos)      |
| P16                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    | 0,7364               |  |
| P17                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 1 h    | 0,8699               |  |
| P18                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | 0,7613               |  |
| P19                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 14,5 : 1) | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 3 h    | 0,7148               |  |
| P20                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 6:1)      | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    | 0,4541               |  |
| P21                | Glicerina       | Ac.Me (rel.molar 9:1)      | KOH (1% en peso) | 50 °C       | 6 h    | 0,5320               |  |
| P22                | Glicerina cruda | Ac.Me (rel.molar 12:1)     | Nada             | 50 °C       | 6 h    | 0,6929               | Proviene de aceite de colza            |
| P23                | Glicerina cruda | Ac.Me (rel.molar 6:1)      | Nada             | 50 °C       | 6 h    | 0,5536               | Proviene de aceite de colza            |

### **VI.3.1 Estudio de la repetibilidad de la reacción**

Se realizan tres pruebas en condiciones estándar (P1, P2 y P3). Teniendo en cuenta la conversión de glicerina obtenida en cada caso, se calcula la desviación estándar absoluta y la varianza de los resultados. Estos parámetros juntos con la media aritmética para la conversión se muestran en la memoria en el capítulo de resultados. Tanto la desviación estándar como la varianza indican la precisión siendo más favorable cuanto menor sea su valor.

Para comprobar el grado de repetibilidad en otras condiciones, se realizan varias pruebas en condiciones estándar pero con distinto tiempo de reacción. En las pruebas P18 y P19 se han llevado a cabo la reacción durante tres horas, mientras que en P16 y P17 el tiempo total de reacción fue de una hora.

La reproducibilidad obtenida podría mejorar si en la instalación experimental se incorporara un sistema de control de temperatura automático. En base a esta idea, se realizaron dos pruebas (P12 y P14) empleando la instalación experimental para la obtención de biodiésel que consta de control de temperatura. Uno de los problemas que se plantearon fue la necesidad de aumentar considerablemente las cantidades debido a la falta de homogeneidad en el reactor.

Por ello, se ha considerado más importante tener agitación adecuada en el medio de reacción que un buen control de temperatura ya que los resultados tienen un grado de reproducibilidad favorable.

### **VI.3.2 Estudio de la evolución con el tiempo**

Para determinar la evolución de la reacción con el tiempo se va a analizar la conversión de la glicerina en distintas pruebas realizadas a diferentes tiempos de reacción. De todas las pruebas realizadas para este estudio se han descartado determinados resultados debido a problemas sufridos en el cromatógrafo. Por este motivo, se impedía cuantificar correctamente las áreas de los distintos compuestos.

Con el fin de determinar la evolución del tiempo representamos los resultados de conversión obtenidos en la figura A-VI.4 para los distintos tiempos de reacción. Estos resultados se muestran en la tabla A-VI.3.

Tabla A-VI.3 Resultados del estudio del tiempo

| Reacciones | X gly  | Tiempo |
|------------|--------|--------|
| P1, P2, P3 | 0,8608 | 6 h    |
| P18, P19   | 0,7381 | 3 h    |
| P16, P17   | 0,8032 | 1 h    |

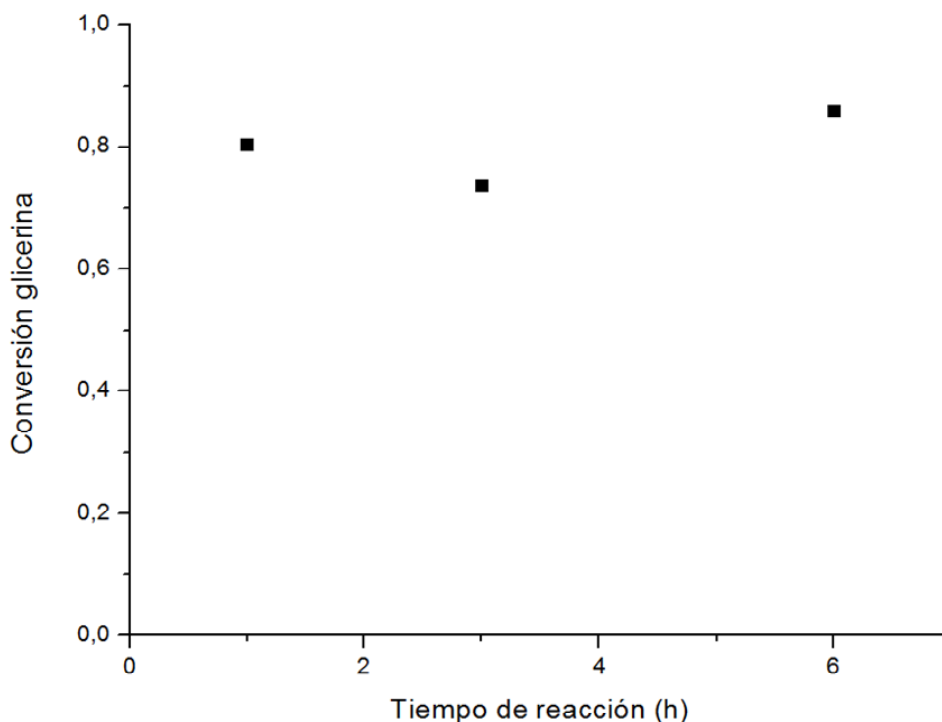


Figura A-VI.4 Evolución de la reacción con el tiempo

Según este estudio basado en la conversión de la glicerina, al transcurrir tres horas de reacción se obtiene una conversión de la misma ligeramente inferior que para una hora de reacción. Estos resultados son indicativos de que la reacción se ha desplazado hacia los reactivos en algún momento dado por el principio de *Le Chatelier*. Debido a que dicha reacción se lleva a cabo en tres etapas reversibles sucesivas, puede ocurrir que al obtener cierta cantidad de monoacetina y metanol, se produzca simultáneamente la etapa de formación de diacetina y el desplazamiento de la primera etapa hacia la formación de los reactivos.

Con el objetivo de conocer el transcurso de la reacción en el tiempo, se realiza las pruebas P13 y P15. Las condiciones de reacción de ambas vienen especificadas en la tabla A-IV.3. La prueba P15 se ha descartado por problemas en el cromatógrafo, por el mismo motivo que se ha explicado anteriormente. Los resultados de dicha prueba se muestran en la memoria del presente proyecto en el capítulo de resultados.

### VI.3.3 Estudio de la evolución con la temperatura

La temperatura tendrá el efecto esperado en la reacción según la teoría, aumentando la conversión para unas mismas condiciones ya que aumenta la velocidad de reacción. Por ello, se desea comprobar dicho efecto para eliminar esta variable del diseño de experimentos posterior, que se está llevando a cabo actualmente en otro proyecto.

No obstante, hay que tener en cuenta que el punto de ebullición del acetato de metilo es 57°C. Si tiene lugar la reacción a temperaturas cercanas o superiores a dicha temperatura, se evaporará cierta cantidad de acetato de metilo. Cuanto más supere a su temperatura de ebullición, mayor será la cantidad que se evapore. Con el fin de no perder acetato de metilo en la reacción, la instalación experimental consta de un condensador. Pero en situaciones de reflujo constante de acetato de metilo, el contacto en el seno de la reacción con la glicerina no es tan adecuado como a temperaturas inferiores a la temperatura de ebullición. Por este motivo, se prevé que a partir de temperaturas próximas a 57°C la conversión de la glicerina vaya en descenso.

Para determinar la zona de máxima conversión en función de la temperatura de reacción, se realizan cuatro pruebas en condiciones estándar exceptuando la temperatura que varía desde 45°C hasta 65°C. Además, se tiene en cuenta en dicho estudio el resultado de la conversión media cuando se lleva a cabo la reacción en condiciones estándar (50°C). Tras analizar cromatográficamente las muestras obtenidas en cada experimento, la tabla A-VI.4 muestra los resultados de la conversión de la glicerina en cada caso.

Tabla A-VI.4 Resultados del estudio de la evolución de la temperatura

| Reacciones | T [°C] | X gly  |
|------------|--------|--------|
| P6         | 45     | 0,7702 |
| P1,P2,P3   | 50     | 0,8608 |
| P7         | 55     | 0,6707 |
| P5         | 58     | 0,4906 |
| P4         | 65     | 0,4464 |

Por tanto, la zona de temperaturas donde se consigue que la reacción tenga lugar en mayor medida es la correspondiente a las temperaturas próximas a 50°C.

Asimismo, con la información obtenida acerca de este parámetro se podrá fijar una temperatura correspondiente a la zona de máxima conversión de glicerina.

De esa manera, se elimina una variable simplificando así el estudio tal y como se ha comentado inicialmente.

### VI.3.4 Estudio de la evolución con la relación molar

El objetivo del estudio de la evolución de la conversión en función de dicho parámetro es encontrar la relación molar adecuada. Es decir, la obtención de resultados favorables para la conversión con la mínima relación molar posible.

Desde el punto de vista industrial, es importante determinar la relación molar más conveniente de forma que se alcancen conversiones óptimas y, simultáneamente se rentabilice el proceso al máximo.

Para determinar el efecto de dicha variable en la conversión de la glicerina, se estudia la reacción para distintas condiciones de relación molar (6:1, 9:1 y 14,5:1). Siendo la última relación molar la correspondiente a las condiciones estándar establecidas.

La figura A-VI.5 muestra los resultados obtenidos de conversión de glicerina en función de la relación molar empleada.

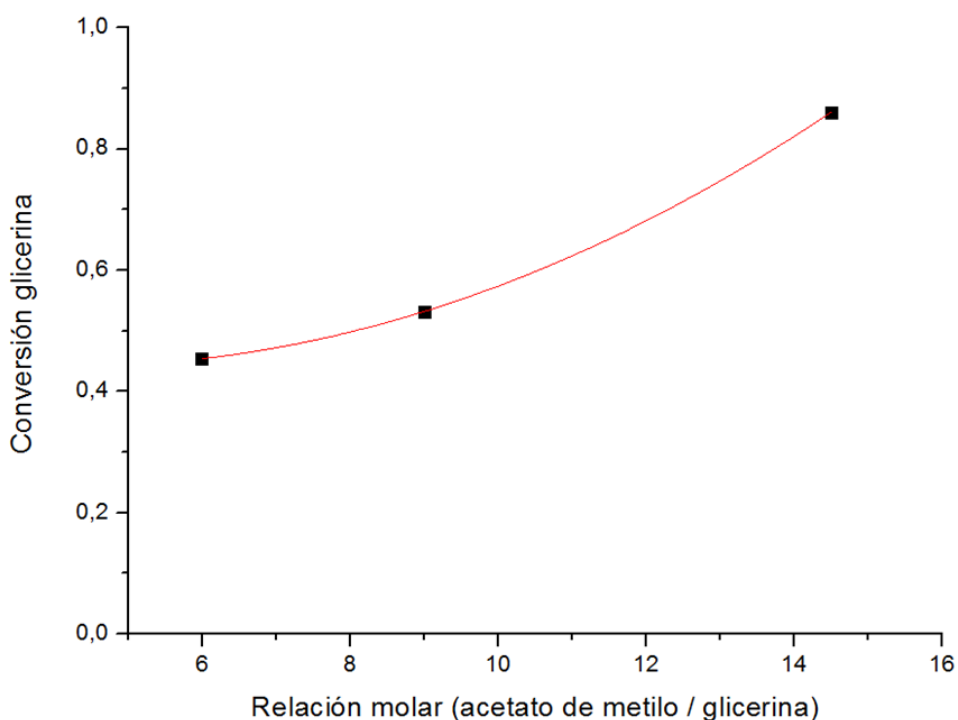


Figura A-VI.5 Evolución de la conversión en función de la relación molar



Tras analizar los datos obtenidos, se comprueba que al aumentar la relación molar acetato:glicerina se alcanza mayor conversión de glicerina.

Este estudio se podría ampliar determinando cómo varía la conversión para relaciones molares superiores a 14,5:1. De este modo, se alcanzaría un valor para el cual la conversión de la glicerina sería considerablemente constante a pesar del aumento en dicha variable.

#### **VI.4 Pruebas realizadas con glicerina de proceso**

El estudio preliminar se basa en el estudio de la reacción con glicerina pura. No obstante, para comprobar que la reacción se puede llevar a cabo con glicerina de proceso se realizan dos pruebas, P22 y P23, en condiciones estándar con relaciones molares de acetato:glicerina de 12:1 y 6:1, respectivamente. La glicerina empleada para ambas pruebas procede de la producción de biodiésel de colza. Previamente a la reacción, es necesario evaporar el metanol que contiene la glicerina. Dicha glicerina tiene en su composición catalizador básico (KOH) de la reacción de transesterificación del aceite de colza. De esta manera, la glicerina bruta aporta el catalizador necesario.

En base a los resultados obtenidos, que se presentan en la sección de resultados de la memoria, se concluye que la reacción se puede llevar a cabo para glicerina de proceso obteniendo resultados adecuados.

#### **VI.5 Comprobación del uso como aditivo para mejora de propiedades frías**

Una parte de este proyecto consiste en la comprobación del uso de acetatos de glicerina como aditivo para la mejora de las propiedades frías de distintos tipos de biodiésel. De las pruebas iniciales llevadas a cabo de anteriores proyectos, se tienen indicios de que el resultado es satisfactorio y que dichos acetatos pueden actuar como agente dopante del biodiésel.

En estos experimentos no sólo se ha estudiado el efecto de los acetatos de glicerina obtenidos en la reacción de glicerina con acetato de metilo. También se realizan pruebas empleando triacetina y diacetina comercial, ésta última contiene cierta cantidad de monoacetina. La dificultad de encontrar en el mercado monoacetina comercial es la razón por la que no se hayan realizado pruebas con dicho acetato.

Se preparan tres muestras para cada biodiésel con distintos porcentajes de los diversos aditivos.

En los experimentos realizados con biodiésel de oliva no se observan variaciones significativas para el punto de enturbiamiento (CP) ni para el punto de congelación (PP) con ninguno de los aditivos en las distintas cantidades estudiadas. No obstante, para el punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) se obtiene una variación considerable en el caso de aditivar con DAG comercial. Para cualquiera de las cantidades añadidas de este compuesto, se consigue disminuir 6°C dicha propiedad, de -2 a -8°C. En el caso de la mezcla Lucía, no se puede concluir una mejora en el POFF ya que los estos datos varían demasiado.

Por otro lado, en la tabla A-VI.5 se exponen los resultados para las muestras con biodiésel procedente de aceite de girasol. La muestra B1 se corresponde con el biodiésel sin cantidad añadida de aditivo.

Tabla A-VI.5 Resultados obtenidos para el biodiésel procedente de aceite de girasol

| <b>Biodiésel de girasol</b> |      |      |               |         |         |           |
|-----------------------------|------|------|---------------|---------|---------|-----------|
| Muestra                     | %DAG | %TAG | %Mezcla Lucía | CP [°C] | PP [°C] | POFF [°C] |
| B1                          | -    | -    | -             | -2,5    | -5,5    | -4        |
| B31                         | 1    | -    | -             | -2,5    | -5,5    | -7        |
| B32                         | 3,5  | -    | -             | -2,5    | -5,5    | -6        |
| B33                         | 5    | -    | -             | -2,5    | -5,5    | -6        |
| B2                          | -    | 1    | -             | -2,5    | -5,5    | -3        |
| B3                          | -    | 3,5  | -             | -2,5    | -5,5    | -5        |
| B4                          | -    | 5    | -             | -2,5    | -5,5    | -5        |
| B5                          | -    | -    | 1             | -2      | -3      | -4        |
| B6                          | -    | -    | 3,5           | -2      | -3      | -5        |
| B7                          | -    | -    | 5             | -2      | -3      | -5        |

Las conclusiones obtenidas son semejantes al biodiésel de oliva, ya que ni CP ni PP varían para ninguno de los aditivos y solamente se encuentran variaciones significativas para el POFF en el caso de aditivar con DAG comercial. No obstante el cambio de POFF es inferior en este caso, por lo que la mejora producida en dicha propiedad es menor en el biodiésel de girasol con respecto al biodiésel de oliva.

Por último, en la tabla A-VI.6 se presentan los valores obtenidos de las propiedades estudiadas con biodiésel procedente de aceite de colza. La muestra B21 se corresponde con el biodiésel sin cantidad añadida de aditivo.

Tabla A-IV.6 Resultados obtenidos para el biodiésel procedente de aceite de colza

| <b>Biodiésel de colza</b> |             |             |                      |                |                |                  |
|---------------------------|-------------|-------------|----------------------|----------------|----------------|------------------|
| <b>Muestra</b>            | <b>%DAG</b> | <b>%TAG</b> | <b>%Mezcla Lucía</b> | <b>CP [°C]</b> | <b>PP [°C]</b> | <b>POFF [°C]</b> |
| B21                       | -           | -           | -                    | -3             | -14            | -10              |
| B22                       | 1           | -           | -                    | -3             | -14            | -10              |
| B23                       | 3,5         | -           | -                    | -3             | -14            | -9               |
| B24                       | 5           | -           | -                    | -3             | -14            | -9               |
| B25                       | -           | 1           | -                    | -3             | -14            | -9               |
| B26                       | -           | 3,5         | -                    | -3             | -14            | -10              |
| B27                       | -           | 5           | -                    | -3             | -14            | -9               |
| B28                       | -           | -           | 1                    | -2             | -14            | -10              |
| B29                       | -           | -           | 3,5                  | -2             | -14            | -10              |
| B30                       | -           | -           | 5                    | -2             | -14            | -10              |

A diferencia de los resultados para el biodiésel de oliva y de girasol, en el caso de emplear biodiésel de colza no se obtiene ninguna mejora en las propiedades frías para las cantidades añadidas de aditivos.

Pese a que en estudios anteriores, se hubieran conseguido mejoras en las propiedades frías con la mezcla obtenida de acetatos de glicerina, tras estos resultados se demuestra que no es evidente ningún cambio en CP, PP ni POFF. Además, también se contradice con la patente que asegura que en estas cantidades se tendrían que conseguir mejoras significativas. Sin embargo, los resultados obtenidos concuerdan con un artículo publicado en el que se concluye que la triacetina pura no mejora las propiedades y por tanto la rechaza como aditivo[9].

La DAG comercial es una mezcla de diacetina, en gran proporción, y monoacetina. Así mismo, se tiene que la *Mezcla Lucía* contiene mayoritariamente diacetina y monoacetina, con una pequeña proporción de triacetina. Una de las diferencias que tiene la diacetina comercial con la mezcla de acetatos es que el catalizador básico empleado para obtener los acetatos está presente en la mezcla de éstos. La cantidad de KOH podría eliminarse fácilmente por medio de una reacción de neutralización. Incluso, si fuera necesario se podrían separar los distintos componentes por destilación.

En definitiva, el único aditivo con el que se ha obtenido alguna mejora es con la diacetina comercial. No se han observado variaciones de CP ni PP, pero sí en los valores de POFF para el biodiésel de oliva y de girasol, siendo más significativo en el primero. Este resultado obtenido en dichos tipos de biodiésel no se observa en el biodiésel de colza. Cada tipo de biodiésel tiene diferente composición,

atendiendo a los triésteres más significativos se tiene que los tipos de biodiésel analizado poseen cantidades similares de triésteres insaturados. Sin embargo, en el caso del biodiésel de colza la cantidad de triésteres saturados es considerablemente inferior que para el resto.

Es difícil conocer con certeza la razón de la diferencia en la variación del POFF para los distintos tipos de biodiésel, ya que es evidente que pequeñas variaciones en las proporciones de ácidos grasos pueden tener gran impacto sobre las propiedades frías[71].