



**Universidad de Jaén**

Instituto Universitario de Investigación en  
Olivar y Aceites de Oliva

**PUESTA A PUNTO DE UN PROTOTIPO PARA LA  
PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE  
USADO. APROVECHAMIENTO DE SUBPRODUCTO  
(GLICEROL) PARA OBTENCIÓN DE BIOADITIVOS Y  
FORMULACIÓN DE NUEVOS BIOCOMBUSTIBLES**

**FRANCISCO JAVIER ALÉS ÁLVAREZ**

Directores: Paloma Álvarez Mateos y Juan Francisco García Martín

Departamento: Ingeniería Química, ambiental y de los materiales

Fecha: 17 de Octubre de 2024

ISBN:  
Licencia CC

RUJJA



“A mi madre, gracias  
Siempre”.

## Agradecimientos

El Doctorando quiere agradecer a todos los componentes de los grupos de investigación “Obtención de Biocombustibles” y “Biohidrometalurgia” por su apoyo en la realización de esta Tesis Doctoral.

La presente Tesis Doctoral se engloba dentro de las líneas de investigación del grupo de investigación AGR155 “Obtención de Biocombustibles” de la Universidad de Sevilla, para el desarrollo de un prototipo de producción de biodiésel, producción de aditivos oxigenados a partir de glicerina cruda y formulación de nuevos biocombustibles.

Esta investigación ha sido financiada mediante el proyecto europeo LIFE13ENV/ES/001113 BIOSEVILLE “New biofuel production technology to recover used frying oils and power the Seville’s urban bus fleet”, desarrollado durante el periodo de realización de la Tesis (2014-2019).

Para la realización de dicha Tesis se ha contado con la colaboración del CIEMAT (Av. Complutense, 40, 28040 Madrid), CARTIF (Parque Tecnológico de Boecillo, 205, 47151 Boecillo, Valladolid), Campo Sur Investiga (Calle Itálica 1, 1º. 41900 Camas, Sevilla). Todos ellos Beneficiarios Asociados del proyecto LIFE 13 BIOSEVILLE.



# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>12</b>
<b>ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b> .....	<b>20</b>
1 LOS BIOCARBURANTES .....	24
1.1 GENERALIDADES.....	24
1.2 CLASIFICACION DE LOS BIOCARBURANTES.....	25
1.2.1 Biocarburantes de primera generación:.....	25
1.2.2 Biocarburantes de segunda generación:.....	25
1.2.3 Biocarburantes de tercera generación.....	26
1.2.4 Biocarburantes de cuarta generación.....	26
1.3 CONTEXTO LEGAL .....	26
1.4 TECNOLOGÍA DE PRODUCCIÓN .....	30
1.4.1 Bioetanol, Procesos fermentativos.....	30
1.4.2 Biodiésel, Procesos químicos:.....	32
1.4.3 Biogás, Digestión anaeróbica:.....	33
1.4.4 Gasificación, Procesos termoquímicos:.....	34
1.4.5 Pirólisis, Procesos termoquímicos:.....	34
1.5 BENEFICIOS Y DESVENTAJAS DEL USO DE BIOCARBURANTES.....	34
1.6 ESTUDIO DE MERCADO.....	39
1.7 LOS BIOCARBURANTES EN ANDALUCIA.....	44
1.7.1 Empresas de distribución y comercialización de biocarburantes.....	45
2 ACEITES VEGETALES.....	46
2.1 ACEITES VEGETALES USADOS .....	46
2.2 ALTERACIONES DE LOS ACEITES DURANTE EL PROCESO DE FRITURA .....	49
2.3 LEGISLACIÓN.....	52
2.4 USOS DE LOS ACEITES USADOS (AUs).....	53
2.5 RECICLADO DE LOS ACEITES VEGETALES USADOS.....	54
3 BIODIÉSEL .....	57
3.1 REACCIONES LLEVADAS A CABO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL .....	62
3.2 TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.....	67
3.2.1 Catálisis de tipo homogénea.....	67
3.2.2 Catálisis de tipo heterogénea .....	70
3.2.3 Procesos no catalíticos.....	72
3.2.4 Reactor de flujo oscilatorio .....	73
4 GLICEROL .....	77
4.1 TIPOS DE GLICERINA SEGÚN SU PUREZA.....	79
4.2 MERCADO DEL GLICEROL .....	81

4.3	PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA.....	82
5	ADITIVOS OXIGENADOS.....	84
6	CATALIZADORES.....	90
7	EMULSIONES.....	93
7.1	EMULSIONES EN BIOCOMBUSTIBLES.....	94
<b>OBJETIVOS.....</b>		<b>97</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>		<b>100</b>
8	PLAN DE TRABAJO.....	101
8.1	PRIMER CAPÍTULO.....	101
8.1.1	Materias primas.....	104
8.1.1.1	Aceite usado.....	104
8.1.1.2	Metanol.....	105
8.1.1.3	Ácido sulfúrico.....	106
8.1.1.4	Hidróxido sódico.....	106
8.1.2	Reactores.....	106
8.1.2.1	Reactor de flujo oscilatorio.....	106
8.1.2.2	Reactor tanque agitado (RTA).....	108
8.1.3	Etapas del proceso.....	109
8.1.3.1	Etapa filtración.....	109
8.1.3.2	Etapa esterificación.....	110
8.1.3.3	Etapa transesterificación.....	110
8.1.3.4	Etapa decantación.....	111
8.1.3.5	Etapa destilación.....	112
8.1.3.6	Etapa filtración.....	113
8.1.4	Métodos analíticos utilizados.....	113
8.1.4.1	Número de cetano.....	113
8.1.4.2	Índice de yodo.....	113
8.1.4.3	Determinación del índice de acidez.....	114
8.1.4.4	Determinación de los ésteres metílicos.....	114
8.1.4.5	Determinación de la humedad.....	115
8.1.4.6	Densidad.....	115
8.1.4.7	Viscosidad.....	116
8.1.4.8	Determinación de metanol.....	116
8.1.4.9	Determinación del contenido en polímeros, y de mono-, di- y triglicéridos.....	117
8.1.4.10	Determinación del contenido en metales: P, Na, K, Ca, Mg.....	118
8.1.4.11	Índice de saponificación.....	119
8.1.4.12	Contenido en azufre.....	119
8.1.5	Diseño del prototipo.....	119
8.2	SEGUNDO CAPÍTULO.....	126

8.2.1	Purificación de la glicerina.....	126
8.2.1.1	<i>Etapa de acidificación</i> .....	126
8.2.1.2	<i>Etapa de extracción líquido-líquido</i> .....	127
8.2.1.3	<i>Etapa de decoloración de la glicerina</i> .....	127
8.2.1.4	<i>Análisis de la glicerina purificada</i> .....	127
8.2.2	Obtención de aditivos oxigenados.....	129
8.3	<b>TERCER CAPÍTULO</b> .....	132
8.3.1	Medida del tamaño de partículas.....	132
8.3.2	Banco de pruebas.....	133
	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>136</b>
9	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	137
9.1	<b>PRIMER CAPÍTULO</b> .....	137
9.1.1	Diseño, construcción y optimización del prototipo de producción de biodiésel.....	141
9.1.1.1	<i>Calculo hidráulico del reactor</i> .....	143
9.1.1.2	<i>Diseño de los tramos del reactor</i> .....	146
9.1.2	Puesta en marcha y optimización del prototipo.....	151
9.1.3	Elección de las condiciones de trabajo.....	155
9.1.3.1	<i>Bomba dosificadora de aceite y MeOH-NaOH</i> .....	156
9.1.3.2	<i>Servomotor</i> .....	157
9.1.4	Resultados obtenidos en las pruebas de puesta a punto del prototipo. 159	
9.1.4.1	<i>PRUEBA 1 (BP1-F): Bomba dosificadora aceite al 70%, bomba dosificadora metóxido al 60%, servomotor a 301 rpm.</i> .....	159
9.1.4.2	<i>PRUEBA 2 (BP2-F): Bomba dosificadora aceite al 60%, bomba dosificadora MeOH-NaOH al 60%, servomotor 301 rpm.</i> .....	163
9.1.4.3	<i>PRUEBA 3 (BP3-F1): Potencia bomba dosificadora aceite al 60%, potencia bomba dosificadora MeOH-NaOH al 60%, servomotor 501 rpm.</i> .	166
9.1.5	Determinación de las condiciones óptimas de operación del módulo prototipo de producción de ésteres metílicos y glicerina.....	170
9.1.5.1	<i>Caracterización de biodiésel producidos en el módulo prototipo</i> .....	171
9.1.6	Tamaño y capacidad óptima de la planta. Costes de explotación.....	180
9.1.7	Prototipo .....	181
9.1.8	Escala industrial.....	182
9.1.9	Evaluación y análisis del proyecto.....	187
9.1.10	Rentabilidad del prototipo.....	188
9.1.11	Rentabilidad de la planta industrial.....	189
9.2	<b>SEGUNDO CAPÍTULO</b> .....	190
9.2.1	Producción de aditivos oxigenado a gran escala.....	190
9.2.1.1	<i>Purificación de la glicerina cruda procedente de la producción de biodiésel con el prototipo a partir de aceite usado.</i> .....	190

9.2.2	Estudio de las condiciones óptimas de agitación del reactor a mayor escala .....	195
9.3	<i>TERCER CAPÍTULO</i> .....	<b>198</b>
9.3.1	Microemulsiones en biocombustibles.....	199
9.3.2	TAG, diésel y alcohol .....	200
9.3.3	Diagrama de fases triangulares.....	201
9.3.4	Mezclas diésel, biodiésel, MAG, DAG+TAG y alcohol.....	217
9.3.5	Pruebas en motores.....	221
9.3.6	Metodología de los ensayos.....	222
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>225</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>229</b>



---

***INTRODUCCIÓN***

La demanda energética mundial se ha incrementado a pasos agigantados en los últimos años. Si a esto le sumamos la incertidumbre en torno a las reservas existentes en los yacimientos petrolíferos y la mayor sensibilización social, hace que se busquen nuevas fuentes de energía que reduzcan la dependencia de los combustibles fósiles. En este sentido los biocombustibles son una alternativa a los derivados petrolíferos.

Este hecho ha provocado que se hayan incrementado los programas sobre fomento de biocombustibles en los últimos años por todo el mundo para lograr seguridad energética, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y mejorar la calidad del aire.

La producción de biocombustibles en los países de la Unión Europea (UE) ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años debido a los distintos incentivos e inversiones llevados a cabo en este sector desde principios de siglo. En relación a la producción de biodiésel, el rendimiento del proceso varía en función de la materia prima de la que se parta (tipo de aceite vegetal, aceite usado, etc.), pero de manera general se puede afirmar que de cada 100 kg de biodiésel producido se obtienen

10 kg de glicerina cruda como subproducto, constituyendo el glicerol un 40% como máximo de la glicerina cruda. Este subproducto hace que haya un excedente de glicerina en el mercado siendo necesario buscarle una alternativa a su uso.

Se ha demostrado que un aumento de oxígeno en la composición del biodiésel favorece el rendimiento en su combustión, de ahí parte la idea de la formulación de aditivos oxigenados a partir de la glicerina cruda que mejoren el rendimiento del biodiésel en los motores y disminuyan sus emisiones de gases de efecto invernadero y materia particulada, lo cual es parte del objetivo de esta Tesis Doctoral.

Se sabe que dentro de la industria de producción del biodiésel todo está probado y estudiado. Cuando se utiliza aceite vegetal como materia prima, se obtienen los llamados biodiésels de primera generación y que actualmente no se pueden utilizar debido al conflicto que conlleva que se utilice aceite de uso alimenticio como combustible. Debido a esta limitación se buscan otros tipos de materia primas como son los aceites usados, ya que suponen un desecho e incluso un residuo peligroso, convirtiéndolo en materia prima de un nuevo proceso generando un producto de valor añadido. Así, los denominados biodiésels de segunda generación aprovechan un residuo o desecho, como es el aceite usado, para convertirlo en biodiésel. Por último, los biodiésels de tercera generación utilizan algas marinas y cultivos energéticos para obtener biocombustibles.

También están completamente estudiados los tipos de reactores usados comúnmente, como son los reactores tipo tanque agitado, que tienen un rendimiento en torno al 60% (m/m).

Con todo esto, el punto de partida de esta Tesis fue el estudio a nivel de laboratorio de un nuevo tipo de reactor de flujo oscilatorio y cavitación y su comparación con el reactor convencional usado en la industria del biodiésel, el tipo tanque agitado.

Esta tecnología es totalmente novedosa y ello conlleva el estudio previo de un prototipo a escala de laboratorio, que es lo que ocupa la primera parte de la Tesis Doctoral con la finalidad de demostrar la mejora de rendimiento, tanto del proceso como la disminución de tiempo de operación que se consigue con este reactor novedoso de flujo oscilatorio para un mismo volumen de masa reaccionante. Esto industrialmente

se traduce en reducción de costes de producción lo que es de gran interés para una industria con una tecnología sin avances en los últimos años.

Por otra parte, como se ha mencionado anteriormente, durante el proceso de producción de biodiésel se produce glicerina. En esta Tesis se va a trabajar con esta glicerina, la cual se va a purificar y se va a utilizar para transformarla en aditivos oxigenados que se mezclarán con el biodiésel, formulando así nuevos biocombustibles, mejorando la calidad de la combustión y emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Esto supone una alternativa muy atractiva, económicamente, ya que revaloriza un subproducto haciendo así más competitivo el proceso de fabricación del biodiésel. Para la producción de estos bioaditivos se necesita purificar la glicerina a nivel técnico.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el diseño y puesta a punto de una planta piloto con un reactor de flujo oscilatorio y cavitación, para la producción de biodiésel a partir de aceites usados (AUs), su viabilidad económica a escala industrial y la reutilización de los subproductos obtenidos para la formulación de nuevos biocombustibles.

En este contexto, la presente memoria se ha estructurado en tres partes perfectamente diferenciadas:

**-Capítulo 1.** Diseño y puesta a punto de la planta piloto para demostrar el escalado del trabajo de investigación. Prueba en motores del biodiésel obtenido y los bioaditivos.

**-Capítulo 2.** Purificación de la glicerina obtenida como subproducto de la fabricación del biodiésel y producción de aditivos oxigenados a mediana escala.

**-Capítulo 3.** Nuevos biocombustibles y pruebas en banco motor.

A continuación se describe brevemente cada uno de los capítulos anteriores.

### **-Capítulo 1.**

Para este estudio se partió de una investigación previa, que formó parte de mi Trabajo de Fin de Máster, **Estudio comparativo a nivel de laboratorio de dos tipos de**

### **reactores para la producción de biodiésel, reactor tanque agitado y reactor de flujo oscilatorio y optimización del reactor de flujo oscilatorio.**

Para la realización de este estudio se partió de trabajos previos realizados por el grupo AGR155 Obtención de Biocombustibles, al que pertenezco, y que durante años ha estado investigando sobre la producción de biodiésel con reactores tipo tanque agitado y con diferentes materias prima, tales como aceite de girasol, aceite de orujo, aceite de oliva, oleínas de oliva y girasol, etc.

De estos estudios previos se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción como: relación molar alcohol/aceite, tiempos de operación, cantidad de catalizador usado en la reacción, necesidad de una esterificación previa debido al índice de acidez del aceite de partida, temperatura de la reacción, etc. De estos datos se partió para realizar el estudio comparativo, realizando diferentes experiencias en ambos reactores. Viendo sus balances de materia, se calcularon los rendimientos para cada uno de los procesos, así como la pureza del producto obtenido. Se estudiaron diferentes relaciones molares y diferentes tiempos de operación y se demostró que el reactor de flujo oscilatorio conseguía mejores rendimientos que el tanque agitado, en torno a un 20% mayores.

Una vez demostrada la mejora de rendimiento, se llevó a cabo la optimización del reactor de flujo oscilatorio para lo que se volvieron a probar nuevas relaciones molares, diferentes tiempos de operación y velocidad de agitación. En este reactor la agitación se llevó a cabo con un pistón, el cual creó la suficiente turbulencia como para que la mezcla de los reaccionantes fuera completa. Otro dato que se utilizó para el estudio comparativo fue el número de Reynolds, para determinar la turbulencia que tiene la mezcla, la cual es parámetro necesario para el rendimiento del proceso de fabricación del biodiésel, debido a que es una reacción heterogénea que se produce en la interfase del alcohol con el aceite y cuanto más fina sea dicha interfase, más aumenta el contacto entre los reactivos y, por tanto, mejor será el rendimiento. Este aumento en la turbulencia se consigue con aumentado la agitación. Para conseguir mayor número de Reynolds en el reactor de flujo oscilatorio, dentro del cuerpo del reactor dispone de deflectores cilíndricos con agujeros circulares enfrentados unos a otros con los que se consigue, cuando el fluido pasa a través de ellos, producir grandes pérdidas de carga y

gran turbulencia, favoreciendo así la reacción de conversión de los triglicéridos del aceite en ésteres metílicos.

Finalmente, con toda la información obtenida a escala de laboratorio, se llevó a cabo el diseño de una planta, a escala piloto, de producción de biodiésel de 120 L/día con un reactor tipo flujo pistón oscilatorio con cavitación, al que se le introdujeron mejoras con respecto al utilizado a escala de laboratorio.

Las etapas del proceso se mantuvieron inalteradas con respecto al laboratorio. La primera etapa fue la caracterización y adecuación del aceite usado. La segunda etapa fue la de la reacción principal en la que, dependiendo del índice de acidez del aceite usado, se realizaría una única reacción de transesterificación o dos reacciones (una previa de esterificación, para transformar los ácidos grasos libres en ésteres metílicos, evitando la formación de jabones en la segunda de transesterificación). Posteriormente estaría una tercera etapa de decantación, para separar el biodiésel con metanol de la glicerina con metanol, seguida de una cuarta etapa de destilación, de ambas fases, para recuperar el metanol y volver a usarlo en el proceso. Una vez ya separados biodiésel y glicerina, ésta última puede empezar a purificarse mediante un tratamiento físico-químico, mientras que al biodiésel le queda una quinta y última etapa, de filtración, para eliminar restos de impurezas, agua y jabones, por lo que se le hace pasar por una columna de purificación rellena de virutas de robles y alúmina.

Por último, se llevaron a cabo un estudio de viabilidad a escala industrial del prototipo diseñado y la caracterización del biodiésel obtenido.

## **-Capítulo 2.**

La glicerina obtenida en el primer capítulo de la Tesis Doctoral, glicerina con un contenido en glicerol en torno al 40% (m/m), se purificó mediante un método físico-químico.

Una vez purificada la glicerina a nivel técnico (contenido en glicerol superior al 95% m/m), se procedió a la producción de aditivos oxigenados mediante su esterificación con ácido acético para la obtención de una mezcla de diacetilglicerol (DAG) y triacetilglicerol (TAG).

Una vez conocidas las condiciones óptimas, se produjeron aditivos oxigenados a partir de glicerina purificada. Posteriormente y en las condiciones óptimas se hizo un cambio de escala..

### **-Capítulo 3.**

Una vez producidos el biodiésel con el prototipo y los aditivos oxigenados procedentes de la glicerina purificada, se procedió a formular el nuevo biocombustible (biodiésel mas aditivo oxigenado y biodiésel mas diésel más aditivo oxígeno) y se estudió su comportamiento en banco motor.



## ***ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS***

La energía tiene un papel fundamental en nuestra sociedad. Esta permite el funcionamiento de los sistemas que requieren las necesidades humanas y es vital en el desarrollo económico y social, sobre todo, en las zonas en vías de desarrollo. Hay una gran dependencia de los países en los combustibles fósiles. Esto provoca una gran preocupación en la seguridad energética.

Actualmente, el contexto energético mundial está caracterizado principalmente por los siguientes factores:

- Hay un gran consumo energía y su crecimiento es lineal.
- La producción y el consumo de energía se distribuyen de manera desigual. Los países más desarrollados consumen más energía y los países menos desarrollados son los que poseen las mayores reservas energéticas.
- Los países del primer mundo OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) utilizan más del 50% de la energía mundial consumida anualmente mientras que un tercio de la población mundial no conoce aún la electricidad y los productos derivados del petróleo. Esta situación cambiará próximamente, debido al rápido

crecimiento económico de países que están en vía de desarrollo como son China e India principalmente. Estos países, al estar creciendo tanto, están experimentando un crecimiento muy alto de la demanda energética.

- La gran dependencia de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) [1]. Además, según la Agencia Internacional de la Energía, los combustibles de origen fósil seguirán siendo la principal fuente de energía a corto y medio plazo [2]. Los últimos estudios estiman 50 años de suministro de gas natural y 153 años de carbón debido al inevitable agotamiento al que se está sometiendo a las reservas de petróleo, carbón y gas natural [1].

- La creciente preocupación por el cambio climático, sobre todo en los últimos años, debido a las continuas emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , HCFs, PFCs y  $\text{SF}_6$ ), principalmente por el uso de combustibles fósiles. Entre ellos, el dióxido de carbono es el gas que más contribuye debido a su mayor emisión.

- 1) Para determinar el papel que la energía debe desempeñar en la sociedad se articulan las políticas energéticas. Estas políticas energéticas tratan de que los consumidores y usuarios tengan acceso a la energía que precisan.

Según el estudio "The Outlook for Energy" [3] llevado a cabo en 2017 por la compañía *Exxon Mobil*, para el año 2040:

- La demanda mundial de energía crecerá más de un 60%, principalmente en los países en vías de desarrollo (destacan China e India).
- Tanto el petróleo como el gas natural serán las fuentes del 60% del total de la energía consumida, y en particular, el gas natural representará el 25% y será la que más crezca.
- La demanda de petróleo será muy alta (1/3 de la demanda mundial) debido al aumento del transporte pesado (camiones y autobuses).
- Las energías renovables crecerán hasta un 40%, y su contribución a la oferta energética mundial empezará a ser importante.
- La energía nuclear seguirá en aumento, aunque se verá alterada por los sucesos en centrales nucleares como en Japón.

- La energía nuclear y las energías renovables generarán el 40% de la electricidad a nivel mundial.
- Aumentarán las emisiones de CO<sub>2</sub>, fundamentalmente en Asia por el mayor desarrollo de los países de esa zona del planeta.

El sector del transporte representa hoy en día un 30% del consumo mundial de energía, un 40% para el 2040, y el 24% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> [4]. Este porcentaje se eleva al 30% en los países de la OCDE [5].

Debido a esto, el sector del transporte es considerado uno de los grandes emisores de GEI. Por ello, uno de los principales retos es el compromiso a la reducción de dichas emisiones asumido por el Protocolo de Kyoto.

Por otro lado, el transporte registra un importante crecimiento de la demanda de energía en los países desarrollados. El número de vehículos aumenta constantemente y se prevé un crecimiento anual de entorno al 2%. El uso masivo de automóviles y su impacto ambiental, como resultado de la emisión de contaminantes en los gases de escape, han llevado al fortalecimiento de las regulaciones ambientales con la aprobación de vehículos para el desarrollo de sistemas de combustión o post-facturación cada vez más limpios y efectivos. La industria petrolera también está en la carrera tecnológica para tratar de reducir las emisiones mediante la investigación de nuevos aditivos que se agregan al diésel y a las gasolinas para que produzcan menos emisiones contaminantes.

Por ello la Unión Europea ha definido objetivos claros en su política sobre medio ambiente para reducir la alta dependencia energética de los productos petrolíferos. Se demandan combustibles limpios para reducir los riesgos ambientales, y aumentar la seguridad del suministro de un combustible sostenible en el sector transporte. Los biocombustibles líquidos que parecen estar en mejor posición para lograr estas metas son el biodiésel y el bioetanol.

-El biodiésel se obtiene a partir de aceites y grasas de origen vegetal y animal, mediante un proceso de transesterificación de los triglicéridos con metanol. El biodiésel está indicado para ser utilizado en motores diésel convencionales.

-El bioetanol es un alcohol de origen vegetal que se obtiene a partir de la fermentación de los azúcares. Éstos pueden obtenerse a partir de la caña de azúcar o

del almidón y de materia lignocelulósica presentes en cereales y residuos vegetales, respectivamente. Su uso está indicado para motores de gasolina ya sea como aditivo o en mezcla directa con el combustible. En proporciones mayores (máximo 85%) solo puede emplearse en motores específicos, denominados “flexifuel E85”.

## 1 LOS BIOCARBURANTES

### 1.1 GENERALIDADES

Los biocarburentes se definen son los combustibles líquidos y gaseosos cuyo origen es de distintas transformaciones de residuos o biomasa y que, pueden ser empleados solos o en mezclas con productos derivados del petróleo en los motores de combustión interna de vehículos por poseer propiedades similares a los combustibles fósiles [6]. La orden ITC/2877/2008 de 9 de octubre (B.O.E. el 14 de octubre de 2008 ) [7] da una definición más completa de biocarburentes:

- Bioetanol: es etanol que se obtiene de productos de procedencia agrícola o que tienen origen vegetal.
- Biodiésel: son ésteres metílicos o etílicos que se obtienen de grasas de origen vegetal o animal.
- Biogás: es un combustible gaseoso que resulta de digestión anaerobia de biomasa.
- Biometanol: es el metanol que se obtiene a partir de productos de origen vegetal o agrícola.
- BioDME: es un producto producido a partir de la biomasa dimetiléter (DME).
- BioETBE: es un producto producido a partir del bioetanol etil terbutil éter (ETBE).
- BioMTBE: es un producto producido a partir de biometanol metil terbutil éter (MTBE).
- Biohidrógeno: es hidrógeno que se obtiene a partir fuentes renovables de energía o biomasa.

- Aceite vegetal natural o reutilizado: es el aceite que resulta de plantas oleaginosas o crudo o bien refinado o usado, pero que no ha sufrido modificación química.
- Otros biocarburantes: pueden ser otros bioalcoholes, bioésteres y bioéteres y bioésteres que sean diferentes de los que se han mencionado, hidrobiodiésel, biogasolina, bioLPG (biogás licuado del petróleo) y los carburantes de biorrefinería [8].

El bioetanol y el biodiésel se mezclan con diésel y gasolina en diferentes proporciones. El biodiésel se consume como mezclas del 5% al 25% (B5 con 5% de biodiésel, B10 con 10% de biodiésel, B15 con 15% de biodiésel, B20 con 20% de biodiésel) aunque hay países como en Alemania, que se utiliza principalmente puro, sin ningún tipo de mezclas. El bioetanol se adiciona a la gasolina, E10 (10% de bioetanol), E85 (85% de bioetanol), E95 (95% de bioetanol), aunque también se puede usar en forma de ETBE (para aumentar su índice de octano). El 80% de los vehículos fabricados en los últimos 15 años, que son los que están en circulación actualmente, y que lleven motores diésel, pueden utilizar biodiésel al 100% sin necesidad de realizar modificaciones en sus motores [9].

## 1.2 CLASIFICACION DE LOS BIOCARBURANTES

Según la materia prima de partida y a la tecnología empleada para su producción, se pueden clasificar los biocarburantes en cuatro grupos [10]:

### ***1.2.1 Biocarburantes de primera generación:***

Son los procedentes de la biomasa, especialmente de cultivos destinados a la alimentación humana.

Como materias primas se emplean aquellas plantas que son ricas en azúcares o almidón para la producción de bioetanol y cultivos oleaginosos alimenticios para la producción de biodiésel.

### ***1.2.2 Biocarburantes de segunda generación:***

Son aquellos que se obtienen mediante transformación de biomasa lignocelulósica (aquella biomasa que procede de origen agrícola o forestal) o de

residuos urbanos. No compiten con la producción de alimentos. El bioetanol se obtiene a partir de materias primas lignocelulósicas, mientras que el biohidrógeno, el gas de síntesis, los bioaceites, el biometanol, el biobutanol o los biocarburantes sintéticos a través de la reacción de Fischer-Tropsch.

### ***1.2.3 Biocarburantes de tercera generación:***

Como materias primas se emplean cultivos energéticos específicamente diseñados o adaptados para mejorar la conversión de biomasa en biocombustible. Algunos ejemplos son el desarrollo de árboles “bajos en lignina” que reducen los costes de pretratamiento para la posterior producción de etanol, el maíz de celulosa integrada o los obtenidos a partir de micro-algas, hongos y levaduras. Su principal ventaja es su alto rendimiento. Sin embargo, su escalado industrial tiene todavía serias limitaciones.

### ***1.2.4 Biocarburantes de cuarta generación:***

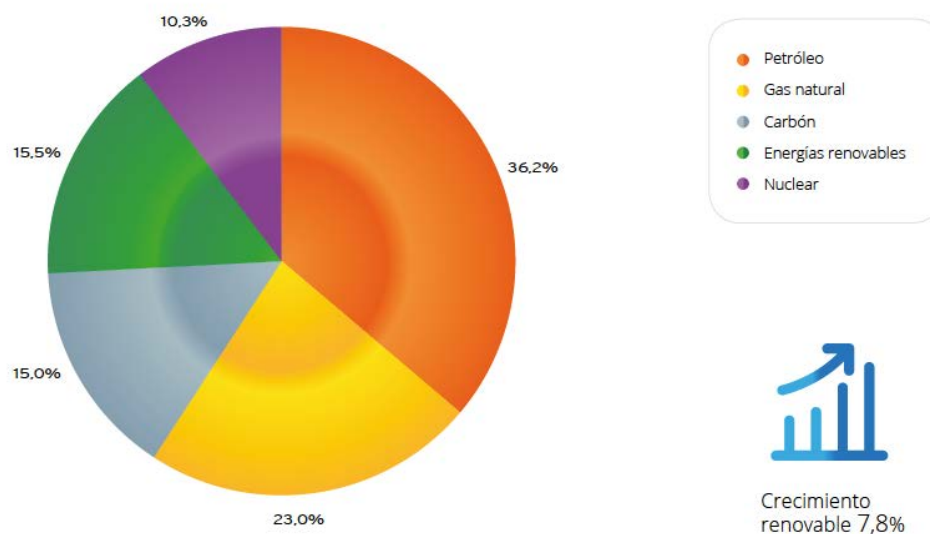
Los biocombustibles de cuarta generación, aún en desarrollo, simbolizan el concepto de “bioenergía con almacenamiento de carbono” al ser más neutros o incluso negativos en carbono, debido a la captación y almacenamiento del mismo, si se comparan con los biocombustibles de las otras generaciones.

## **1.3 CONTEXTO LEGAL**

Para el año 2020, los objetivos de la UE respecto al nivel de emisiones de 1990 son: un aumento del 20% en la eficiencia energética, reducción del 20% de las emisiones de GEI (CO<sub>2</sub>) y que el 20% de la producción proceda de fuentes renovables de energía (Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo).

En el 2018, el porcentaje de energías renovables alcanzado fue del 15,5% en la Unión Europea [11], como se muestra en la Figura I.1.

Fuente: BP Statistical Review of World Energy 2019



**Figura I.1. Consumo de energía primaria en la Unión Europea en 2018 (BP Statical Review of Word Energy 2019).**

La UE ha ido aprobando diferentes Directivas relativas al uso y fomento de los biocombustibles. La más reciente es la *Directiva 2015/1513/CE* [12] del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, diésel y gasóleo y la directiva 2009/28/CE de energías renovables. Esta directiva, conocida como directiva ILUC, adapta las dos directivas anteriores a los avances tecnológicos y científicos y establece requisitos de sostenibilidad relativos al cambio de uso de tierra provocado por el cultivo de especies vegetales para la fabricación de biocarburantes.

En España, el aumento tanto de la obligación del uso de biocarburantes, que pasó del 5% en 2017 al 6% en 2018, como de las ventas de carburantes de automoción (+2,5%), permitió un significativo incremento (+27,5%) del consumo total de biocarburantes, que se situó en 2018 en 1.973.190 t frente a las 1.547.324 t del año anterior, 2017, según los datos definitivos de la Comisión Nacional de Mercados y la Competencia (CNMC). Este incremento fue aportado fundamentalmente por el biodiésel (+435.637 t) y, en menor medida, por el bioetanol (+28.100), mientras que el consumo de hidrobiodiésel se redujo (-37.871 t). El consumo de biodiésel en España en

2018 ascendió a un total de 1.462.825 toneladas que, aunque representen un incremento del 42,4% respecto al año anterior, quedan aún por debajo de la demanda record en 2011 (1.611.113 t). La participación del biodiésel en el mercado español de biocarburantes se situó en 2018 en el 74,1%, una cifra algo superior a la alcanzada el año anterior (66,4%). Aunque los productores españoles aumentaron sus ventas en España (+32,5%), su cuota del mercado nacional descendió por tercer año consecutivo hasta el 58,2% (desde el 62,6% en 2017, 75,0% en 2016 y el 92,9% en 2015). La decisión de la Unión Europea de eliminar en 2018 los derechos de antidumping que se venían aplicando al biodiésel argentino e indonesio desde finales de 2013 contribuyó a que las ventas totales de biocarburantes importados en España se incrementaran en el conjunto del año un 59,2% con respecto al ejercicio anterior. La producción de las plantas españolas de biodiésel en el año 2018 se situó en 1.767.129 t, lo que supuso un incremento del 16,6% con respecto al año anterior y la mayor producción histórica del sector. Este aumento de la producción del sector permitió elevar la ratio de utilización de la capacidad instalada (3,17 millones de toneladas) hasta el 56%, el más elevado desde el inicio de la obligación de biocarburantes en 2009. Por primera vez desde 2012, no se cerró durante 2018 ninguna planta de producción de biodiésel, por lo que el número de plantas en activo en nuestro país se mantiene en veinte, según datos de la Asociación de Empresas de Energías Renovables (APPA) [13].

La promoción de la fabricación y uso de biocarburantes se recogen en los objetivos aprobados en el Real Decreto 459/2011 [14] y la normativa sobre requisitos de calidad de los carburantes (Real Decreto 1088/20210 [15]). El uso de biocarburantes estuvo incentivado por el gobierno español (tipo cero de impuesto de hidrocarburos) hasta final de 2012 (Ley 53/2002 [16]) y la obligación de uso, auspiciada por la Orden ITC/2877/2008 [7].

Con anterioridad a estos decretos, ha existido una legislación sobre el fomento del uso de biocarburantes:

1. Real Decreto 1700/2003 [17] [RD1700].
2. Real Decreto 1739/2003 [18] [RD1739], que estableció que hasta un 45% (v/v) del ETBE que se adicione a la gasolina compute como bioetanol.

3. Real Decreto 61/2006 [19] que establece que las gasolinas pueden contener un 10% (v/v) de etanol y gasóleo A puede contener hasta un 7% (v/v) de biodiésel, sin que pierda su condición y n un etiquetado específico.
4. Real Decreto 1597/2011 [20] que estableñeción un periodo de transición desde que entró en vigor hasta que se aprobaron las disposiciones necesarias para que se desarrollase el Sisteman Nacional de Verificación.
5. Real Decreto 1085/2015 [21] que establece un objetivo anual global del consumo y de la venta de biocarburantes para el periodo comprendido entre 2016-2020.
6. Ley 2/2011 [22] que estableció una cuota de energía de procedencia renovable como mínimo a un equivalente del 10% del consumo total final de energía en el sector de transporte para el año 2020.
7. Real Decreto 459/2011 [23] [RD459] que estableció un objetivo anual global de un mínimo de consumo o venta de biocarburantes del 4,3%, 5%, 6%, 7% y 8,5% para los años 2016, 2017, 2018, 2019 y 2020, respectivamente (Tabla I.1)
8. Plan de Accion Nacional en cuanto materia de Energía Renovables (PANER) [23]. Es un plan elaborado por España para cumplir con los objetivos que se han marcado anteriormente en la Directiva 2009/28/CE [24].

**Tabla I.1. Objetivos establecidos de biocarburantes en diésel en España (RD 459/2011) [14]**

Año	2016	2017	2018	2019	2020
Biocarburantes en diésel (%)	4,3	5	6	7	8,5

En el ámbito autonómico destacar el *Decreto 169/2011* [25], que está relacionado con lo desarrollado en la presente Tesis Doctoral y que aprobó el Reglamento de Fomento de las Energías Renovables, el Ahorro y la Eficiencia Energética en Andalucía, de manera que el uso de biocarburantes debería de haber alcanzado al menos el 20% del combustible que se utiliza en su totalidad por autobuses de transporte

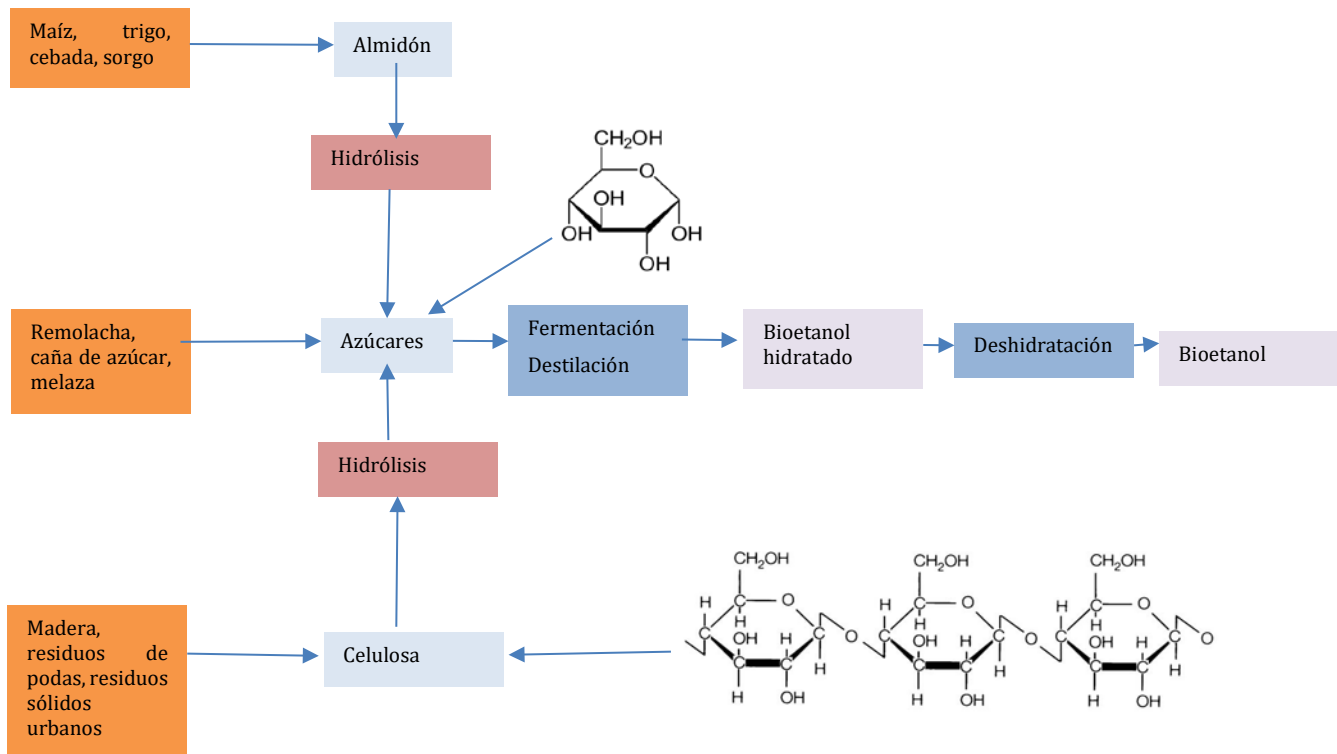
público y hasta un 30% de aquellos que prestan sus servicios a zonas que son de protección natural [26].

#### 1.4 TECNOLOGÍA DE PRODUCCIÓN

Dependiendo de la materia prima y de su tratamiento existen diferentes tecnologías de procesado. Hay cuatro procesos principales. Los más importantes se detallan a continuación:

##### *1.4.1 Bioetanol, Procesos fermentativos:*

Se obtiene de aquellas plantas que tienen un alto contenido en azúcares como son la remolacha, caña de azúcar o sorgo azucarero, aquellas que tienen granos que son ricos en almidón como el arroz, trigo, maíz o cebada) o a partir de biomasa lignocelulósica (residuos forestales y agrícolas). Tanto como si se parte de materia lignocelulósica como de almidón (Figura 1.2), sería necesario llevar a cabo una etapa previa de hidrólisis, ácida o enzimática, para romper los almidones y la celulosa y transformarlos en azúcares asimilables por los microorganismos, en este caso sería principalmente levaduras que metabolizan la D-glucosa en etanol. Posteriormente, para poder utilizarlo como biocombustible, se deshidrata, bioetanol. Otra forma de poder utilizar el bioetanol en las gasolinas sería transformándolo en ETBE, mcon eterificación con isobuteno. Este es empleado como aditivo para aumentar el índice de octano. Entre sus ventajas destaca una menor solubilidad en agua y una menor volatilidad así como una mayor eficiencia térmica y menor corrosividad. Como desventajas, requiere un proceso extra y isobuteno como reactivo, que es bastante caro.



Flujos de masas en la producción de bioetanol



Diagrama de procesos del etanol

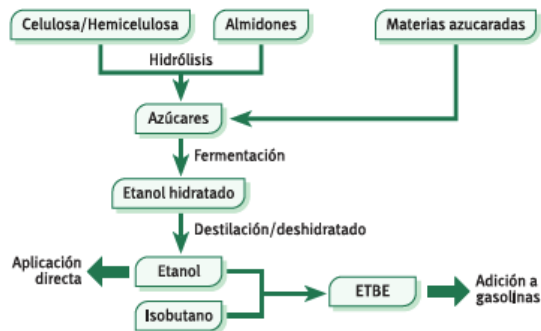


Figura I.2. Diagrama de obtención del bioetanol (IDAE, 2008) [8].

1.4.2 Biodiésel, Procesos químicos:

Se obtiene a partir de aceites vegetales (colza, palma, soja, girasol...), grasas animales, aceites usados. En la Figura I.3 se muestra el diagrama de producción de biodiésel a partir de aceites vegetales. El proceso consiste en hacer reaccionar los aceites o grasas animales con metanol en presencia de un catalizador alcalino para obtener ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel) y glicerina como subproducto.

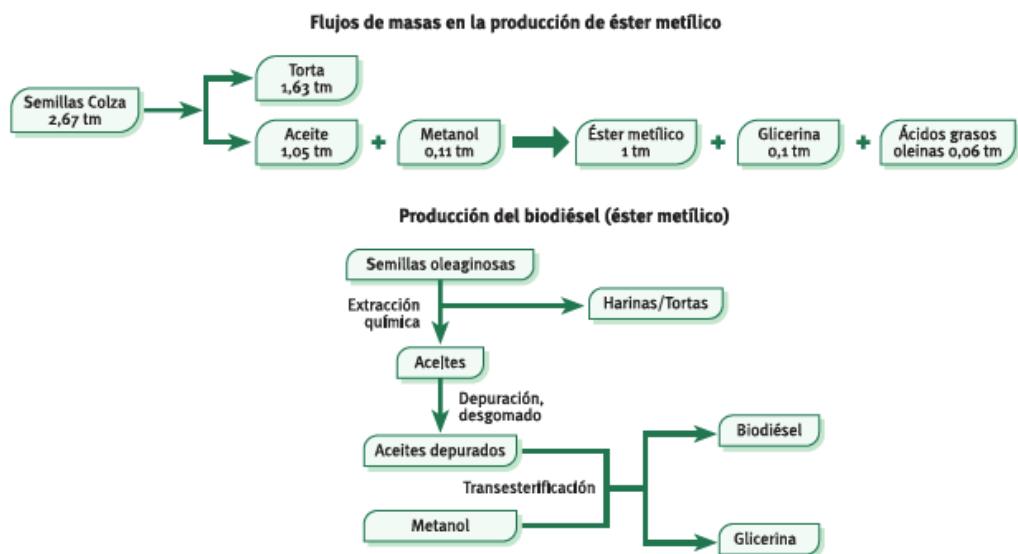
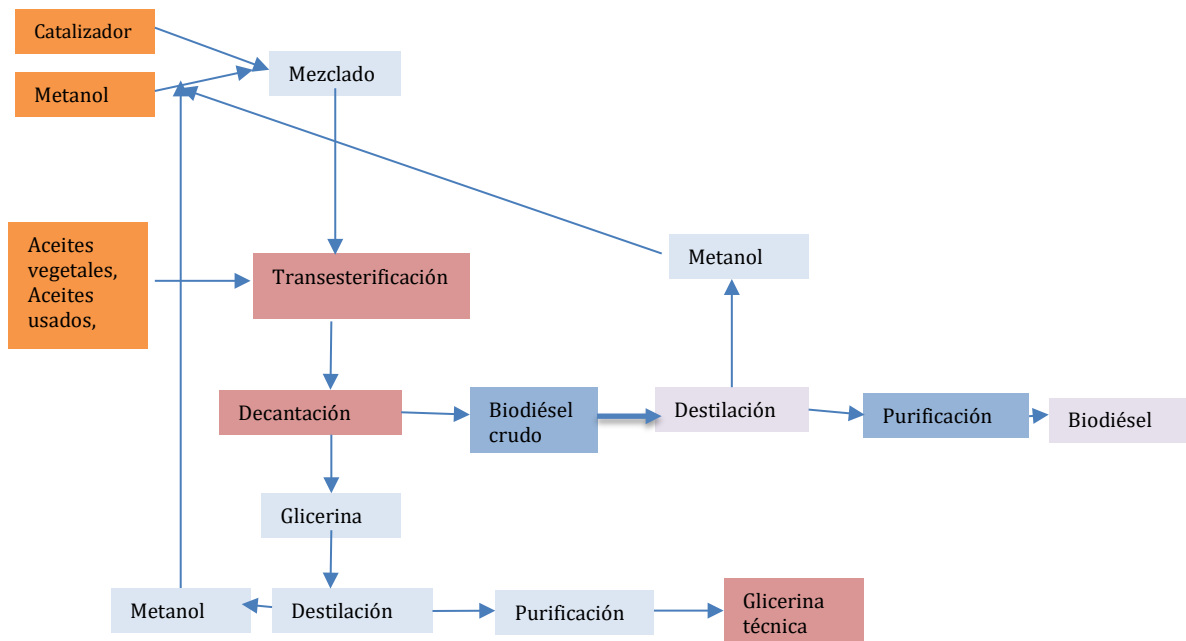


Figura I.3. Diagrama de obtención del biodiésel (IDAE, 2008) [8].

### 1.4.3 Biogás, Digestión anaeróbica:

Como materia prima se pueden utilizar diferentes residuos orgánicos (residuos sólidos urbanos, residuos agrícolas y ganaderos, lodos procedentes de las EDAR, etc.) [27]. El proceso se basa en la degradación de materia orgánica mediante diversos microorganismos en ausencia de oxígeno, obteniéndose una mezcla gaseosa (biogás) de composición variable, según sea el origen de la materia orgánica a biodegradar, así como un residuo sólido con elevada humedad (lodo). La composición del biogás oscila entre un 50-70% de  $\text{CH}_4$ , un 30-40% de  $\text{CO}_2$  y menos del 5% de  $\text{SH}_2$ ,  $\text{H}_2$  y otros gases. El poder calorífico del biogás depende del contenido en  $\text{CH}_4$ , oscilando alrededor de  $5.000 \text{ kcal/m}^3$ . El lodo digerido obtenido en el proceso es muy rico en nutrientes que sirven para las plantas y normalmente es utilizado como fertilizante orgánico. En la Figura 1.4 se muestra el diagrama de flujo para la obtención del biogás

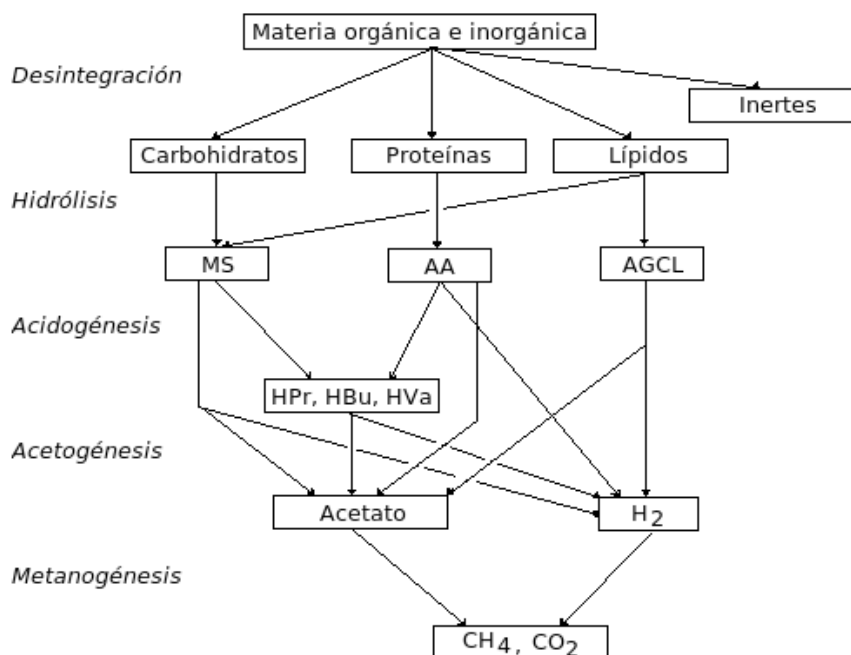


Figura 1.4. Diagrama de flujo de un proceso de digestión anaerobia [28].

### 1.4.4 Gasificación, Procesos termoquímicos:

La gasificación es la oxidación parcial de la biomasa en un medio pobre en oxígeno. Los productos obtenidos son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ . La relación entre estos elementos es variable dependiendo de la temperatura, tamaño de partícula, humedad del residuo utilizado, presión de oxígeno, tiempo de reacción y características del residuo. En la gasificación se obtiene:

- **Gas pobre:** producido con biomasa seca y pequeña cantidad de aire. Tiene un poder calorífico bajo comprendido entre 800 y 1300 kcal/m<sup>3</sup>. En todo proceso de gasificación, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) se reducen al máximo posible en monóxido de carbono, hidrógeno y metano, que son los principales componentes combustibles del **gas pobre**.
- **Gas de síntesis:** producido gasificando la biomasa con oxígeno y vapor de agua. Tiene un poder calorífico entre 100 y 2600 kcal/m<sup>3</sup>. Contiene cantidades variables de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ .

### 1.4.5 Pirólisis, Procesos termoquímicos:

La pirólisis es la descomposición de la materia orgánica por un calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Como producto se obtiene, por un lado, un residuo gaseoso formado principalmente por  $\text{H}_2$ , hidrocarburos y  $\text{CO}_x$ , un residuo líquido (bioaceites) y carbón vegetal (biochar). Los bio-aceites se pueden tratar mediante diferentes procesos (hidrodesoxigenación, reformado catalítico) para utilizarlo como biocombustibles.

## 1.5 BENEFICIOS Y DESVENTAJAS DEL USO DE BIOCARBURANTES

La Unión Europea desde incicios de siglo ha apostado fuertemente por los biocarburentes para disminuir la gran dependencia actual energética del petróleo, así como para conseguir frenar el constante aumento de  $\text{CO}_2$  a la atmosfera. Por otro lado las reservas de petróleo se encuentran en países en conflicto y que normamente tienen una alta inestabilidad política lo que provoca falta de suministros, fluctuaciones del precio del petróleo por cuestiones meramente políticas, económicas, estratégicas o sociales, mientras que, en contraposición, cualquier biocombustible puede ser para

cualquier país una fuente de energía autóctona, de manera que cada país puede autoabastecerse generando biocombustibles que sean fáciles de obtener según características u hábitos del propio país. Muchos tipos de beneficios son los que se extraen de los biocarburantes. A continuación, se resumen los más importantes [29][30]:

- *Beneficios medioambientales:* Numerosas ventajas son las que presentan los biocombustibles desde el punto de vista medio ambiental. A destacar entre todas la reducción en las emisiones globales de GEI, producido como consecuencia directa de sustituir derivados del petróleo por estos biocarburantes. Como es lógico, Los biocarburantes liberan CO<sub>2</sub> durante su combustión ya que toda combustión libera CO<sub>2</sub>. No obstante, este CO<sub>2</sub> fue previamente absorbido por la materia vegetal, en el proceso de fotosíntesis (Figura 1.5) cerrando el ciclo de vida del CO<sub>2</sub>. Aun así, el balance de emisiones no es neutro. Esto es debido a que se producen algunas desviaciones en el ciclo del CO<sub>2</sub> debidas a emisiones producidas por, por ejemplo, la maquinaria agrícola utilizada para obtener la materia prima, el consumo energético de las instalaciones de producción (aunque estas pueden llegar a autoabastecerse), el transporte de la materia prima a las plantas de producción y la distribución a los puntos de venta de los biocarburantes ya elaborados. Todo esto es evitable si en vez de combustibles fósiles derivados del petróleo se utiliza el propio biocombustible en toda la cadena del ciclo de vida del CO<sub>2</sub> del proceso. Por ejemplo, el metanol que se utiliza como materia prima principal para producir biodiésel, tiene un origen no renovable, pero bien es cierto que se puede recuperar en el proceso y por tanto solo habría que reponer las pérdidas, simplemente el consumo de la pérdida de rendimiento en el proceso de recuperación. En cualquier caso, la reducción de emisiones es mas que significativa cuando se utilizan los biocombustibles en comparación con los combustibles fósiles [10]. De acuerdo con las estimaciones oficiales de la CNMC en 2019, los biocarburantes consumidos en nuestro país en 2018, redujeron las emisiones a la atmósfera de GEI en el transporte en un 64% con respecto a los combustibles fósiles sustituidos y evitaron la emisión a la

atmósfera de casi 3,9 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente. Esto supuso un ahorro económico de 61 millones de euros en términos de derechos de emisión.

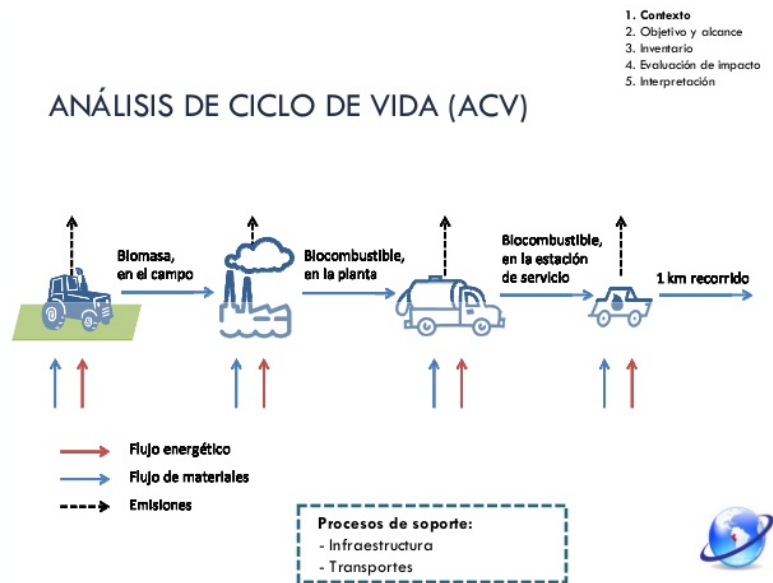


Figura I.5. Ciclo de vida de los biocombustibles [31]

Presentan una toxicidad mínima ya que reducen significativamente las emisiones de la mayoría de los gases contaminantes en relación a sus equivalentes fósiles. Estas emisiones son: hidrocarburos inquemados, óxido de azufre, monóxido de carbono o partículas en suspensión. Las emisiones de azufre y compuestos aromáticos al medio ambiente son casi nulas [29] [30].

Uso de residuos. El manejo, tratamiento y eliminación de residuos de los aceites usados conlleva un costo energético y económico para los ayuntamientos. En el caso de los aceites de cocina de desecho, se pueden usar para producir biodiésel y reducir estos costos de eliminación y minimizar el balance general de GEI, principalmente CO<sub>2</sub>.

Mayor poder lubricante. Esto reduce la necesidad de incorporar aditivos en el combustible para mejorar dicha propiedad.

Biodegradabilidad. El biodiésel se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diésel, lo que significa reducir el impacto en caso de derrame accidental y también se puede utilizar como disolvente para la limpieza de derrames de diésel.

Por otro lado también evitan el deterioro ambiental que se produce por las explotaciones de los pozos petrolíferos de los yacimientos fósiles, así como los riesgos que se generan en el transporte debido a la alta contaminación del petróleo.

Otro punto a favor, es que actualmente una gran parte del biodiésel producido en el mundo es a partir de aceites vegetales usados, como es el caso del biodiésel producido durante la investigación de esta Tesis Doctoral, con lo que además de obtener un biocarburante, se está utilizando un residuo con la capacidad de contaminar una media de 1.000 L de agua por cada litro de aceite [8]. Pero la tendencia actual es la reutilización de desechos para la producción de biocombustibles no el uso de materias primas, como los aceites vegetales, que podrían usarse para alimentación.

Mayor número de cetano. Esto mejora el proceso de combustión, lo que aumenta la relación de compresión del motor, aumenta la velocidad de ignición y produce menos ruido.

Almacenamiento y transporte más seguro. El biodiésel tiene un punto de inflamación más alto que el diésel y puede explotar a una temperatura de 150 °C (el punto de inflamación del combustible diésel oscila entre 52 y 96 °C)

- *Beneficios socioeconómicos:* Bien es cierto que el número de puestos de trabajo directos que puede generar una planta de producción de biocarburantes que sea de tamaño medio no es demasiado grande, no supera los 100 empleados. Pero si hay que tener en cuenta el elevado número de empleos indirectos que pueden generar. Actualmente, las plantas suelen ser resultado de la unión de varias empresas cuya dedicación tiene puntos comunes en los biocarburantes: empresas que sean del sector alimentario y que son las que aportan excedentes, empresas energéticas que aporten subproductos o residuos; aquellas empresas que se dediquen a la gestión y recogida de aceites usados y que venden dichos aceites en este caso a productores de biodiésel, etc [8].
- *Beneficios estratégicos:* Como se ha comentado en la actualidad existe una dependencia total del petróleo y sus derivados, que se encuentran almacenados en yacimientos de un reducido número de países productores y cuyo mercado, como se ha comentado, está controlado por las grandes empresas petrolíferas. Por consiguiente, una amplia producción de

biocarburantes pondría fin a este monopolio, minimizando la dependencia energética actual del petróleo y otorgando una mayor seguridad de abastecimiento energético. [32].

No obstante, existen importantes impedimentos económicos, sociales y tecnológicos para cumplir los objetivos marcados [8]:

- El coste de producción es más elevado que el propio de los carburantes procedentes del petróleo. El principal problema en la producción del biodiésel es el costo de la materia prima que podría representar hasta el 75% del costo total de producción [33], lo que resulta en precios de biodiésel 1,5 veces superiores a los del petróleo diésel [34]. Una forma de reducir costos es el uso la utilización de los aceites usados (AU) del sector HORECA (hoteles, restaurantes y catering) como materia prima, ya que estos aceites son 2 o 3 veces más baratos que los aceites vegetales procedentes de cultivos vegetales [35] y ya son, actualmente, productos de desecho.
- En el caso de cultivos no sostenibles, puede provocar deforestación de zonas sensibles. Además, las condiciones climatológicas y sus fluctuaciones influyen en la producción de biocombustibles. La disponibilidad de materias primas para la producción de biocombustibles es clave y esta depende de la estación del año y de la fertilidad del terreno según su localización en el mundo, tipo de terreno, técnica de cultivo, etc.
- No hay suficiente extensión agrícola disponible para la producción de biocarburantes si se pretende sustituir completamente a los combustibles fósiles ya que también se tiene que dedicar a la alimentación humana. Por ello, como se acaba de mencionar, es fundamental la obtención de estos biocombustibles a partir de residuos o desechos y no se dependa de cultivos, de temporadas, de clima, de espacio, etc.
- Como se ha dicho, las materias primas usadas para la producción de biocombustibles compiten actualmente con el mercado alimentario. Es necesario desmarcarse en este sentido y buscar la producción de biocarburantes de nueva generación.

- Los biocarburantes tienen un potencial energético inferior respecto a los combustibles fósiles porque los combustibles fósiles convencionales están compuestos por carbono e hidrógeno, mientras que la materia orgánica también contiene oxígeno. Para este inconveniente se estudia en esta Tesis Doctoral la obtención y formulación de los bioaditivos oxigenados que mejoren las propiedades de los biocarburantes asemejándolos a los combustibles fósiles.
- La tecnología actual de producción de biocarburantes a partir de biomasa tiene rendimientos energéticos aún inferiores a los procesos de obtención de combustibles fósiles. He aquí otro de los puntos fundamentales de estudio de esta Tesis Doctoral: el diseño y fabricación de un reactor que mejore dichos rendimientos haciendo así competitivo el proceso de fabricación de biodiésel comparado con el de fabricación de diésel convencional.

Por tanto, y para resumir, es necesario procesos y tecnologías innovadoras de producción (reactor de flujo oscilatorio), que puedan usar como materia prima 100% residuos agroforestales y urbanos (aceite de fritura usado), y así eviten la competencia con materias primas de uso alimentario y, por último, mejoren las propiedades de los biocarburantes para hacerlos igual de eficientes que los combustibles fósiles (obtención de bioaditivos oxigenados).

## 1.6 ESTUDIO DE MERCADO

En la Figura 1.6 se observa cómo han evolucionado la producción, el consumo doméstico y las exportaciones de biodiésel en los últimos años concretamente desde el 2008 al 2016.

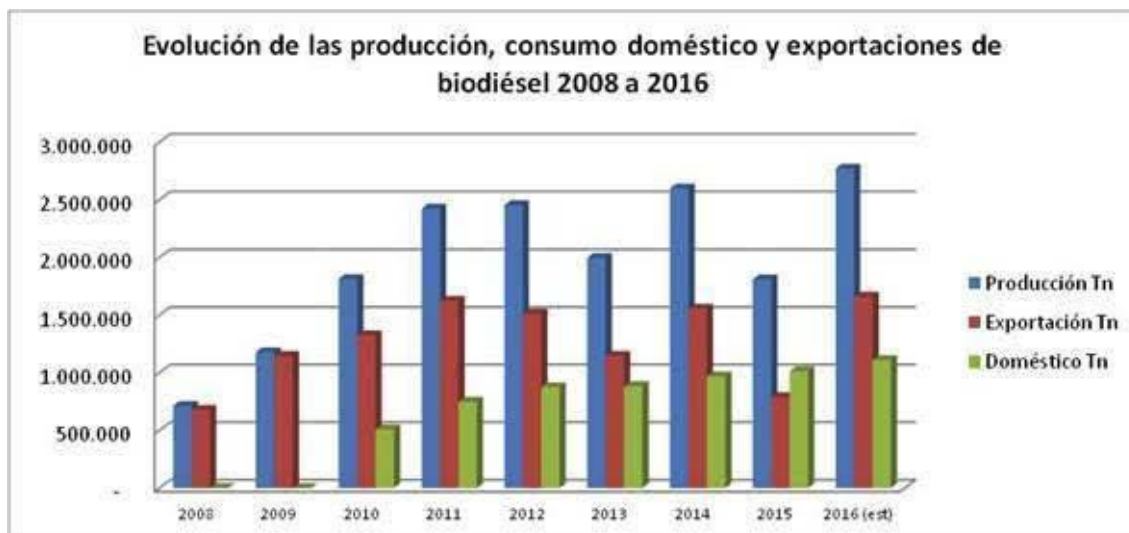


Figura I.6. Evolución de la producción, consumo doméstico y exportaciones de biodiésel (APPA 2014) [36]

La situación del biodiésel de España no presenta una perspectiva optimista. El consumo de biodiésel en 2014 se elevó hasta un total de 597.886 toneladas, lo que representa una disminución de 3,0% respecto al año anterior y 59,5% en comparación con 2012. La contribución del biodiésel en el mercado de biocombustibles español en 2014 fue del 51,1%, reduciéndose con respecto a su año anterior (57,5%). La producción de biodiésel en las plantas españolas en 2014 se situó en 894,3 t, representando un incremento de un 54,1% sobre el año anterior y la mayor producción desde 2010 [38].

Por otra parte, según el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital [39], el precio de venta al público (PVP) del diésel en enero de 2018 es de 1,162 €/L (Figura I.7), el precio sin impuesto es de 0,593 €/L al que hay que sumarle el impuesto europeo (IE) de 0,367 €/L más el IVA que sería 0,202 €/L, debido a que a partir de 1 de septiembre de 2012 el IVA de los carburantes pasó a ser del 21,0% (Figura I.8). Además, hay un impuesto sobre hidrocarburos del tramo autonómico que en Andalucía es de 0,048€/L. Por lo tanto, el porcentaje de impuestos en el PVP es del 49,0%, lo cual quiere decir que prácticamente la mitad del precio del litro es de impuestos.



### PRECIOS E IMPUESTOS DE LA GASOLINA Y DEL GASÓLEO DE AUTOMOCIÓN EN LA U.E.

PRECIOS DE GASOLINAS Y GASÓLEOS

Enero 2018	GASOLINA 95						GASÓLEO DE AUTOMOCIÓN					
	PVP	PSI	IE	IVA en cts/litro	IVA en porcentaje	Porcentaje de impuestos en el PVP	PVP	PSI	IE	IVA en cts/litro	IVA en porcentaje	Porcentaje de impuestos en el PVP
ESPAÑA	125,4	57,5	46,1	21,8	21,0%	54,2%	116,2	59,3	36,7	20,2	21,0%	49,0%
MED_POND_EUROZ	141,9	52,5	65,0	24,5	20,8%	63,0%	127,7	56,0	49,7	22,0	20,8%	56,2%
MED_POND_TPE	138,1	51,9	61,8	24,4	21,5%	62,4%	127,9	55,9	49,4	22,6	21,5%	56,3%
ALEMANIA	136,6	49,3	65,5	21,8	19,0%	63,9%	120,0	53,8	47,0	19,2	19,0%	55,2%
AUSTRIA	120,6	51,2	49,3	20,1	20,0%	57,6%	115,7	55,4	41,0	19,3	20,0%	52,1%
BÉLGICA	135,8	50,7	61,5	23,6	21,0%	62,6%	130,5	54,0	53,8	22,6	21,0%	58,6%
BULGARIA	104,4	50,7	36,3	17,4	20,0%	51,4%	104,7	54,2	33,0	17,4	20,0%	48,2%
CHEQUIA	119,8	48,6	50,4	20,8	21,0%	59,4%	117,3	53,9	43,0	20,4	21,0%	54,0%
CHIPRE	123,0	54,4	49,0	19,6	19,0%	55,8%	124,5	58,6	46,1	19,9	19,0%	53,0%
CROACIA	131,1	53,0	51,9	26,2	25,0%	59,6%	124,9	58,7	41,1	25,0	25,0%	53,0%
DINAMARCA	153,8	61,0	62,0	30,8	25,0%	60,3%	130,5	62,2	42,3	26,1	25,0%	52,4%
ESLOVAQUIA	131,6	51,6	58,0	21,9	20,0%	60,8%	119,1	57,7	41,6	19,9	20,0%	51,6%
ESLOVENIA	129,7	48,7	57,6	23,4	22,0%	62,5%	124,2	51,6	50,2	22,4	22,0%	58,5%
ESTONIA	128,2	53,7	53,1	21,4	20,0%	58,1%	127,7	59,4	47,0	21,3	20,0%	53,5%
FINLANDIA	146,0	50,9	66,9	28,3	24,0%	65,2%	135,0	62,2	46,7	26,1	24,0%	53,5%
FRANCIA	145,9	53,2	68,4	24,3	20,0%	63,6%	137,2	54,8	59,5	22,9	20,0%	53,9%
GRECIA	154,3	53,3	71,1	29,9	24,0%	65,4%	131,6	64,0	42,1	25,5	24,0%	60,1%
HOLANDA	158,8	52,6	78,6	27,6	21,0%	66,9%	129,2	57,0	49,8	22,4	21,0%	51,4%
HUNGRÍA	117,2	52,7	39,6	24,9	27,0%	55,1%	120,9	58,7	36,5	25,7	27,0%	55,9%
IRLANDA	139,4	52,5	60,8	26,1	23,0%	62,3%	128,5	54,6	49,9	24,0	23,0%	51,4%
ITALIA	156,4	55,4	72,8	28,2	22,0%	64,6%	143,8	56,2	61,7	25,9	22,0%	57,5%
LETONIA	121,7	48,9	51,6	21,1	21,0%	59,8%	112,4	50,7	42,2	19,5	21,0%	61,0%
LITUANIA	116,8	53,1	43,4	20,3	21,0%	54,5%	108,5	55,0	34,7	18,8	21,0%	54,9%
LUXEMBURGO	118,9	55,4	46,2	17,3	17,0%	53,4%	105,8	56,9	33,5	15,4	17,0%	49,3%
MALTA	131,0	56,1	54,9	20,0	18,0%	57,2%	118,0	52,8	47,2	18,0	18,0%	46,2%
POLONIA	113,2	51,9	40,1	21,2	23,0%	54,1%	110,6	54,8	35,1	20,7	23,0%	55,3%
PORTUGAL	152,1	57,7	65,9	28,4	23,0%	62,0%	132,9	60,9	47,1	24,9	23,0%	50,4%
REINO UNIDO	136,6	48,3	65,5	22,8	20,0%	64,6%	140,5	51,6	65,5	23,4	20,0%	54,1%
RUMANIA	113,8	53,0	42,6	18,2	19,0%	53,4%	116,0	57,9	39,6	18,5	19,0%	63,3%
SUECIA	150,3	55,0	65,2	30,1	25,0%	63,4%	149,5	73,1	46,5	29,9	25,0%	50,1%

Figura I.7. Precio e impuestos de la gasolina y del gasóleo en la UE [37].



### SEGUIMIENTO DE PRECIOS EN ESPAÑA

PRECIOS DE GASOLINAS Y GASÓLEOS

- Por Ley 2/2012, de 29 de junio, de Presupuestos Generales del Estado, se integra el Impuesto de Ventas Minoristas de determinados hidrocarburos en el Impuesto Especial de Hidrocarburos. Como resultado de esta integración, el antiguo impuesto de hidrocarburos pasa a ser el nuevo tipo estatal general del Impuesto sobre Hidrocarburos. El antiguo tramo estatal del IVMDH pasa a ser el nuevo tipo estatal especial del Impuesto sobre Hidrocarburos. Y el antiguo tramo autonómico del IVMDH pasa a ser el nuevo tipo autonómico del Impuesto sobre Hidrocarburos.
- A partir del 1 de septiembre de 2012 el IVA de los carburantes en la Península y Baleares es del 21% (antes era del 18%).
- La Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales, modificada por la Ley 53/2002, de 30 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social, establece que hasta el 31 de diciembre de 2012 se aplicaba a los biocarburos (hasta un 7% de éster metílico o análogo que va mezclado con el gasóleo A y alrededor del 4% de bioetanol o análogo que va mezclado con la gasolina 95) un tipo de 0 euros por 1.000 litros. A partir del 1 de enero de 2013 estas cantidades de biocarburos se gravan con los tipos aplicables a la parte fósil del carburante. Se estima que ello supuso un aumento en enero de 2013 de alrededor de 2,1 céntimos por litro respecto a diciembre en el caso de la gasolina y 1,6 en el caso del gasóleo de automoción, comparando con la evolución en la eurozona y descontando el incremento del tramo autonómico en Asturias.
- Desde el 1 de enero de 2013 hasta hoy distintas comunidades autónomas han modificado en distintas ocasiones el tipo impositivo del tramo autonómico del Impuesto sobre Hidrocarburos. Se muestra en la siguiente tabla, a título informativo, los tipos impositivos vigentes en el mes correspondiente al presente informe mensual.

CCAA	TIPO IMPOSITIVO DEL TRAMO AUTONÓMICO DEL IMPUESTO DE HIDROCARBUROS	
	GASOLINA (€/1.000 litros)	GASOLEO DE USO GENERAL (€/1.000 litros)
Andalucía	48	48
Aragón	24	24
Asturias	48	40
Baleares	48	48
Canarias	N/A	N/A
Cantabria	0	0
Castilla La Mancha	48	48
Castilla y León	0	0
Cataluña	48	48
Extremadura	38,4	38,4
Galicia	48	48
La Rioja	0	0
Madrid	17	17
Murcia	48	48
Navarra	0	0
País Vasco	0	0
C. Valenciana	48	48

Figura I.8. Seguimiento de precios en España [37].



**PRECIOS MEDIOS CON IMPUESTOS DE LA GASOLINA  
95 Y DEL GASÓLEO DE AUTOMOCIÓN POR  
PROVINCIAS**

PRECIOS DE  
GASOLINAS  
Y GASÓLEOS

Enero 2018

PROVINCIA	PVP G95	PROVINCIA	PVP G95	PROVINCIA	PVP GOA	PROVINCIA	PVP GOA
SORIA	119,6	CIUDAD REAL	124,8	SORIA	111,1	MADRID	115,8
NAVARRA	120,5	VALENCIA / VALÈNCIA	124,9	NAVARRA	111,7	CIUDAD REAL	115,8
SEGOVIA	120,8	GUIPÚZCOA	125,0	SEGOVIA	112,5	GUIPÚZCOA	115,9
ZAMORA	120,9	ALBACETE	125,2	RIOJA (LA)	112,8	GRANADA	116,1
SALAMANCA	121,2	TOLEDO	125,7	SALAMANCA	113,1	HUELVA	116,3
PALENCIA	121,3	GUADALAJARA	125,7	BURGOS	113,2	CÓRDOBA	116,3
ÁVILA	121,4	JAÉN	125,7	LEÓN	113,3	TARRAGONA	116,3
HUESCA	121,7	HUELVA	125,8	PALENCIA	113,4	CÁDIZ	116,3
BURGOS	121,9	TARRAGONA	125,8	TERUEL	113,8	ALICANTE	116,5
RIOJA (LA)	122,1	SEVILLA	126,0	ÁVILA	113,8	SEVILLA	116,7
LEÓN	122,2	CUENCA	126,1	BADAJOS	114,0	JAÉN	116,8
VALLADOLID	122,4	OURENSE	126,3	HUESCA	114,1	BARCELONA	116,9
TERUEL	123,1	CÓRDOBA	126,4	ZAMORA	114,3	TOLEDO	116,9
CANTABRIA	123,3	BARCELONA	126,4	ÁLAVA	114,6	ALBACETE	117,0
ZARAGOZA	123,5	GRANADA	126,8	VALENCIA / VALÈNCIA	114,6	CUENCA	117,4
BADAJOS	123,6	ALICANTE	126,8	LLEIDA	114,8	GIRONA	118,1
MADRID	123,8	GIRONA	127,3	VALLADOLID	114,8	ASTURIAS	118,4
CÁCERES	124,0	CÁDIZ	127,5	VIZCAYA	115,0	MÁLAGA	118,6
LLEIDA	124,1	LUGO	127,6	CANTABRIA	115,0	GUADALAJARA	119,5
ÁLAVA	124,1	PONTEVEDRA	128,4	MURCIA	115,0	OURENSE	120,4
VIZCAYA	124,3	MÁLAGA	129,0	ALMERÍA	115,2	CORUNA (A)	120,4
ALMERÍA	124,4	CORUNA (A)	129,1	CASTELLÓN / CASTELL	115,2	LUGO	121,2
CASTELLÓN / CASTELL	124,5	ASTURIAS	129,9	ZARAGOZA	115,2	PONTEVEDRA	121,4
MURCIA	124,7	BALEARS (ILLES)	131,0	CÁCERES	115,8	BALEARS (ILLES)	121,8

Figura I.9. Precios medios con impuestos de los carburantes por provincias [37]

Si comparamos los precios de los gasóleos por provincias (Figuras I.8 y I.9), estos oscilaban entre un valor mínimo de 1,111€/L en Soria y un valor máximo de 1,299€/L en Asturias en enero de 2018. La provincia de Sevilla tenía un valor medio de 1,167 €/L. En las Figuras I.10 y I.11, se muestran los precios medios de los carburantes nacionales, por autonomías y por provincias, sin impuestos y con impuestos respectivamente. En la Figura I.12 se observa la evolución de los impuestos aplicados a los carburantes desde el 2006 hasta el 2014. Para el gasóleo A ha pasado de un 29,39% a un 33,10%, es decir, ha subido unas 4 unidades aproximadamente.

Con respecto al biodiésel en Andalucía su precio, con IVA, en el 2019 ha sido de 1,305€/L y en Sevilla de 1,336€/L y su precio sin IVA de 0,68136€/L, siendo el porcentaje de impuestos aplicados el mismo que al gasóleo A un 49%, que sería el IE más el IVA.



## RESULTADOS (SIN IMPUESTOS) DEL MUESTREO DE EE.SS.

**Enero 2018**

<b>A. PRECIOS MEDIOS NACIONALES</b>	<b>PSI (cts/l)</b>		
Gasolina eurosúper s/Pb I.O.95	57,46		
Gasóleo automoción	59,28		
<b>B. DIFERENCIAS ENTRE AUTONOMÍAS</b>	<u>Precio medio mínimo</u>	<u>Precio medio máximo</u>	<u>Diferencia</u>
Gasolina eurosúper s/Pb I.O.95	55,80	61,00	5,19
Gasóleo automoción	57,18	62,80	5,62
<b>C. DIFERENCIAS ENTRE PROVINCIAS</b>	<u>Precio medio mínimo</u>	<u>Precio medio máximo</u>	<u>Diferencia</u>
Gasolina eurosúper s/Pb I.O.95	55,27	61,00	5,72
Gasóleo automoción	56,83	62,80	5,97

Figura I.10. Precios de los carburantes (sin impuestos) por muestreo de EESS [37].



## RESULTADOS (CON IMPUESTOS) DEL MUESTREO DE EE.SS.

**Enero 2018**

<b>A. PRECIOS MEDIOS NACIONALES</b>	<b>PVP(cts/l)</b>		
Gasolina eurosúper s/Pb I.O.95	125,35		
Gasóleo automoción	116,18		
<b>B. DIFERENCIAS ENTRE AUTONOMÍAS</b>	<u>Precio medio mínimo</u>	<u>Precio medio máximo</u>	<u>Diferencia</u>
Gasolina eurosúper s/Pb I.O.95	120,50	131,00	10,51
Gasóleo automoción	111,74	121,85	10,11
<b>C. DIFERENCIAS ENTRE PROVINCIAS</b>	<u>Precio medio mínimo</u>	<u>Precio medio máximo</u>	<u>Diferencia</u>
Gasolina eurosúper s/Pb I.O.95	119,57	131,00	11,44
Gasóleo automoción	111,14	121,85	10,71

Figura I.11. Precios de los carburantes (con impuestos) por muestreo de EESS [37].

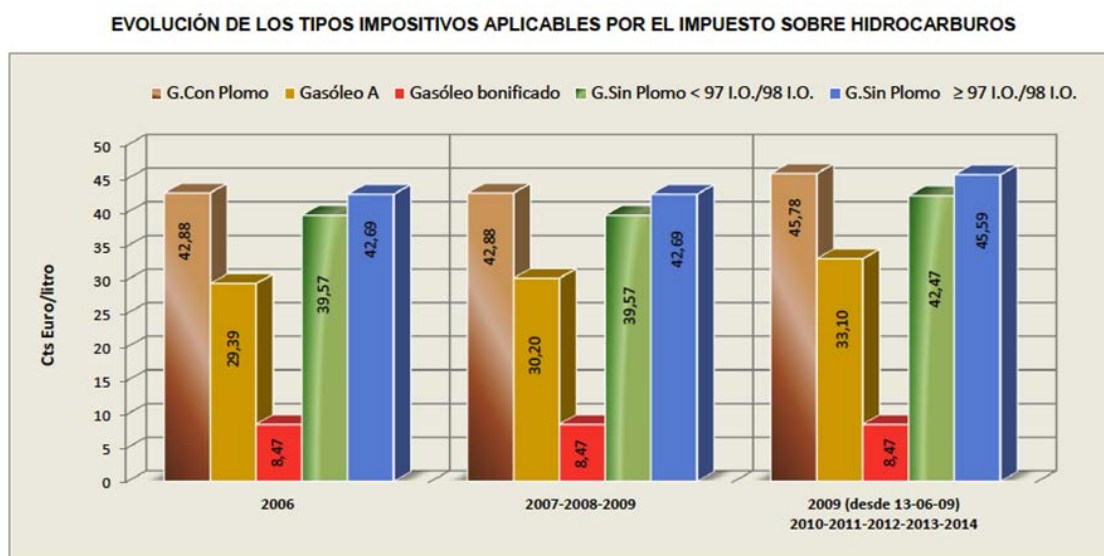


Figura I.12. Evolución de los tipos impositivos aplicables por el impuesto [37].

## 1.7 LOS BIOCARBURANTES EN ANDALUCÍA

El consumo de biocarburantes en Andalucía se muestra en la Tabla I.2, siendo Huelva la provincia que más consume por ktep. Hay que tener en cuenta que sector de los biocarburantes en Andalucía ha experimentado cambios para ajustarse a la demanda del mercado. Aunque se ha producido una disminución en el número de plantas, sigue siendo la comunidad autónoma con mayor capacidad de producción de biocarburantes, concretamente el biodiésel.

Andalucía cuenta actualmente con once plantas de biocarburantes operativas y que en su conjunto representan una capacidad de producción de biocarburantes de 1.281,8 ktep/año. De éstas, siete son fábricas de biodiésel, y cuatro son unidades de producción situadas en las refinerías de petróleo de Cepsa para producción de biocarburantes como aditivos a los carburantes de refinería: dos de ETBE y dos de hidrobiodiésel [38].

**Tabla I.2. Consumo de biocombustibles en Andalucía (Información actualizada a fecha 30 de junio de 2019).**

<b>Provincia</b>	<b>Consumo de biocarburantes 2018 (ktep)</b>
Almería	24,67
Cádiz	29,19
Córdoba	23,12
Granada	29,38
Huelva	51,73
Jaén	21,26
Málaga	42,69
Sevilla	48,35
<b>Andalucía</b>	<b>270,39</b>

Estas plantas, funcionando a plena capacidad, podrían haber aportado el 20% del total del carburante para transporte que se consumió en 2018 en Andalucía.

La Agencia Andaluza de la Energía ofrece subvenciones a empresas que instalen y pongan en funcionamiento plantas de biocarburantes con tecnología de segunda generación.

### **1.7.1 Empresas de distribución y comercialización de biocarburantes**

Andalucía es la segunda comunidad autónoma en puntos de distribución de biocarburantes en estaciones de servicio en mezclas específicas superiores a las exigidas por la obligación de consumo. En la Figura I.13 se muestran los distintos puntos de suministro de biocombustibles.

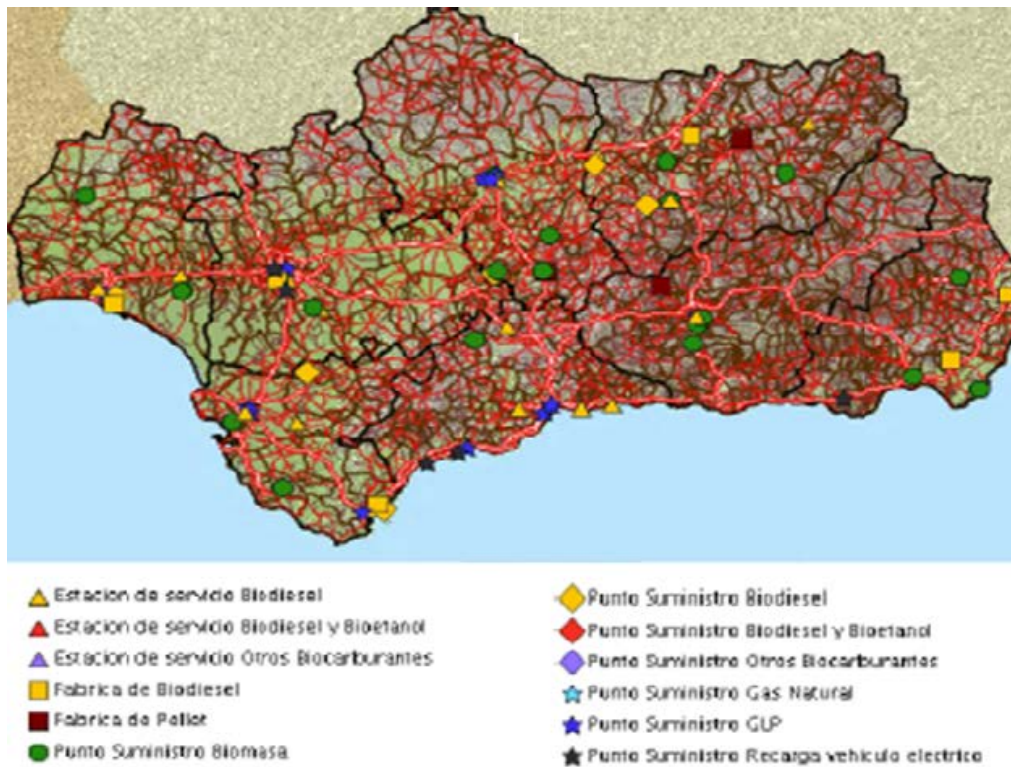


Figura 1. Puntos de suministro de biocombustibles en Andalucía [39].

## 2 ACEITES VEGETALES

### 2.1 ACEITES VEGETALES USADOS

Se define como residuo “cualquier sustancia u objeto que su poseedor desecha o tenga obligación de desechar”, según la Ley 22/2011, de 28 de julio [40].

El problema que generan los residuos urbanos es de amplio conocimiento por la sociedad. Tanto la recogida como el tratamiento posterior deben orientarse hacia la obtención, en la medida de lo posible, de productos reutilizables o reciclados, reduciendo así el impacto que sobre el medio ambiente produce la generación de residuos.

El consumo doméstico de aceites vegetales obtenidos a partir de soja, girasol y oliva genera un tipo de residuo urbano particularmente contaminante. Estos aceites, una vez utilizados, son generalmente vertidos a la red de alcantarillado, produciéndose una contribución negativa al medio ambiente.

El aceite usado (AU), también denominado aceite vegetal usado, es aquel aceite que procede de establecimientos que lo han utilizado en acciones de cocción o/y fritura, para elaborar productos comestibles y que ha sufrido un proceso térmico que ha modificado las características propias del producto original, no pudiendo ser usado para el consumo humano y convirtiéndose en un residuo contaminante.

Según el Ministerio de Agricultura y Medio Ambiente en 2015 [41], anualmente se consumen unas 850.000 t de aceite y se estima que pueden generarse unos 150 millones de litros anuales de aceite vegetal usado. Hay que tener en cuenta que:

- 1 litro de AU puede llegar a contaminar a más de 1.000 litros de agua.
- Su acumulación en desagües cloacales y pluviales, favorece la obstrucción de conductos y la aparición de colonias de roedores e insectos.
- Se acumulan en la superficie de los ríos impidiendo el paso de la luz solar y del oxígeno, contribuyendo así a mortalidad de la flora y la fauna acuática. Por otra parte, la eliminación de AU en plantas depuradoras representa una gran parte de los costes operativos de depuración.

---

Por ello, el aprovechamiento de los aceites vegetales usados ha adquirido una gran importancia en los últimos años. . Ello ha impulsado la creación de empresas y de proyectos que utilizan AU como materia prima en la fabricación del biodiésel. De esta manera se han ampliado los lugares de recogida de AU, que hasta hace pocos años se limitaban a grandes centros de consumo, y que en la actualidad alcanzan la recogida domiciliaria. La cantidad de AU que se recogen anualmente supera las 14.000 toneladas, y son casi exclusivamente del sector HORECA (Hostelería, Restauración y Catering). La Agencia Andaluza de la energía ha elaborado el Potencial de Biomasa en Andalucía e incluye los potenciales de AU en el ámbito municipal.

En la Tabla I.3 se resume el potencial de aceites vegetales usados a nivel provincial a lo largo de un año.

Tabla I.1: Toneladas de aceites usados al año en Andalucía [42].

PROVINCIA	POTENCIAL DE AU	
	Toneladas	ktep
ALMERÍA	4.775,02	4,30
CADIZ	8.660,91	7,79
CÓRDOBA	5.642,51	5,08
GRANADA	6.149,13	5,53
HUELVA	3.561,59	3,21
JAEN	4.401,02	3,96
MÁLAGA	11.431,37	10,29
SEVILLA	13.294,29	11,96

Una de las empresas gestoras de AU y que ha colaborado desinteresadamente aportando el AU utilizado en la realización de esta Tesis Doctoral ha sido Grupo BIOSEL S.L. Los objetivos principales de esta empresa (Figura I.14) son reducir, reutilizar y reciclar.

Figura I.14. Objetivos de la Empresa Grupo Biosel S.L. (<http://grupobiosel.es>).

Reciclando AUs, Grupo BIOSEL S.L. persigue:

- Eliminar un residuo altamente contaminante de la red de alcantarillado y de las EDAR.

- Fomentar la producción de biocombustibles en España.
- Reducir la dependencia energética de España con otros países.
- Crear nuevos puestos de trabajo en el área de gestión del aceite y fabricación de biocombustibles.
- Reducir la presencia de sustancias nocivas en la cámara de combustión respecto a la combustión del diésel.
- Abaratar la depuración de aguas residuales.

## 2.2 ALTERACIONES DE LOS ACEITES DURANTE EL PROCESO DE FRITURA

Los aceites vegetales están constituidos principalmente por triglicéridos, compuestos resultantes de la combinación del glicerol con tres ácidos grasos iguales o distintos. También están presentes, en menor proporción, monoglicéridos y diglicéridos, en los que cada molécula de glicerol se combina con uno o con dos moléculas de ácidos grasos, respectivamente. Por lo general, existe igualmente la presencia de ácidos grasos libres, que son los responsables de la acidez de los aceites. En ese medio están disueltas otras sustancias como vitaminas, esteroides (colesterol en las grasas animales y fitoesteroides en las vegetales), pigmentos (la clorofila responsable de los tonos verdes, los carotenoides amarillos y rojos) y otras sustancias liposolubles (tocoferoles...). Los ácidos grasos pueden ser saturados, monoinsaturados y poliinsaturados.

Dependiendo del tipo de aceite, el porcentaje de los ácidos grasos puede variar. En la Tabla I.4 se muestra la composición media de dos aceites vegetales, oliva y girasol [43].

**Tabla I.2. Composición de los aceites vegetales (valor medio en % del total de los principales ácidos grasos) [45].**

Ácidos grasos	Oliva	Girasol
Ácido láurico (C12:0)	0	≤0,01
Ácido mirístico (C14:0)	≤0,05	≤0,01
Ácido palmítico (C16:0)		5-8

Ácido palmitoleico (C16:1)	0,3-3	≤0,2
Ácido esteárico (C18:0)	0,5-5	3-7
Ácido oleico (C18:1)	61-83	15-38
Ácido linoleico (C18:2)	2-18	50-72
Ácido linolénico (C18:3)	≥1,5	≤0,2
Ácido arcaico (C20:0)	≤0,5	≤0,6
Ácido gadoleico (C20:1)	0	≤0,3
Ácido behénico (C22:0)	0	≤1
Ácido erúcico (C22:0)	0	0
Ácido lignocérico (C24:0)	0	0

Durante el proceso de fritura, el calor es transferido a los alimentos, lo que hace que éstos sufran cambios químicos y físicos, estos son debido a la interacción entre el aceite y el agua de los alimentos, sobre todo si hay residuos que potencien las reacciones de alteración, actuando como catalizadores [44].

Las principales reacciones químicas que alteran (Tabla I.5) de los aceites al ser calentados son: Hidrolíticas, oxidativa y de polimerización

- *Hidrólisis.* Como resultado de la exposición del aceite o la grasa a altas temperaturas, en presencia de aire y humedad se hidroliza rompiendo los enlaces éster y liberando ácidos grasos libres, monoglicéridos y diglicéridos y, en menor cantidad, metilcetonas y lactonas. Estos compuestos tienen mayor polaridad y menor peso molecular que los triglicéridos (TG) originales. Los diglicéridos, los monoglicéridos y los ácidos grasos no tienen demasiada importancia desde una perspectiva nutricional. Como consecuencia de la hidrólisis aparecen olores y sabores indeseables, y aumenta el índice de acidez (IA) del aceite.

- *Oxidación.* La acción del oxígeno sobre los ácidos grasos poliinsaturados forma compuestos inestables como son los peróxidos y los radicales libres, en estos casos la luz actúa como catalizador. En este proceso se forman aldehídos o cetonas.
- *Térmica.* Los radicales libres, formados en el proceso de oxidación, se combinan entre sí o con los ácidos grasos libres, formando polímeros tanto lineales como cíclicos. Estos compuestos de mayor tamaño y peso molecular aumentan la viscosidad del aceite y la forman espuma. Como resultado se generan monómeros, dímeros, polímeros, monómeros cíclicos, isómeros *trans*, ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos. Originando productos volátiles, que se suelen eliminar durante la fritura, y productos no volátiles, que se incorporan al aceite durante el proceso de fritura y que se pueden incorporar al alimento [45]. Todos estos compuestos no solamente influyen en la calidad del aceite, sino también en la eficiencia del proceso de transformación de los AU a biodiésel.

**Tabla 1.3. Alteraciones que sufre el aceite en el proceso de fritura y los compuestos resultantes de dicho proceso [46].**

Tipo de alteración	Agente causante	Compuestos resultantes
<b>Hidrolítica</b>	Humedad	Ácidos grasos libres Diacilglicerol Monoacilglicerol
<b>Oxidativa</b>	Aire	Monómeros oxidados Dímeros y polímeros oxidados. Compuestos volátiles (aldehídos, cetona, hidrocarburos, etc.) Óxidos de esteroides
<b>Térmica</b>	Temperatura	Dímeros y polímeros no polares. Monómeros cíclicos Isómeros <i>trans</i> y de posición

### 2.3 LEGISLACIÓN

En la orden MAM/304/2002 de 8 de febrero del BOE 43 de 19/02/2002, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y listas europeas de residuos [47], en el Anejo 2 se establece la Lista europea de residuos de conformidad con la letra a) del artículo 1 de la Directiva 75/442/CEE, sobre residuos, y con el apartado 4 del artículo 1 de la Directiva 91/689/CEE, sobre residuos peligrosos (aprobada por la Decisión 2000/532/CE, de la Comisión, de 3 de mayo, modificada por las Decisiones de la Comisión, 2001/118/CE, de 16 de enero, y 2001/119, de 22 de enero, y por la Decisión del Consejo 2001/573, de 23 de julio). Aquí aparecen los AUs en el apartado: 20 Residuos municipales (residuos domésticos y residuos asimilables procedentes de los comercios, industrias e instituciones), incluidas las fracciones recogidas selectivamente, con el código 20.01.25.

La Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 [48] sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas, y en sus antecesoras jurídicas, obligó a los estados miembros a desarrollar planes sobre residuos y otros principios fundamentales, como la obligación de manipular los residuos para que no causen un impacto negativo en la salud y el medio ambiente, el fomento de la aplicación de la jerarquía de residuos y, aplicando el principio «quien contamina paga», el requisito de que los costes de la eliminación de los residuos recaiga sobre el poseedor actual o anterior de los residuos,, o el responsable del producto del que proceden los residuos.

La Ley 10/1998 de Residuos [49] en el artículo 1.1, tiene por objeto prevenir la generación de residuos, establecer el régimen jurídico de su producción y gestión, y fomentar, por este orden, su reducción, su reutilización, reciclado y otras formas de valorización, así como regular los suelos contaminados, con la finalidad de proteger el medio ambiente y la salud de las personas. En el artículo se 12.1 indica que está prohibido el abandono, vertido o eliminación incontrolada de residuos en todo el territorio nacional.

La Ley 22/2011 [40], de 29 de julio, de residuos y suelos contaminados está orienta la política de residuos conforme al principio de jerarquía en la producción y

gestión de los mismos, maximizando el aprovechamiento de los recursos y minimizando los impactos de la producción y gestión de residuos.

El Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022 [50], obliga a disponer planes de gestión de residuos y a la adaptación a los contenidos que la Ley 22/2011 de 29 de julio [40], sobre residuos y suelos contaminados, establece dentro el Plan Estatal Marco.

La resolución del 13 de enero de 2000 de la Secretaria General de Medio Ambiente [51], por la que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos (2000-2006), potencia la recogida selectiva de aceites y grasas vegetales de origen doméstico e industrial a través de empresas especializadas o de los sistemas integrados de gestión de residuos, mediante la dotación de contenedores específicos, campañas de sensibilización y establecimiento de acuerdos con empresas especializadas en su tratamiento y reciclaje.

#### 2.4 USOS DE LOS ACEITES USADOS (AUs)

Los diferentes usos de los AUs dependen del grado de acidez y del índice de peróxidos. Entre ellos se encuentran:

- La fabricación de abonos orgánicos: en plantas de compostaje y lombricultura.
- En la Industria cosmética de fabricación de jabones: jabón vegetal de potasa o jabón negro, verde y vegetal de sosa, jabón blanco o de Marsella con hidróxido de sodio.
- Industria química del sector de la destilación, lubricantes, ceras y velas, pinturas, barnices, combustibles como biodiésel y bioetanol.
- Como materia prima para la producción de biodiésel. El uso de este residuo para la producción de biodiésel tiene grandes posibilidades de tipo ambiental y económico, ya que permite retirarlo del ambiente transformándolo en un biocombustible con un alto valor añadido. En consecuencia, los aceites de fritura son considerados como una alternativa muy atractiva.

## 2.5 RECICLADO DE LOS ACEITES VEGETALES USADOS

El AU que se ha utilizado en esta Tesis Doctoral ha sido proporcionado por la Empresa Grupo Biosel SL. Ésta cumple con las prescripciones de la normativa en materia de recogida, transporte, almacenamiento y valoración del AU de origen doméstico y tiene la correspondiente autorización administrativa para la realización de esta actividad. Esta recogida de AU se lleva a cabo en bares, restaurantes, comedores, freidurías, cafeterías, catering, en los contenedores ubicados en la vía pública, en colegios, etc.

La Empresa Grupo Biosel S.L. procede al acondicionamiento de los AUs. Para ello, el aceite pasará por distintos procesos para eliminar la mayor cantidad de impurezas posible:

1.- El primer paso es la *filtración* (Figura I.15), del que se obtienen dos productos: aceite y zurrapa (Figura I.16).



Figura I.15. Equipo de filtración.



Figura I.16. Sólidos contenidos en el aceite (zurrapa).

2.- El aceite obtenido se vierte en depósitos verticales (Figura I.17) y se deja decantar. En esta etapa se obtiene el AU con pocas impurezas, aguas residuales con un contenido muy elevado en compuestos fenólicos, y un residuo (lodos).



Figura I.17. Depósitos para la decantación del aceite.

3.- Por último, el lodo, procedente del depósito de decantación, se somete a una etapa de centrifugación (Figura I.18 y I.19) donde obtienen tres fases: zurrapa, agua y aceite con un grado de acidez del 26-60%.

El aceite de alto grado de acidez es utilizado para mezclarlo directamente con otros de baja acidez en una proporción 80-20 % o 70-30 %.



Figura I.18. Equipo de centrifugación.



Figura I.19. Zurrapa y aceite usado con IA entorno al 60%.

En la Figura I.20, se resumen la actividad realizada por la empresa Grupo Biosel S.L. desde la recogida del aceite usado hasta su tratamiento de limpieza.

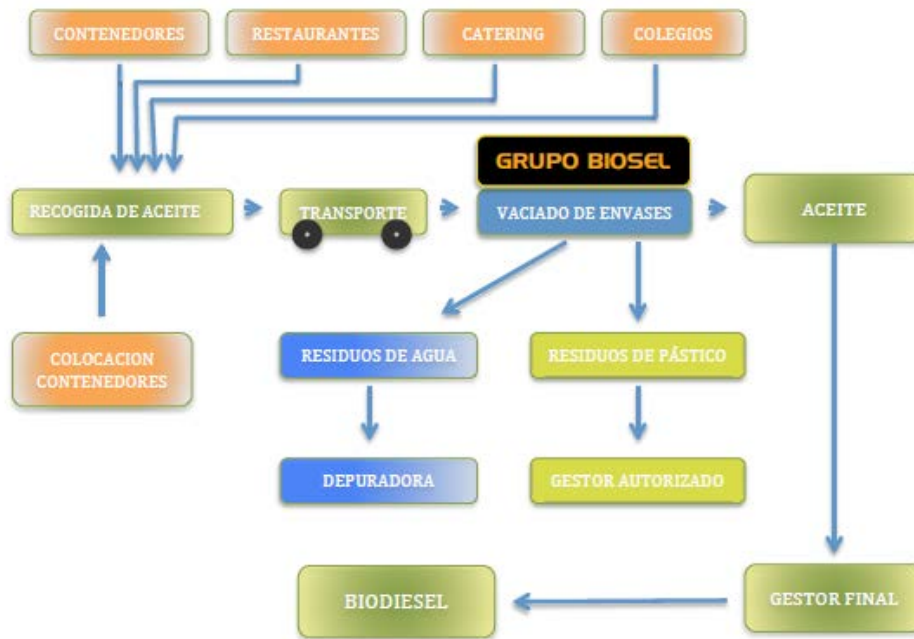


Figura I.20. Esquema del protocolo de recogida de aceite y tratamiento (<http://grupobiosel.es>).

### 3 BIODIÉSEL

El motor diésel, debido a su durabilidad, su eficiencia, su capacidad de par de torsión, es el motor que más se usa en agricultura, industria, construcción y transporte mediante carretera. Hay países como USA en los que el motor diésel no termina de ser la opción más usada en estos sectores (<3% del total del mercado), por el contrario hay regiones, como es el caso de Europa, donde se ha conseguido que la cuota del mercado del diésel sea mayor al 50% de todo el mercado. [52].

En los últimos años, las restricciones de emisiones de GEI de los coches ha hecho que demanda de motores diésel haya disminuido, debido a que, en un principio, los motores diésel contaminan más. Esto se traduce en mayores impuestos y restricciones de emisiones, y dio lugar al escándalo de la Volkswagen en el 2015, que llegó a trucar los aparatos de medida de emisiones para cumplir la normativa europea, la más estricta en este aspecto.

Casos como este hace fundamental el uso de biocombustibles como el biodiésel, que actualmente se mezcla con el diésel para cumplir con los estrictos niveles de la

normativa vigente. Aunque, actualmente, solo una pequeña fracción de combustible usado sea biodiésel, esto ha de ir cambiando por conciencia medioambiental.

El biodiésel, como combustible, tiene características bastantes similares y algunas ventajas con respecto al diésel convencional: viscosidad similar, un poder calorífico relativamente más bajo, mejor eficiencia lubricante (*flash point*), punto de inflamación e índice de cetano superior [53], mejor calidad en los productos de combustión, generando menos emisiones de SO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>, hidrocarburos y material particulado [54]. Es miscible con el diésel en cualquier proporción, de tal modo que puede ser empleado como sustituto total, conocido como B100, o de forma parcial como es el caso de las mezclas B5 o B30 que hacen referencia a la proporción en tantos por cien de biodiésel utilizado en la mezcla. Por ejemplo, B5 es diésel con un 5% de biodiésel.

Actualmente el biodiésel se comercializa en Estados Unidos, Eslovaquia, España, Austria, Alemania, Francia, Italia y República Checa. Como se mencionó con anterioridad, el biodiésel se puede utilizar en mezclas con el diésel, las cuales son estables en cualquier concentración, o como único combustible. Al poder usarse el biodiésel como tal en motores diésel actuales, son pocas o casi ninguna las modificaciones que debería sufrir para operar con total normalidad y garantía [55].

Según la Agencia Internacional de Energía, 2014 [56], considera que el uso actual de los combustibles fósiles es insostenible, ya que las necesidades energéticas estimadas entre 2025 y 2030 aumentarían en un 55%, por lo que la demanda mundial de petróleo llegará hasta el 60%, mientras que la capacidad de producción no llegará a alcanzar esta cuantía.

El biodiésel, definido como ésteres alquílicos de ácidos grasos, obtenido por la transesterificación de los aceites vegetales o las grasas animales con alcoholes de cadena corta (metano, etanol), es un combustible renovable y biodegradable que puede sustituir al diésel convencional sin que haya que realizar ninguna modificación en el motor [57].

En la Figura I.21. podemos observar los diferentes métodos de transformación de aceites en biocombustibles [58].

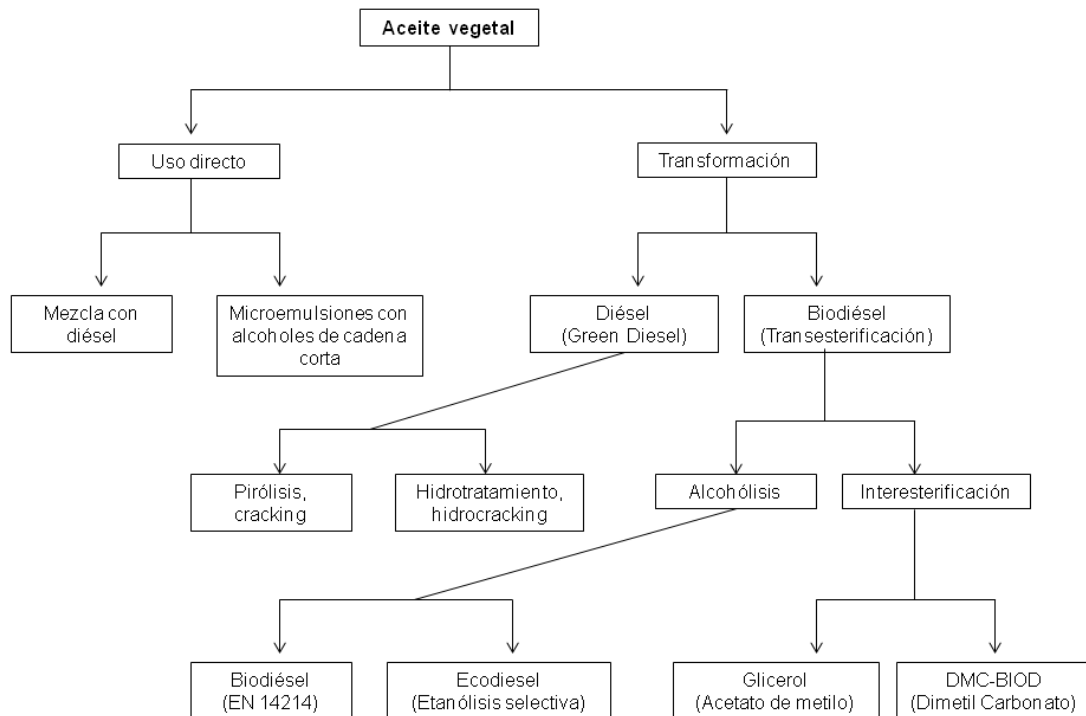


Figura I.21. Métodos de transformación de los aceites vegetales en biocombustibles [58].

Otro de los procesos para producción de biodiésel (Figura I.21), es por craqueo o por hidrotratamiento. La ventaja de estos dos procesos sobre el de la transesterificación es que estos dos últimos no producen glicerol.

El biodiesel, como éster metílico (FAME), procede de la transesterificación de los triglicéridos con metanol. En Brasil, donde el etanol es más barato, se utiliza etanol para transesterificar los triglicéridos, obteniéndose biodiésel de ésteres etílicos. Hay estudios en los que el biodiésel se ha obtenido de grasas animales, aceites vegetales y alcoholes con un bajo peso molecular. Estos estudios incluyen tanto producción como las propias características del biodiésel que han obtenido [59].

Para la producción de biodiésel, inicialmente se usaban los aceites como el de girasol, colza (en torno al 85%), palma o soja. Sin embargo, estos cuatro aceites compiten con los cuatro principales cultivos de semillas oleaginosas destinadas para consumo humano [60]. Una manera de reducir la competencia con el consumo humano es la utilización de aceites no comestibles, reduciéndose así los costes de producción, por ser menos costosos que los anteriores y, además, presentan mayores rendimientos, estos son, por ejemplo, el aceite de ricino [61], de *Jatropha curcas* L. [64], y otros aceites no comestibles de origen indio [62]. También, como alternativa de materia prima más

barata se encuentran las grasas animales [63]. Otra materia prima interesante, por su bajo coste y por considerarse un residuo, son los aceites usados procedentes del sector HORECA, ya que presentan un beneficio ambiental añadido al reutilizar sustancias que, en caso contrario, se deberían gestionar como un residuo [64]. Otra materia prima que se puede usar para la producción de biodiésel son los lípidos que estén en forma de triglicéridos acumulados en los microorganismos, como microalgas, bacterias, hongos y levaduras [32].

En la Tabla I.6 se muestran las características que debe cumplir un biodiésel, según la normativa europea EN 14214 [65], para que se use como biocombustible en motores que sean de combustión interna. En USA, para cuantificar la calidad del biodiésel se sigue la norma ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials) [66]. La calidad del biocombustible depende del tipo y composición del aceite o grasa utilizada como materia prima, del proceso de producción, contenido en agua, estabilidad al almacenamiento, punto de inflamación, índice de yodo, esteres metílicos poliinsaturados y ésteres metílicos del ácido linolénico y punto de obstrucción en frío [60], [59].

Tabla I.4. Especificaciones según la norma EN 14214 del biodiésel en Europa [65]

Ensayos	Unidades	Límites		Método
		Inferior	Superior	
Contenido en FAME	%(m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	101	-	EN ISO 3679
Cantidad de azufre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Numero de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Contenido cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Cantidad en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre	Clasificación	Clase1	Clase1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	horas	6,0	-	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
Índice de yodo	g I <sub>2</sub> /100g	-	120(140) <sup>a</sup>	EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	-	12,0	EN14103
Ésteres metílicos poliinsaturados	% (m/m)	-	1	-
Cantidad en metanol	% (m/m)	-	0,2	EN 14110
Cantidad en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,8	EN 14105
Cantidad en diglicéridos	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Cantidad en triglicéridos	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Cantidad en fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107
Punto de obstrucción del filtro en frío (POFF)	°C	-	-	EN 116 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> El límite en España es 140g I<sub>2</sub>/100g por la naturaleza de los aceites vegetales disponibles en esta región.

<sup>b</sup> Según la estación y el país, se dan diferentes opciones para las propiedades dependientes de las condiciones climatológicas.

### 3.1 REACCIONES LLEVADAS A CABO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

La reacción de transesterificación de los aceites y grasas es el método más empleado en el proceso de producción de biodiésel, ya que el producto obtenido tiene una composición parecida al diésel convencional [67], [68], [69]. En la Figura I.22 se muestra un proceso tipo de producción de biodiésel a partir de aceites usados, donde se puede observar una etapa previa de limpieza del aceite usado, etapa de esterificación de los ácidos grasos libres, la etapa de transesterificación, la etapa de purificación del biodiésel y por último la etapa de purificación de la glicerina [70].

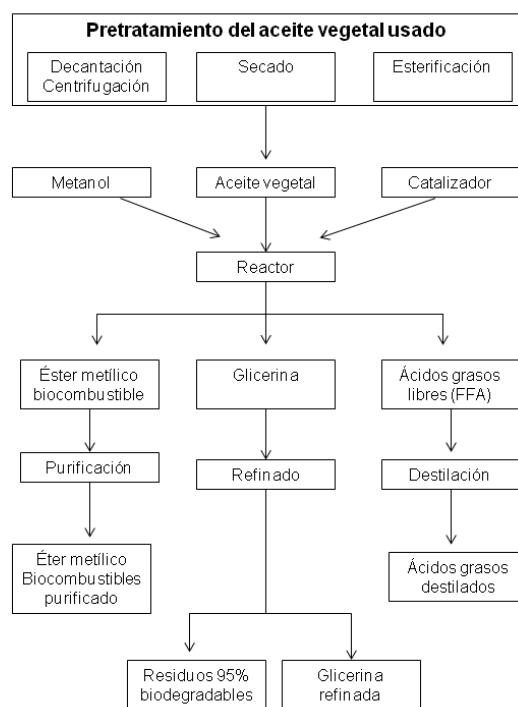


Figura I.22. Proceso de producción del biodiésel a partir de aceites vegetales usados [70].

A continuación, se describen las etapas del proceso de obtención de biodiésel a partir de aceite usado (Figura I.22):

#### 1. Etapa de esterificación.

Los aceites de mala calidad o muy usados sufren ciertas transformaciones químicas y físicas, dando lugar, entre otras cosas, al aumento de la concentración de ácidos grasos libres. Uno de los factores que más influye en esto viene dado por la

ruptura producida por la hidrólisis de triglicéridos y diglicéridos dando lugar a los ácidos libres correspondientes y al glicerol, cuando la ruptura es completa (Figura I.23).

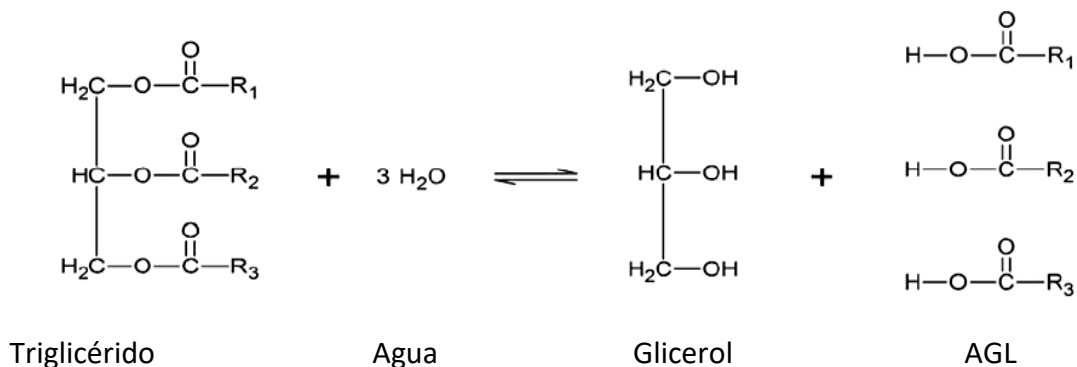


Figura I.23. Reacción de hidrólisis.

Cuando el contenido de ácidos grasos libres (AGL) es superior al 2,5 % es necesario someter al aceite a un proceso de esterificación de los ácidos grasos con metanol usando un catalizador ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). De esta forma se transforman los AGL en FAME, evitándose así la formación de jabones (reacción de saponificación (Figura I.24). En la Figura I.25 se muestra la reacción de esterificación.

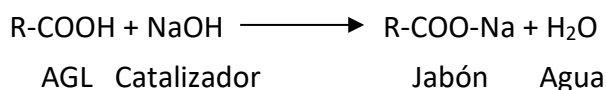


Figura I.24. Reacción de saponificación.

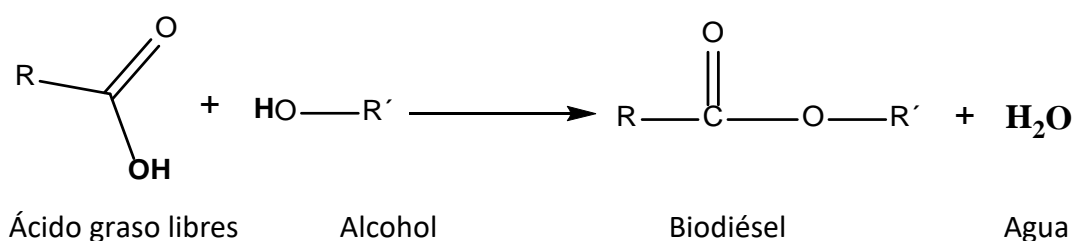


Figura I.25. Reacción de esterificación

## 2. Etapa de transesterificación

Se define la transesterificación como la reacción en la cual, los triglicéridos procedentes de los aceites vegetales y grasas animales, reaccionan con metanol con la presencia de un catalizador, en este caso alcalino, formándose glicerina junto a una mezcla que contiene ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel) (Figura I.26).

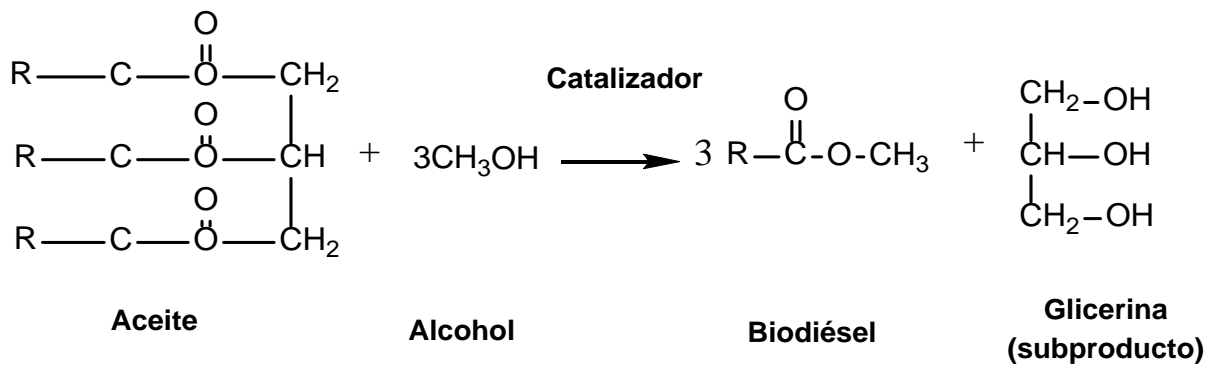


Figura I.26. Reacción de transesterificación de los triglicéridos.

Esta reacción se da en tres etapas consecutivas y reversibles en la que un mol de triglicérido reacciona con un mol de metanol para dar un mol de diglicérido, éste a su vez reacciona con otro metanol y da un mol de monoglicérido y, por último, el monoglicérido reacciona con otro metanol para dar un mol de glicerol. En cada una de las etapas, es liberado un mol de éster metílico (Figura I.27).

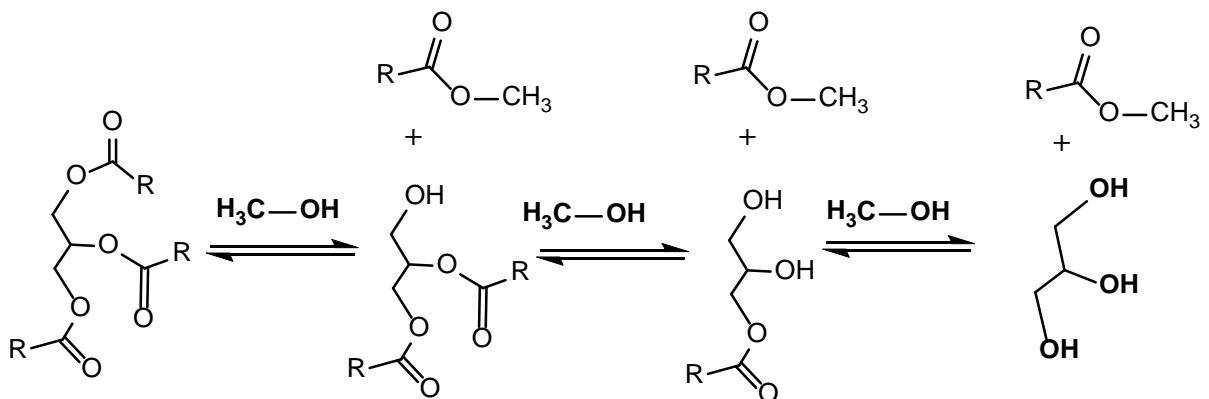


Figura I.27. Esquema de reacciones en el proceso de transesterificación,

La reacción de transesterificación, como se ha indicado es una reacción reversible (Figura I.25). Apenas hay reacción inversa porque la densidad de la glicerina es distinta a la de los FAME, dando lugar a un sistema heterogéneo, separándose en dos fases la mezcla reaccionante, estando en la fase inferior la glicerina y en la superior los ésteres metílicos. Esto provoca que se separe la glicerina desplazando la reacción hacia la formación de los productos.

Los catalizadores que son utilizados en la reacción de transesterificación bien pueden ser heterogéneos u homogéneos. Dentro de los heterogéneos pueden ser tanto ácidos, como resinas sulfónicas,  $WO_3/ZrO_2$ ,  $SO_4/ZrO_2$ , zeolitas y enzimáticos como las lipasas (*Penicillium*, *Candida*, *Pseudomonas*, etc) como a su vez ser básicos como CaO, MgO, Na/NaOH/ $Al_2O_3$ . En los homogéneos nos encontramos tanto ácidos como HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  como básicos tales como la NaOH, KOH,  $CH_3ONa$  [71], [72], [73], [74].

Los catalizadores ácidos homogéneos tiene la ventaja de que evitan que se formen jabones, pero tiene la desventaja que requieren unas condiciones de presión y temperatura algo más elevadas y mayores tiempos de reacción [75].

Los catalizadores homogéneos básicos necesitan menores tiempos de operación y se trabaja en condiciones moderadas de temperatura y a la presión atmosférica [59]. La relación molar (aceite/metanol) es mucho menor que la requerida para la catálisis homogénea ácida. La catálisis homogénea básica requiere que la materia prima tenga una baja concentración de ácidos grasos libres evitando así la formación de jabones indeseados (Figura I.24) ya que dificultan posteriormente la etapa en la que se produce la separación [76], [77].

### 3. Etapa de decantación

Una vez que las reacciones de transesterificación se consideran lo suficientemente completa, el siguiente paso es separar el biodiésel del glicerol. Esto se puede hacer fácilmente debido a que no son solubles y tienen muy diferentes densidades. La separación se puede hacer a través de dispositivos centrífugos o por medio de decantación por gravedad. Cuando se separan, ambas corrientes tienen que ser tratados por separado: La corriente de biodiésel para producir un producto que cumpla con las normas aplicables; la corriente de glicerina para recuperar la mayor parte del metanol como sea posible y producir glicerol.

### 4. Etapa de purificación

La corriente de glicerol procedente de la etapa anterior contiene, entre el 20 y el 40% (m/m) de glicerol y está constituida por el exceso de metanol y la mayor parte del catalizador y jabones, es lo que se denomina glicerina cruda. El primer paso para purificar la glicerina es eliminar el metanol por destilación. A continuación, se añade ácido para conseguir que los jabones se rompan en ácidos grasos libres y sales. Los ácidos grasos libres no son solubles en el glicerol y al ser menos densos se separarían quedándose en la fase superior donde pueden ser retirados y recirculados al proceso de esterificación. Las sales permanecen con el glicerol, aunque dependiendo de los compuestos químicos presentes, algunas pueden precipitar. Posteriormente se extrae el glicerol con un agente adsorbente, que suele ser un alcohol (propanol), para obtener la glicerina de grado técnico.

Por otro lado, el biodiésel bruto, procedente de la etapa de separación, pasa por una etapa de neutralización. El ácido se añade al biodiésel para neutralizar cualquier resto de catalizador y para romper cualquier jabón que se pueda haber formado durante la reacción. Los jabones al reaccionar con el ácido forman sales solubles en agua y ácidos grasos libres. A continuación, biodiésel se destila para separar el alcohol. En la etapa final, el biodiésel se lava para así eliminar cualquier traza que haya quedado en él de jabón, catalizador, metanol, sales. Si se neutraliza antes del lavado reduce la cantidad de agua necesaria y las emulsiones que se forman cuando se añade el agua para lavar el biodiésel. Tras el proceso de lavado, el agua restante se elimina del biodiésel por un proceso de evaporación a vacío.

El metanol que se separa del biodiésel y del glicerol se recircula al depósito de metanol al principio del proceso. Antes de su recirculación se debe destilar el metanol para eliminarle el agua. El nivel de alcohol residual en el producto final debe ser muy bajo (la norma EN 14212 establece que sea  $<0,2\%$ ). En la Figura I.28 se representan las distintas etapas, descritas anteriormente, del proceso de producción de biodiesel.

En la producción de biodiésel a partir de los aceites usados, mediante el proceso de transesterificación, se produce glicerina como subproducto de la reacción de transesterificación, ya que una parte mínima de la glicerina se disuelve en él. Esto puede

ser un inconveniente, pues el uso comercial de este combustible requiere un exhaustivo análisis del biodiésel obtenido y purificado de forma que se garantice su pureza, ajustándose a las normas internacionales ASTM D 6751 [66] y EN 14214 [65].



Figura I.28. Etapas del proceso de fabricación de biodiésel por transesterificación.

### 3.2 TECNOLOGÍAS DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

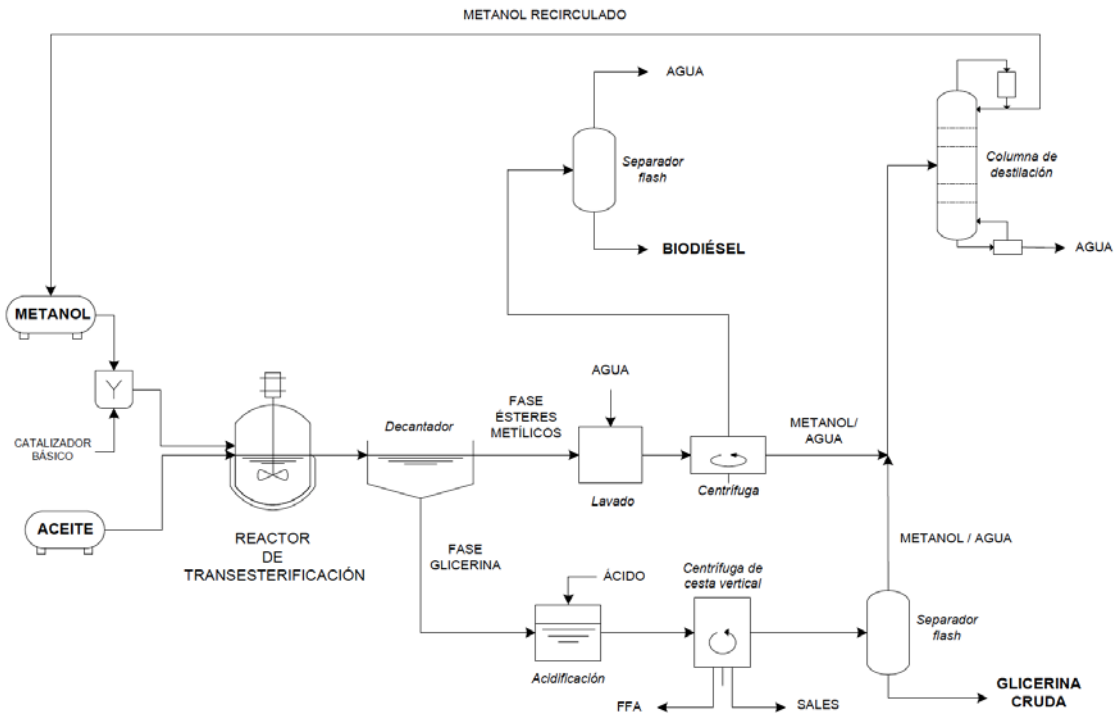
En esta sección se detallan en función del catalizador utilizado, algunos de los procesos actuales de producción de biodiésel. Los más utilizados son la catálisis de tipo homogénea tanto ácida como básica, la catálisis de tipo heterogénea tanto ácida como básica y los procesos no catalíticos.

#### 3.2.1 Catálisis de tipo homogénea

Es el proceso que actualmente se utiliza en las plantas industriales de producción de biodiésel el cual se basa en una transesterificación de triglicéridos usando una catálisis básica de tipo homogénea. En la Figura I.29 se puede ver un esquema de las etapas de las que consta la producción de biodiésel que se obtiene a partir de aceites vegetales que poseen un bajo IA. El alcohol y el catalizador se mezclan previamente para formar el éter correspondiente (metóxido o etóxido), posteriormente se introducen en el reactor donde se produce la transesterificación y donde se encuentra el aceite esperando para reaccionar. Para asegurar altas conversiones de los triglicéridos a FAME se añade el metanol en exceso [78]. Aquellas plantas de producción de biodiésel que son más pequeñas suelen usar reactores que son de tipo tanque agitado en discontinuo [79], por el

contrario, aquellas plantas de producción de biodiésel que tienen una producción de más de 4 millones L/año, lo que utilizan son reactores de tipo tanque agitado en este caso continuo (CSTR) o de flujo pistón (objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral) [81]. Después de la reacción, la glicerina que se ha formado se separa de los ésteres metílicos mediante un proceso de decantación. Como se ha comentado anteriormente, los ésteres metílicos separados pasan a una etapa que consiste en el lavado con agua, para así asegurar que se eliminan los restos de jabones, catalizador, glicerina libre o metanol. Una vez lavado, se centrifuga o se somete a destilación a vacío para así poder separar el biodiésel del agua de lavado.

Por otro lado, a la glicerina cruda que sale del decantador, con menos del 50% (m/m) de glicerol, se le adiciona un ácido, ácido fosfórico, para conseguir así transformar los jabones que queden en AGL y sales. La sal que se forma es fosfato potásico la cual puede ser usada, entre otras cosas, como fertilizante. A continuación, se centrifuga y se separan tres corrientes: por un lado, las sales, por otro, los AGL y por último la glicerina bruta. Mittelbach y Koncar (1998) [81] estudiaron un proceso de esterificación de AGL para transformarlos en FAME. Esta glicerina bruta se somete a una etapa de separación flash a vacío para separar el resto de metanol. Con este método, la glicerina tendría una pureza entre un 80–85% (m/m). Generalmente, se vende a plantas de purificación de glicerina donde alcanza purezas de hasta el 99,5 - 99,7% (m/m) de glicerol, mediante destilación a vacío o intercambio iónico [82]. El metanol recuperado se destila, para eliminarle el agua, y se recircula al proceso.



**Figura I.29. Descripción del proceso para la producción de biodiésel con una materia prima de bajo contenido en AGL (<0,5%) [59].**

Cuando la cantidad de AGL es superior al 3 %, si se aplica un catalizador básico se forman jabones que impiden la correcta separación de la glicerina y de los ésteres metílicos. Para evitarlo, es necesario una etapa de pretratamiento de esterificación con un catalizador ácido, previa a la etapa de transesterificación, para conseguir reducir el IA. En la Figura I.30 se puede ver este proceso. Hay una etapa de neutralización posterior a la etapa de reacción de esterificación. Aquí se forma agua, que se tiene que eliminar, para conseguirlo se pasa por un separador, separándose el biodiésel de agua con metanol.

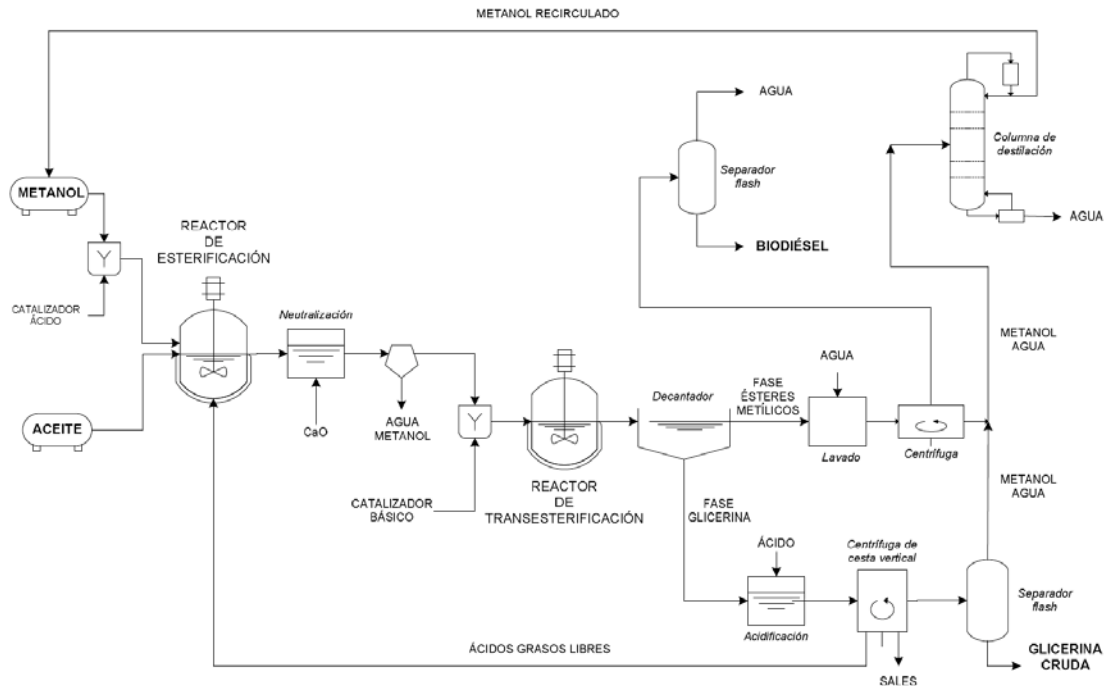


Figura 2. Descripción del proceso para la producción de biodiésel con una materia prima de alto contenido en AGL [59].

La catálisis ácida homogénea es un proceso más sencillo, pero, por el contrario, es mucho más costoso porque se necesitan condiciones de operación más drásticas para que se realice la reacción. Los catalizadores ácidos de tipo homogéneos que más se usan en este proceso de producción de biodiésel son HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, y ácidos orgánicos sulfónicos son [83].

### 3.2.2 Catálisis de tipo heterogénea

Hay gran cantidad de investigadores que trabajan desarrollando catalizadores sólidos básicos como por ejemplo óxidos metálicos, hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos e hidrocarbonatos de metales de tipo alcalinos, resinas aniónicas, hidrotalcitas, zeolitas básicas, etc [84] [85], que tienen la capacidad de operar a unas temperaturas más bajas que son similares a las del proceso homogéneo. Hay ya un proceso industrial que usa tecnología de catálisis de tipo heterogénea, proceso *ESTERFIP-H* [86] [87] que ha sido desarrollado por el Instituto Francés del Petróleo, el cual consta de una planta que tiene una capacidad de producción de 160.000 t/año, en Sète (Francia). Figura I.31.



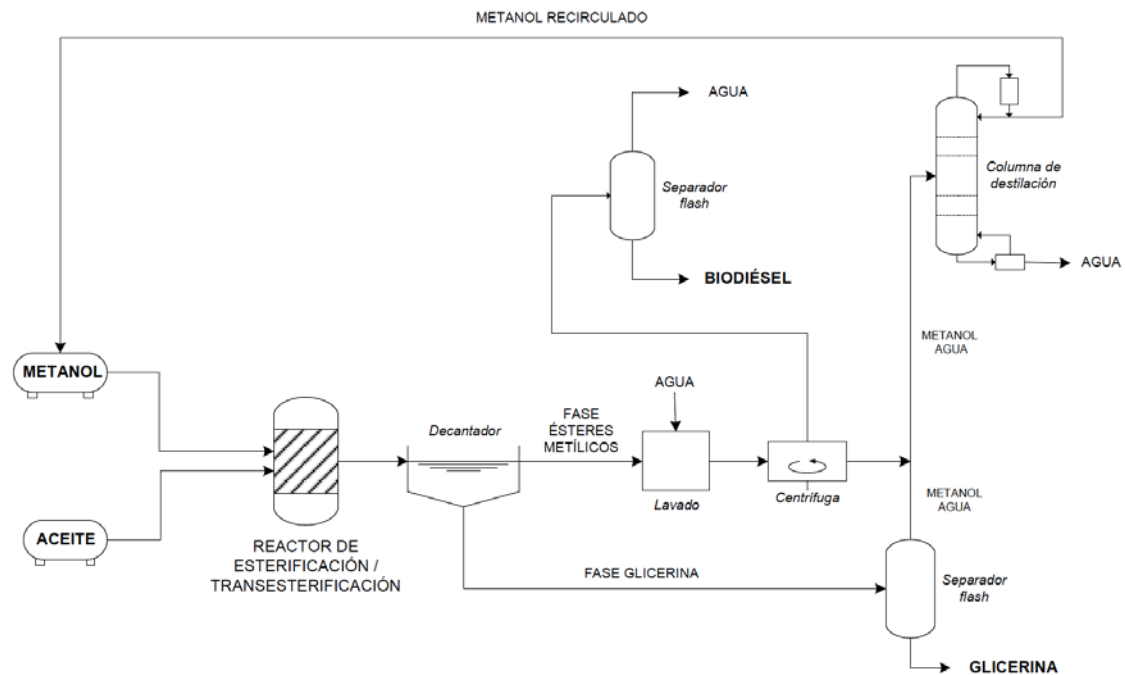


Figura I.32. Descripción del proceso de producción de biodiésel mediante catálisis ácida de tipo heterogénea propuesto por Melero et al., 2009 [95].

Dentro del reactor tendría lugar ambas reacciones, esterificación de los AGL y la transesterificación de los triglicéridos. La purificación del biodiésel se realiza con el mismo proceso que el de catálisis básica de tipo homogénea. El mayor impedimento de este proceso es el elevado exceso de metanol que se requiere y las elevadas temperaturas respecto a procesos convencionales de catálisis básica de tipo homogénea.

### 3.2.3 Procesos no catalíticos

Hay procesos no catalíticos para la producción de biodiésel que trabajan en condiciones supercríticas y que al mismo tiempo permiten tanto esterificar los AGL como transesterificar los triglicéridos. La etapa de separación y sobre todo purificación sería menos compleja que la que se lleva a cabo en los procesos habituales de catálisis tipo homogénea [95], [96]. A destacar también que a velocidad de reacción que se da en estos procesos no catalíticos llega a ser hasta 25 veces superior con respecto a los procesos habituales, lo que permite trabajar con reactores mucho más pequeños. Por contra, tiene el handicap de las altas

presiones (de 200 a 400 bar) y temperaturas (de 350 a 400 °C) que necesitan, esto limita su viabilidad.

### **3.2.4 Reactor de flujo oscilatorio**

Las plantas de producción de biodiésel a partir de aceites vegetales o grasas animales, mediante el proceso de esterificación/transesterificación utilizan generalmente el proceso descrito anteriormente, con más o menos etapas, dependiendo de que tipo de materia prima se use de partida y del tipo de catalizador que se usa. Como se ha descrito anteriormente, en los procesos actuales se trabaja en continuo, utilizando reactores tipo tanque agitado continuo (CSTR) (Figura I.33) o reactores de flujo pistón (Figura I.34). El proceso propuesto en este proyecto implica un flujo continuo usando un sistema flujo de pistón oscilatorio, tal como se describirá más adelante. En la mayoría de las instalaciones industriales, la reacción de transesterificación se realiza en dos pasos. En estos sistemas, se añade aproximadamente el 80% de alcohol y el catalizador en la primera etapa CSTR. Antes de entrar en un segundo CSTR, la corriente reaccionante pasa a través de una etapa para la eliminación de glicerol. La extracción del glicerol hace que la reacción de transesterificación pueda desplazarse más hacia la derecha. El 20% del alcohol restante y el catalizador se añaden en el segundo reactor. Este procedimiento proporciona mejor rendimiento y una menor cantidad de alcohol que los sistemas de un solo paso.

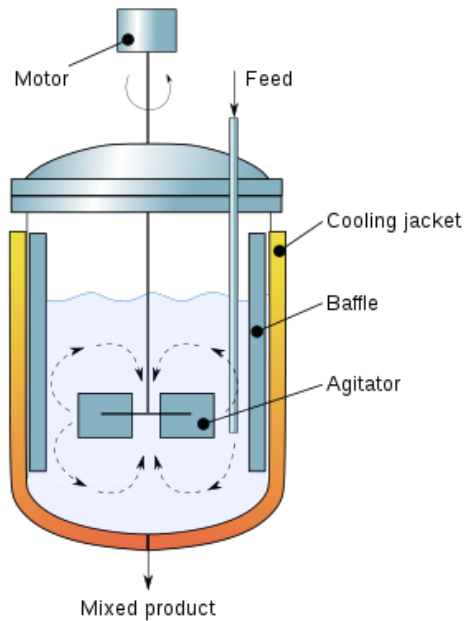


Figura I.33. Reactor tanque agitado continuo. [https://es.wikipedia.org/wiki/Tanque\\_agitador](https://es.wikipedia.org/wiki/Tanque_agitador)



Figura I.34. Reactor flujo pistón. <https://www.slideshare.net/urielvelasquez3762/reactor-flujo-piston-62121584>

Una variación del proceso por lotes es el uso de reactores de tanque agitado continuo (CSTR) en serie. Los CSTR se pueden variar en volumen para permitir un tiempo de residencia más largo en el primer CSTR para conseguir un mayor grado de reacción. Después de decantar el glicerol de la primera etapa, la reacción en el segundo CSTR es más rápida, con lo que se pueden obtener rendimientos superiores al 98%.

Un elemento esencial para el diseño de un CSTR es que los reactivos estén lo suficientemente mezclados, para asegurar que la composición por todo el reactor sea constante. Esto tiene un efecto contraproducente porque aumenta la dispersión del

producto y del glicerol. Como resultado se requiere de mayor tiempo para la separación de fases.

Otro tipo de reactor continuo, es el reactor tubular (Figura I.33). Este tipo de reactor, denominado un reactor de flujo de pistón (PFR), se comporta como si se tratara de infinitos CSTR conectados en serie. En resultado es un sistema continuo con menores tiempos de residencia para la misma conversión. A menudo, este tipo de reactor puede operar a una temperatura y presión elevada para aumentar la velocidad de reacción.

Una variante de los reactores de flujo pistón son los reactores de flujo oscilatorio (Figura I.35) (RFO). Son reactores tubulares con placas perforadas en su interior a intervalos regulares. El caudal se bombea de manera pulsante, mejorando la transferencia de calor y masa. Las conversiones son del orden de un 90% en tiempos de reacción de 30 minutos. A diferencia de los reactores de flujo de pistón convencionales, donde se debe mantener un número mínimo de Reynolds, en este reactor se produce una mezcla completa entre placa y placa que es independiente del flujo neto.

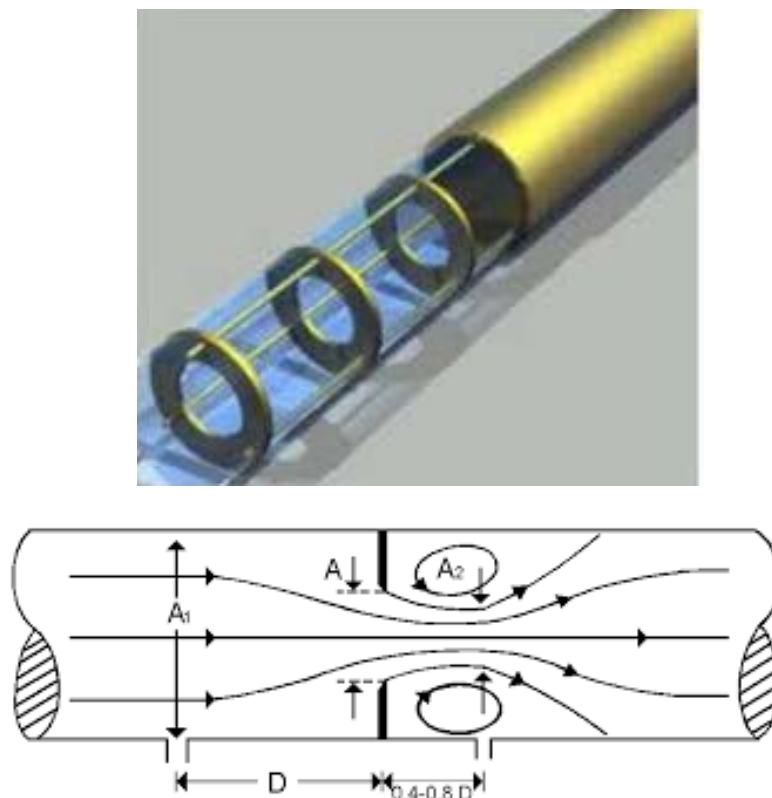


Figura I.35. Reactor de flujo oscilatorio [98].

Además, otra variante es el llamado reactor de flujo turbulento oscilatorio (OBR) y el reactor continuo de flujo turbulento oscilatorio (COBR). Para estos tipos existe un

número de Reynolds modificado. La tecnología COBR consiste generalmente en una columna cilíndrica o tubo que contiene deflectores con orificios espaciados a unas distancias iguales que origina una superposición de oscilación de fluido. En que se crean remolinos cuando el flujo de fluido pasa a través de los deflectores como se muestra en la Figura I.36, lo que permite significativos movimientos radiales, de la misma magnitud, en las zonas de la pared y en el centro. La generación de los remolinos crea una mezcla uniforme en cada celda, entre deflector y deflector a lo largo de la columna o tubo. El flujo que circula por el interior de la columna está compuesto por un flujo neto, caracterizado por una velocidad constante a lo largo del tiempo, sobre el que se superpone un flujo oscilatorio, cuya velocidad sigue una ley sinusoidal con el tiempo. En la práctica, la magnitud del flujo oscilatorio es muy superior al flujo neto.

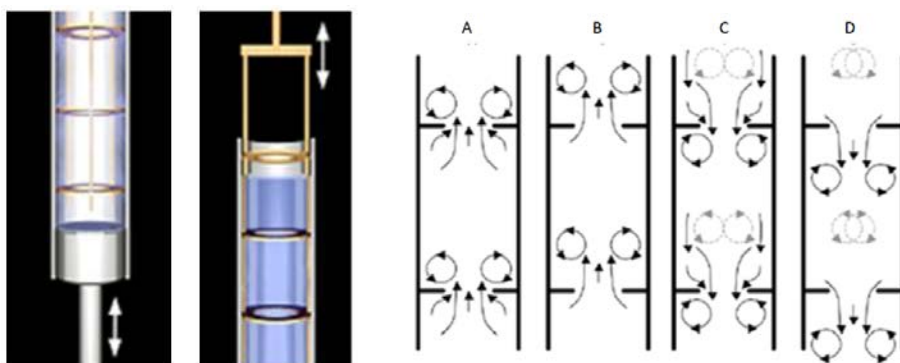


Figura I.36. Reactor de flujo oscilatorio y sistema de mezclado [98].

Hay que tener en cuenta que los estudios bibliográficos [98] se han limitado a la transesterificación. Los resultados muestran que en un OBR se puede llegar a un 99% de conversión en sólo 10 min a 60 °C, que es la mitad del tiempo requerido para llevar a cabo la reacción en reactores convencionales. Además, el mismo estudio muestra que la corriente de metanol se puede reciclar en la tecnología OBR continua, permitiendo de este modo una mezcla de metanol muy baja proporción de aceite a utilizar. Reactores de flujo oscilatorio de mesoescala, están, particularmente, adaptados a los estudios de viabilidad y prueba de detección de errores. debido a su menor capacidad. También se ha demostrado que proporcionan conversiones y rendimientos altos, en tiempos de retención cortos en comparación con los CSTR.

Además de las ventajas de OBR para el rendimiento de reacción, este tipo de equipos es particularmente adecuado para la producción a escala industrial, donde puede ser necesaria una cierta capacidad de flujo. De hecho, existe equipamiento

comercial como la desarrollada por NiTech Solutions®, que se ha demostrado en la producción de biodiésel con éxito. Los reactores de flujo oscilatorio también han demostrado proporcionar buenos manejos de sólidos, ya sea de sólidos en suspensión o cristalizados, lo cual es interesante si el proceso que se va a utilizar es de catálisis heterogénea. Aunque sólo se ha utilizado para reacciones de transesterificación, según la bibliografía, también podrían ser útiles para las reacciones de esterificación e hidrólisis [97].

#### 4 GLICEROL

El glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) es alcohol con tres grupos hidroxilos, también conocido por 1,2,3-propanotriol, es líquido a temperatura ambiente, es higroscópico, incoloro, posee una viscosidad alta y tiene un sabor dulce. Es soluble en agua y alcoholes debido a los tres grupos hidroxilos [98] y muy poco soluble en disolventes orgánicos polares. Forma enlaces de hidrógeno tanto intra- como intermoleculares, de ahí, sus altos punto de ebullición y viscosidad.

Las propiedades del glicerol se encuentran en la Tabla I.7.

Tabla I.5. Propiedades físico-químicas del glicerol.

Densidad ( $kg/m^3$ a $20^\circ C$ )	1,26
Viscosidad (Pa·s)	1,50
Punto de fusión ( $^\circ C$ )	18,00
Punto de ebullición ( $^\circ C$ )	290,00
Punto de inflamabilidad ( $^\circ C$ )	160,00
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	24,00

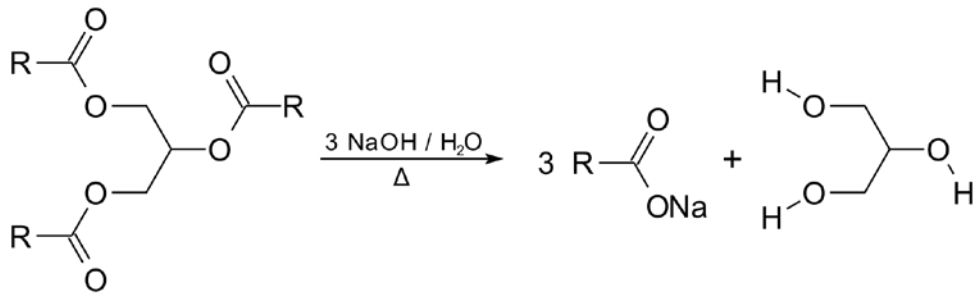


Figura I.37. Reacción de saponificación de las grasas donde se obtiene jabón y glicerol.

El glicerol puede obtenerse: a) como subproducto de la producción de jabón por saponificación de las grasas y aceites (Figura I.37), b) a partir de la hidrólisis alcalina de los triglicéridos de los aceites y de las grasas, c) como subproducto en el proceso de producción de biodiésel. En este caso se denomina glicerina cruda o bruta y contiene alrededor de un 50% de glicerol, y además contiene impurezas como, jabones, agua, metanol, materia orgánica no glicérida (MONG) y sales minerales (Figura I.38). Otro de los métodos de obtención es a partir del propileno, obtenido en unas de las fracciones del petróleo.

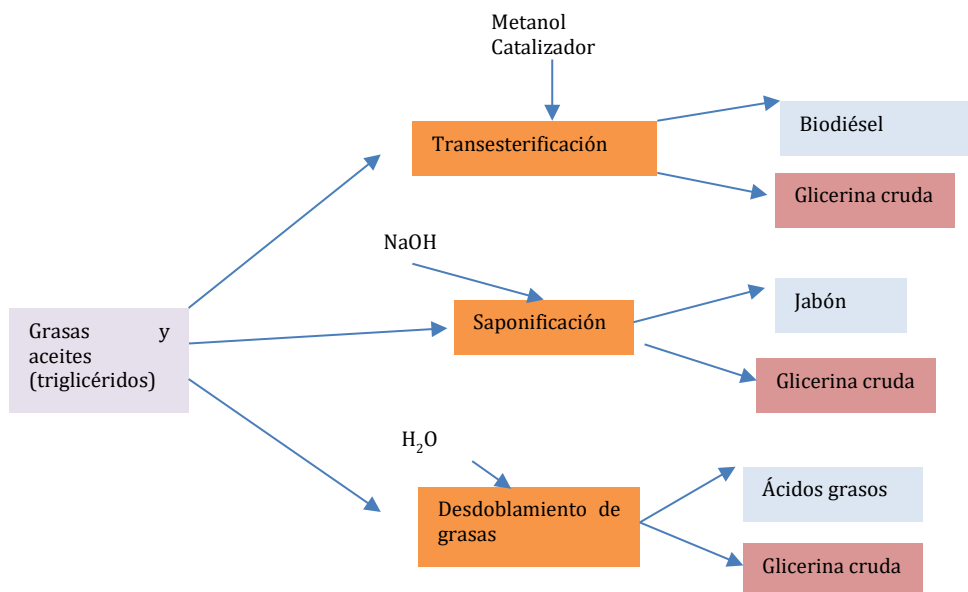


Figura I.38. Fuentes de obtención de la glicerina.

Actualmente, y según la European Biodiésel Board (EBB), la producción de biodiésel ha aumentado considerablemente en los últimos 10 años (Figural.39), alcanzando 12.000.000 toneladas en el 2016. Esto equivale a una producción de

glicerina cruda, como subproducto, de 1.200.000 toneladas (10% de biodiésel producido).

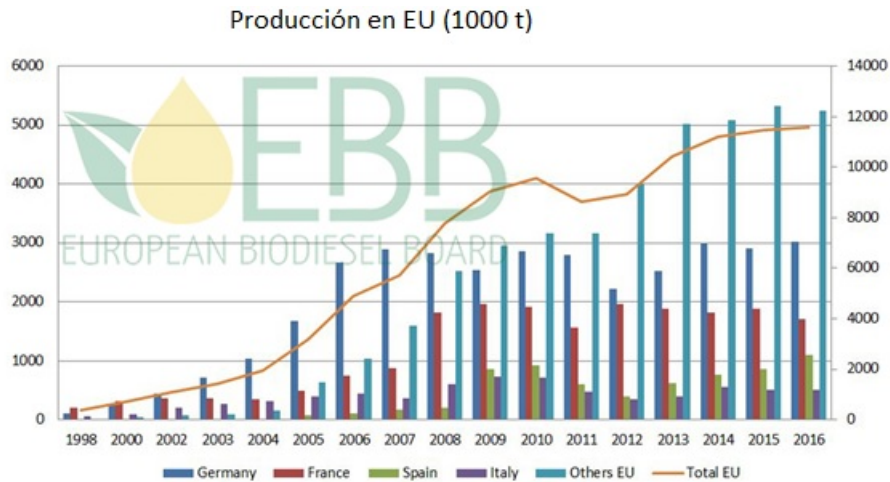


Figura I.39. Capacidad de producción de biodiésel en Europa [99].

#### 4.1 TIPOS DE GLICERINA SEGÚN SU PUREZA

Hay tres tipos principales de grado de glicerina, dependiendo del contenido en glicerol (Figura I.40):

- Glicerina cruda: Que contiene entre un 40 y un 88% de glicerol y cantidades significativas de metanol, agua, jabones y sales y es la que se obtiene como subproducto en la producción de biodiésel.

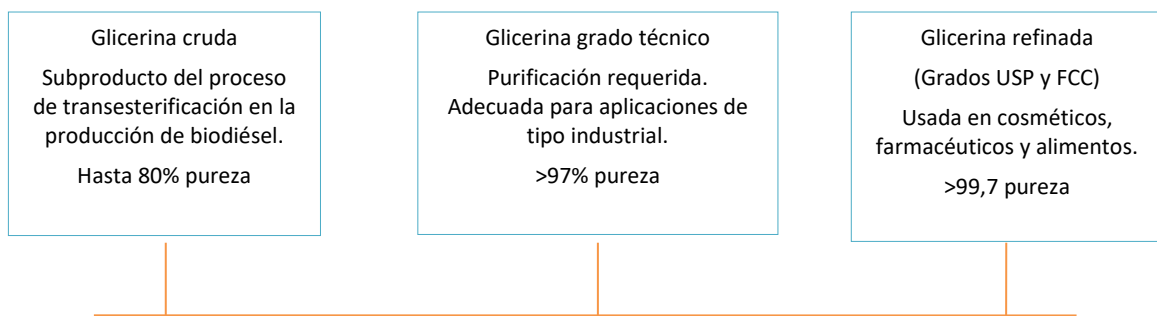


Figura I.40. Tipos de glicerina [61].

- Glicerina de grado técnico, es una glicerina refinada, con un contenido en glicerol superior al 97%.
- Glicerina de grado USP y FCC, con un contenido en glicerol superior al 99,7%, y

es la que se usa en las industrias farmacéutica, de cosmética y de alimentos.

En la Tabla I.8: Se muestran las especificaciones de cada tipo de glicerina, según SRS Engineering Corporation [100], [59].

Tabla I.6. Especificaciones en la composición de la glicerina según su grado de purificación [101].

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina grado técnico	Glicerina refinada grado USP (99,7%)
Contenido de glicerol	40% - 80%	98% mín.	99,7%
Ceniza	2% máx.	NA	NA
Humedad	NA	2% máx.	0,3 máx.
Cloruros	NA	10 ppm máx.	10 ppm máx.
Color	NA	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1,262 ( 25 °C)	1,2612 mín.
Sulfatos	NA	NA	20 ppm máx.
Metales pesados	NA	5 ppm máx.	5 ppm máx.
Componentes clorados	NA	30 ppm máx.	30 ppm máx.
Residuos de ignición	NA	NA	100 ppm máx.
Ácidos grasos y esterres	NA	1 máx.	1000 máx.
Agua	12% máx.	5% máx.	0,5% máx.
pH (solución 10%)	4-9	4-9,1	NA
Residuos orgánicos	2% máx.	2% máx.	NA

(ppm: parte por millón; NA: no aplica)

En la industria del biodiésel resulta más económico vender la glicerina cruda obtenida a plantas de refinado de glicerina, que refinarlo ellas. En esta tesis Doctoral se va a optar por el proceso de refinación de la glicerina, para utilizarla como materia prima para la producción de aditivos oxigenados.

## 4.2 MERCADO DEL GLICEROL

La glicerina es bastante versátil y tiene muchas aplicaciones en numerosos sectores industriales: la industria alimentaria, la cosmética y la farmacéutica. En la Figura I.40 se muestra los distintos sectores en los que se usa la glicerina bien como aditivo, o bien, como materia prima, así, se puede utilizar como emulgente, estabilizante y humectante en heladería, pastelería y tabaquería; en innumerables preparados de tipo farmacéuticos y cosméticos como lociones corporales, enjuagues bucales; en tintas usadas en impresión, resinas como componente de pinturas; en mezclas formando parte de anticongelantes; también se usa como medida de protección para congelación de esperma, globulos rojos, córneas y otros tipo de tejidos; aditivos para biocombustibles (objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral) y como materia prima explosivos, resinas alquílicas y detergentes [102].

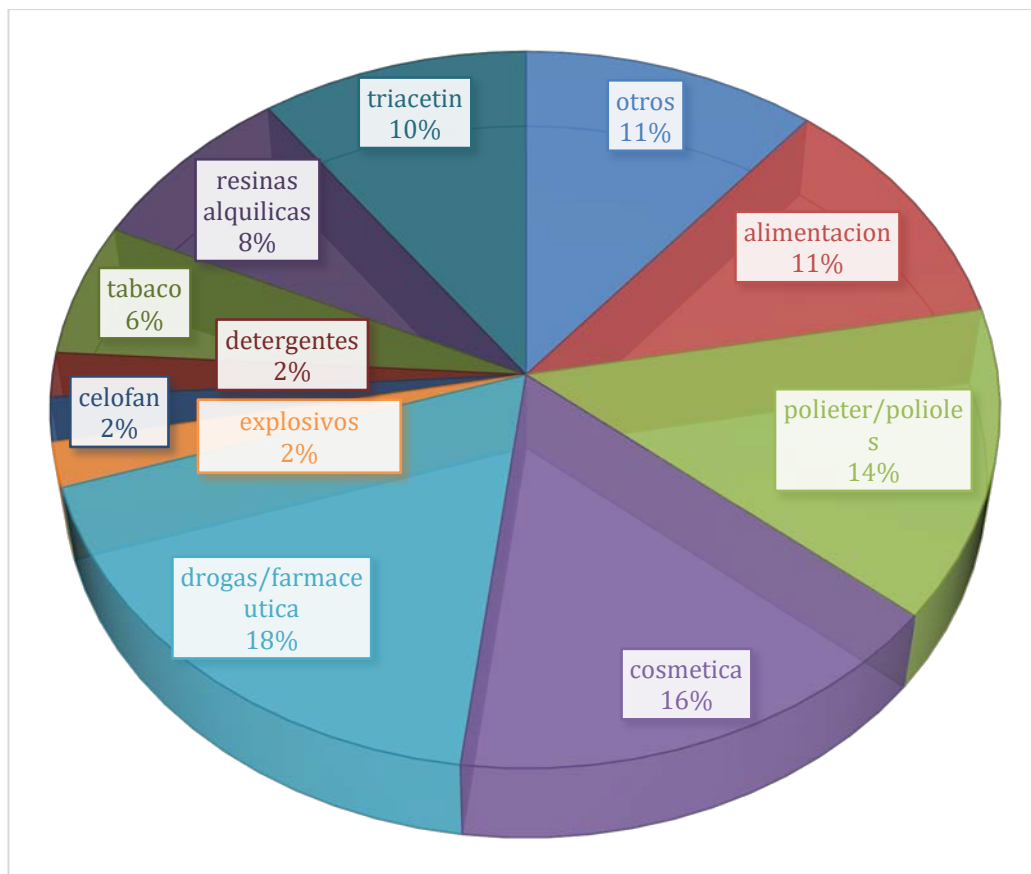


Figura I.40. Mercado del glicerol [103].

Desde un punto de vista de la industria del biodiésel, uno de los mercados sería la producción de aditivos oxigenados.

### 4.3 PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA

En el refinado de glicerina se separan los compuestos volátiles (metanol y agua), compuestos no volátiles y sales [59].

Para purificar la glicerina cruda se pueden emplear distintas operaciones básicas de separación: destilación, extracción líquido-líquido, intercambio iónico y adsorción.

El método más utilizado es la destilación. Es un método simple y eficiente para la purificar glicerol con altos contenidos de sales y materia orgánica no glicérica (MONG) [104]. Con la destilación simple, a una temperatura entre 120 – 126 °C, se obtiene una pureza del 96,6 % en glicerol. El problema es que, necesita gran cantidad de energía para la vaporización del glicerol. Los autores señalan que el pH de operación en la destilación debe de ser menor a 5 evitando así la formación de espumas. Sin embargo, es un proceso en el cual se necesita gran cantidad de energía para la vaporización y descomposición térmica debido al calor específico del glicerol [104] [105]. Se ha comprobado que la destilación al vacío es eficaz para recuperar el glicerol de la glicerina cruda, en presencia de altas concentraciones de MONG, pero tiene el mismo problema anterior y es que consume una gran cantidad de energía.

Una técnica de refinación, más económica, es la fisicoquímica en etapa secuencial. En ella la glicerina cruda, subproducto de la producción de biodiésel a partir de AU, se acidifica, se extrae con solventes polares y decolora con carbono activo. Manosak et al. (2011) [106], estudió esta técnica a nivel de laboratorio y vio el efecto de variar el tipo de ácido ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  y  $CH_3COOH$ ) y el pH (1–6), el tipo de disolvente polar ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  y  $C_3H_7OH$ ) y su relación con el glicerol (3: 1–1: 3 v/v). Utilizó carbón activo en diferentes proporciones (carbón activo/glicerol 40-200 g/L), para adsorber el resto de impurezas presentes. La mayor pureza de glicerol (95,74% m/m) la obtuvo con la acidificación a pH 2,5 con  $H_3PO_4$  y separación de fases, seguido de extracción con  $C_3H_7OH$ , a una relación disolvente: glicerina cruda de 2:1 (v/v). Finalmente, la adsorción con carbón activo comercial a 200 g/L [106].

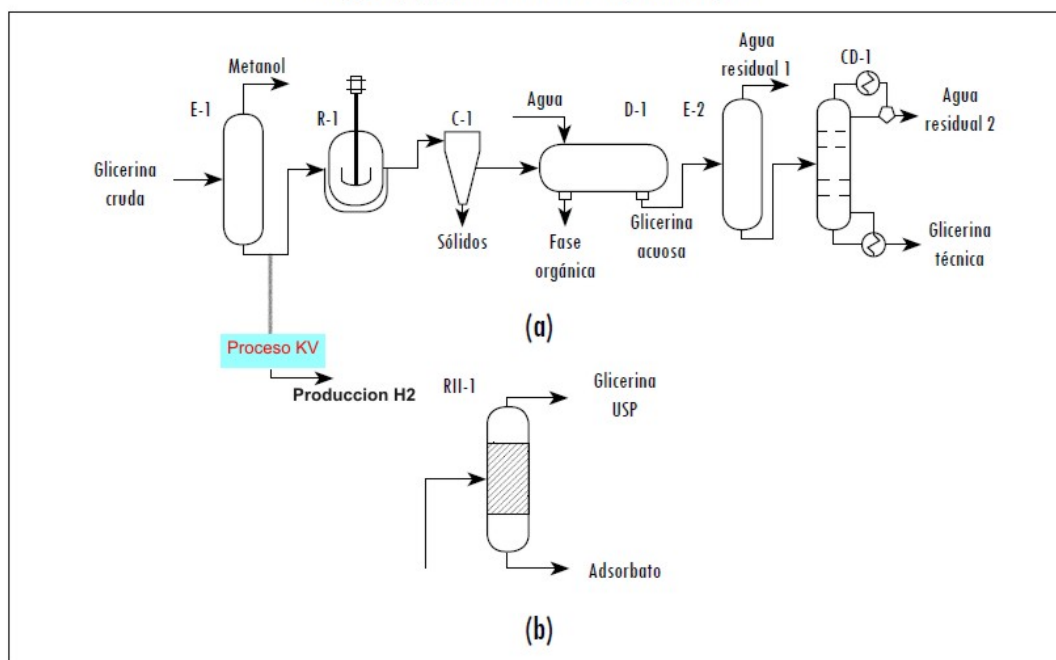


Figura I.41. Diagrama de flujo de un proceso de purificación de Glicerina: a) purificación al 98% (m/m); b) purificación al 99,7% (m/m) [101].

En la Figura I.41 se representa un diagrama de flujo de un proceso tipo de purificación de glicerina. Este consta de un evaporador (E1), para la eliminación del metanol. A continuación, un neutralizador (R1), con el objetivo de adecuar el pH para que precipiten las sales inorgánicas. Posteriormente una centrifuga (C1), para separar las sales precipitadas. Seguidamente se lava con agua en el tanque de lavado (D1), donde se eliminan el resto de impurezas. A continuación, se evapora el agua residual en un evaporador (E2), seguido de una torre de rectificación, para obtener una glicerina de grado técnico. Por último, se pasa por una resina de intercambio iónico (RII1), para obtener glicerina UPS [101].

Se han aplicado técnicas innovadoras de intercambio iónico para la purificación de glicerol, usando resinas de Amberlita-252 y Ambersep-BD50. En estos casos, el glicerol crudo se calienta a 90°C y se filtra antes de pasarlo por la resina de separación cromatográfica [106].

Se han aplicado, también, técnicas electroquímicas. La electrodiálisis puede lograr altas tasas de desmineralización (80%) con una baja pérdida de glicerol (2%) [107].

Cuanto mayor es la densidad de corriente, menor es el área de la membrana, pero el costo aumenta considerablemente debido a la disminución de la eficiencia faradaica.

Otro posible proceso para la purificación de glicerol crudo se basa en tratamientos químicos y físicos. Se descubrió que el tratamiento químico a un pH bajo era mejor ya que aumentaba el glicerol y reducía el contenido de cenizas en el glicerol crudo recuperado. Sin embargo, el contenido de MONG aumentó ligeramente. La neutralización de jabón y carbonato que contiene glicerol a ácidos grasos libres y dióxido de carbono se logró con la adición de  $H_3PO_4$  concentrado [108] [109]. En dicho proceso se consiguen eliminar sales inorgánicas e iones libres.

La combinación de varias técnicas, utilizando un tratamiento químico inicial y un tratamiento físico con el uso de disolventes orgánicos, puede dar lugar a altos grados de purificación, eliminando gran contenido de ceniza, agua y MONG [108].

El problema que hay en la actualidad es la disminución de cantidad de glicerina refinada debido principalmente a los altos costes de etapas de refinado, por otro lado a la ingente cantidad de glicerina cruda que se produce con el biodiésel y la falta de salida en mercados que pueda soportar tanto excedente. Esto provoca en muchas ocasiones que esta glicerina cruda que se obtiene como subproducto del proceso de fabricación del biodiésel se ha de quemar lo que supone una pérdida importante en materia prima y lo que es peor emisiones de GEI. Por tanto, sería muy conveniente encontrar nuevos procesos de producción de sustancias de alto valor añadido, que utilicen como materia prima la glicerina. Esto provocaría que aumentase el precio de la glicerina cruda haciendo más competente el proceso de fabricación y generando una seguridad mayor en el sector del biodiésel [110].

## 5 ADITIVOS OXIGENADOS

Los aditivos oxigenados son sustancias químicas que mejoran la ignición y eficiencia de combustión, estabilizan las mezclas de combustible, protegen el motor de la abrasión y de la deposición de cera, y reducen las emisiones contaminantes de GEI, entre otras características [111]. Miyamoto et al. 1998 [112] demostraron que reducían

la emisión de hidrocarburos, CO y humo, lo que significa una reducción de materia particuladas. Ogawa et al. 2000 [113] obtuvieron resultados similares con el aditivo oxigenado dimetoximetano. Nabi et al. 2000 [114] realizaron experimentos en varios motores de combustión y con aditivos oxigenados de combustible para reducir la materia particulada. El acetilglicerol, el diacetil y el triacetilglicerol han demostrado que utilizados como aditivos oxigenados de mejoran las emisiones de GEI [115]. El diterbutil glicerol y el triterbutil glicerol, se consideran también aditivos de combustible para reducir las emisiones contaminantes. Sin embargo, considerando que el terbutil glicerol es altamente soluble en agua, su uso no parece adecuado para mezcla con diésel.

Hay diferentes tipos de aditivos según las características que puede mejorar de los combustibles:

- Aditivos que aumenten el octanaje: El compuesto tetraetilo de plomo fue utilizado durante décadas, pero se ha prohibido su uso al ser muy contaminante. El etanol y el MTBE se usan como aditivos para lograr mejor combustión de la gasolina.
- Aditivos aportadores de oxígenos: Mejoran la combustión del combustible, con lo que se reduce la emisión de humos los hidrocarburos no quemados y los restos de carbonilla, se disminuye el consumo y aumenta la potencia.
- Aditivos detergentes: Mejoran la pulverización de la gasolina así como la mezcla y el contacto con el oxígeno del aire.
- Colorantes: Se utilizan para diferenciar combustibles y evitar el fraude fiscal con combustibles gravados con menos impuestos (ej. combustibles agrícolas o de calefacción).

En la búsqueda de combustibles más eficientes y limpios para la disminución de emisiones contaminantes y de GEI se investiga en la formulación de combustibles, con aditivos oxigenados, para motores de combustión interna. El objetivo es aumentar el índice de octano, la eficiencia de la combustión y reducir la emisión de partículas y de monóxido de carbono [116]. En este sentido, el Grupo de Investigación al que pertenezco ya trabajó, junto con el Grupo de Emisiones Contaminantes del CIEMAT, estudiando los efectos de la adición de etilterbutiléter (ETBE) y diglyme al diésel comercial, con un 7% de biodiésel, a distintos porcentajes combustibles-aditivos

oxigenados. Se comprobó, en líneas generales, que la emisión de partículas disminuía al aumentar el porcentaje y que para una proporción del 15% en diglyme se obtenían menores tamaños de partículas [117].

El glicerol dado que en su estructura contiene oxígeno, podría ser un aditivo que aporte oxígeno al combustible. El problema es que es inmisible con el diésel convencional, de ahí la necesidad de transformarla en compuestos miscibles con el diésel y biodiésel [118], [119]. Existen cuatro procesos de transformación del glicerol en aditivos oxigenados: Eterificación, esterificación, transesterificación y acetilación [120].

- Eterificación. (Figura I.42). La formación de éteres se lleva a cabo por catálisis ácida partiendo de reactivos como olefinas o alcoholes. El caso más estudiado es la reacción del glicerol con isobuteno, donde se busca principalmente los productos di- y tri-sustituídos que son el diterbutil glicerol (DTBG) y triterbutil glicerol (TTBG) [121].

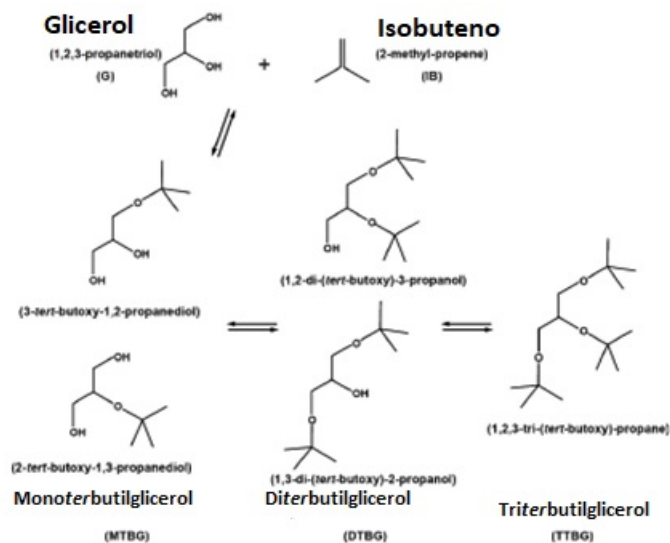


Figura I.42: Reacción de eterificación del glicerol con isobuteno [121].

- Esterificación (Figura I.43). En este caso el producto final son ésteres de glicerol correspondientes con la reacción. Los reactivos usados son ácidos carboxílicos como ácido acético [122].

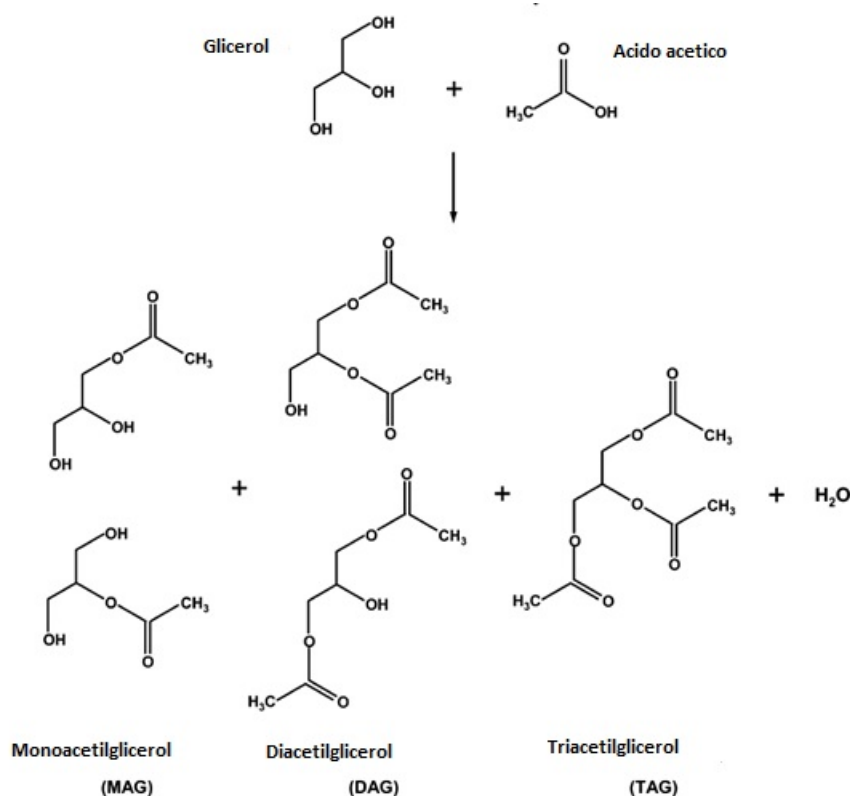


Figura I.43. Reacción de esterificación del glicerol con ácido acético [122].

- Transesterificación (Figura I.44). El glicerol reacciona con ésteres metílicos o etílicos dando un éster. Un ejemplo de esta reacción sería la transesterificación de glicerol con acetato de metilo obteniendo acetatos de glicerina y metanol [123].

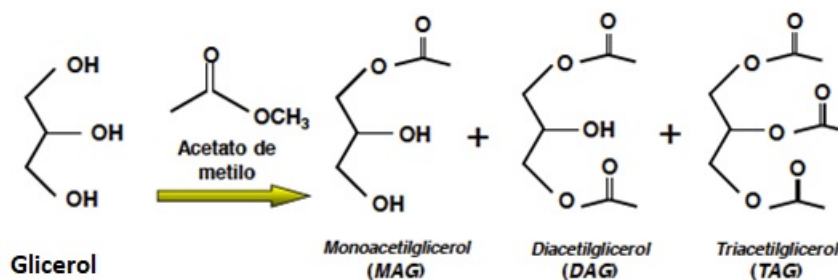


Figura I.44. Reacción de transesterificación del glicerol con acetato de etilo [123].

- Acetilación (Figura I.45). Corresponde con la reacción del glicerol con aldehídos y cetonas dando acetales y cetales [124].

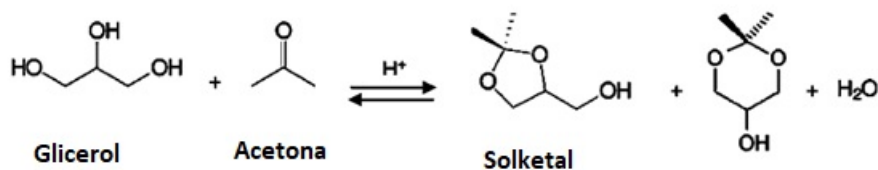


Figura I.45. Reacción de acetilación del glicerol con acetona [124].

Los aditivos mas comunes que se emplean en los combustibles, se pueden sustituir por ésteres, éteres y acetales de glicerina, estos aditivos pueden contribuir a la reducción de los GEI, pueden mejorar tanto la fluidez en frío y disminuir la viscosidad del biodiésel [125]. Por otro lado, pueden ser usados como aditivos con la función antidetonante en las gasolinas, esto haría que aumentase su octanaje [126], [127], teniendo así una alternativa a los MTBE y ETBE [128].

En esta Tesis Doctoral nos vamos a centrar en la reacción de esterificación del glicerol para la obtención de diacetilglicerol y triacetilglicerol. En la Figura I.43, se puede observar que cuando reacciona el glicerol con ácido acético se obtiene una mezcla de ésteres, compuesta por monoacetilglicerol (MAG), diacetilglicerol (DAG) y triacetilglicerol (TAG). La reacción de esterificación del glicerol con ácido acético al ser un proceso endotérmico, requiere mucha energía para conseguir introducir un tercer grupo acetilado y obtener así TAG [129]. Al tener puntos de ebullición muy similares, los tres ésteres derivados de la glicerina son muy difícil de separar. El MAG pueden ser usado como aditivo alimentario y en la fabricación de explosivos, también puede ser usado para la preparación de antídotos. El DAG se utiliza como agente para la manteca de cacao y como intermediario en la síntesis de lípidos. La mezcla MAG y DAG tiene aplicaciones en la criogénesis y para la fabricación de poliésteres biodegradables. El TAG es el que se emplea como aditivo para las gasolinas porque aumenta el número de octano, aunque también se ha empleado en los filtros de los cigarrillos y como agente gelificante.

Para conseguir mejorar el proceso de esterificación se pueden usar varias opciones de agentes acilantes que sean más fuertes que los propios ácidos carboxílicos, por ejemplo: los anhídridos de ácido o haluros de ácido [129]. La reacción de esterificación con anhídrido acético es exotérmica, con energía de Gibbs alta, por lo que se favorece la formación del TAG. Sin embargo, el anhídrido acético es más tóxico, corrosivo y caro que el ácido acético [130]. Durante la reacción de esterificación del glicerol con anhídrido acético, se forma una molécula de ácido acético por cada molécula de anhídrido acético, esta a su vez reacciona con el glicerol o con los productos di- y mono-sustituídos, aumentando así la conversión de glicerina hacia el TAG (Figura I.46) [130].

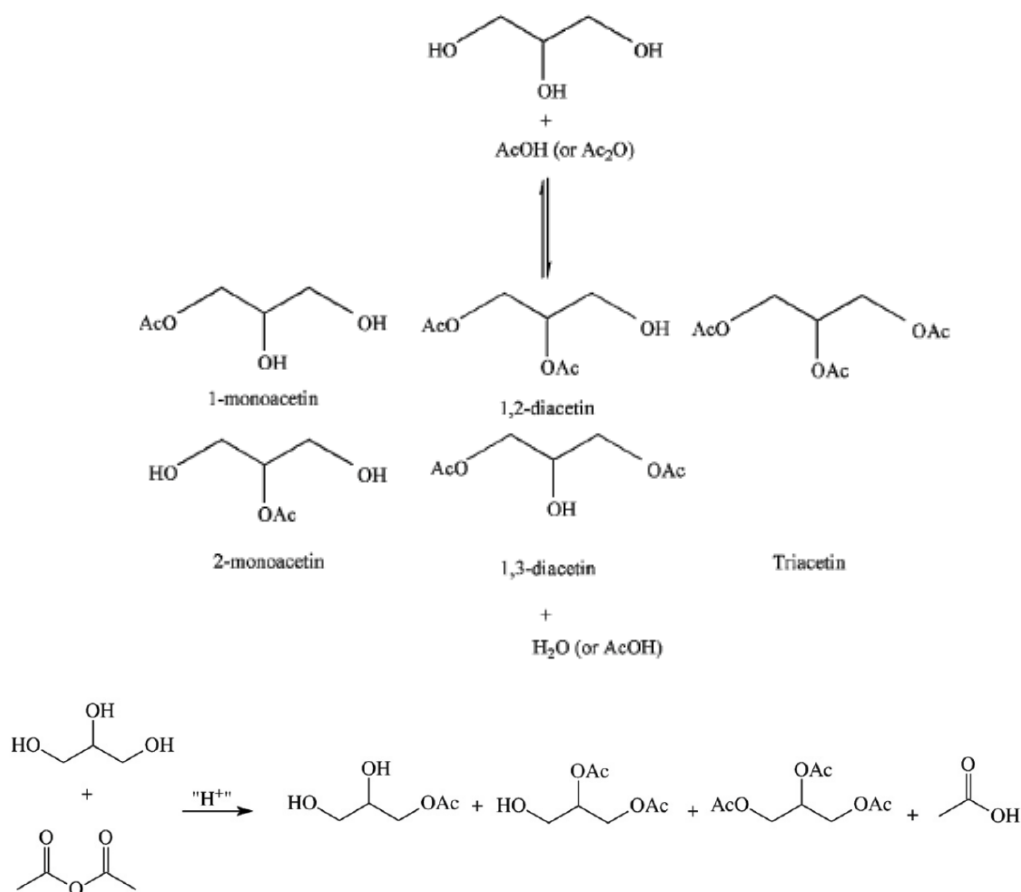


Figura I.46. Reacción de esterificación del glicerol con acético anhídrido.

Entre los tres compuestos que se forman en la esterificación del glicerol con ácido acético y/o anhídrido acético, el mayor interés para utilizarlo como aditivo oxigenado mezclado con biodiésel es el TAG, ya que es soluble en él y además mejora sus características. En la Tabla I.9 se muestra los valores de viscosidad y densidad de distintas mezclas de biodiésel con TAG [123], disminuyendo la viscosidad a medida que aumenta la proporción de TAG.

Tabla I.7: Como mejoran las propiedades de las mezclas de biodiésel con TAG en frío [123].

Propiedad	Biodiésel solo	Biodiésel con 1% TAG	Biodiésel con 5% TAG	Biodiésel con 10% TAG
Densidad (g/cm)	0,859	0,862	0,869	0,881
P.C. (°C)	7,0	16,0	16,0	17,0
Viscosidad medida a 10 °C (cSt)	-	-	931,2	453,9

Actualmente, dentro de las especificaciones europeas actuales se limita la cantidad de TAG que se puede añadir en un 10% (m/m) (EN 14214) mientras que la American Society for Testing Materials (ASTM) D6751 [66] no describe ninguna limitación al respecto hasta un 20% (m/m). Con el diésel el TAG tiene una baja solubilidad, teniendo que ser mezclarlo con biodiésel para aumentar su solubilidad.

## 6 CATALIZADORES

La producción de esteres de glicerina con ácido o anhídrido acético es llevada a cabo con el uso de catalizadores ácidos. A continuación se describen los materiales que se emplean comúnmente para realizar la catálisis ácida:

- Catalizadores de tipo homogéneos: dentro de este tipo encontramos algunos como el ácido sulfúrico o el ácido p-toluensulfónico. Debido a su carácter homogéneo, estos compuestos no tiene problemas difusionales, pero si presentan problemas de producción de residuos, alta corrosividad y gran dificultad de separarlos del propio medio filtrante.
- Catalizadores de tipo heterogéneos como: dentro de este tipo encontramos las Zeolitas que básicamente son sólidos cristalinos microporosos que están constituidos por aluminosilicatos. Debido a la presencia de centros activos con grupos ácidos presentan esa capacidad catalítica que los hace optimos para este proceso. Tienen aplicación en la industria petroquímica el refino del petróleo, y la síntesis de derivados químicos. Las resinas de intercambio iónico que suelen ser resinas catiónicas ácidas y están constituidas por cadenas de poliestireno unidas mediante divinilbenceno (DVB). Cuando se da que todos los centros activos están monosulfonados, se llega a alcanzar una acidez próxima a 5 mmol/g catalizador. Los ácidos sulfónicos se colocan en los macroporos que son más accesibles y en las microesferas del gel [131]. Hasta 170°C son estables estas resinas catiónicas pero una vez superada esa temperatura si que presentan una perdida de actividad debido sobre todo a la hidrólisis de los grupos sulfónicos. El agua en estos casos es un agente inhibidor de estos catalizadores ya que se adsorbe sobre ellos. Por otra parte, hay cationes que son perjudiciales por

intercambiarse con los grupos ácidos. El principal inconveniente de estas resinas sulfónicas es su baja área superficial y su inestabilidad térmica [83]. Las resinas sulfónicas soportadas tienen como fundamento de funcionamiento soportar las resinas de intercambio iónico encima de la superficie de una estructura silíceo de tipo mesoporosa, con el fin de aumentar, sobre todo, su superficie específica y mejorar así su estabilidad térmica. Un ejemplo es el catalizador SAC-13, que está formado de una resina con grupos de perfluorosulfónicos y está soportada sobre sílice no ordenada.

Dentro de los catalizadores sólidos ácidos que más se usan para la producción de ésteres de glicerina que nos atañe, ya bien sea con ácido o anhídrido acético, están las resinas de intercambio iónico, como puede ser la Amberlita-15 [132], las zeolitas y los heteropoliácidos soportados en sílice [133]. Los principales inconvenientes que tienen estos catalizadores son problemas difusionales de las zeolitas, la baja estabilidad térmica de las resinas o la pérdida de centros activos que se produce por la alta solubilidad de los ácidos que se da en medios polares en el caso de los heteropoliácidos. Por otra parte, debido a la naturaleza higroscópica de éstos catalizadores, el agua afecta a su actividad catalítica, por lo que hay que eliminar el agua formada en la reacción [134]. Goncalves et al. (2008) [135] estudiaron una serie de diferentes catalizadores sólidos ácidos que son: montmorillonita K-10, Amberlita-15, ácido niobico y zeolitas como HUSY, HZSM-5. Lo que observaron es que el catalizador más activo y selectivo para la reacción de esterificación de la glicerina con ácido acético fue la Amberlita-15, con una conversión del 97 % y unas selectividades de 54 % hacia DAG, 31 % a MAG y 13 % a TAG, tras transcurrir 30 minutos de reacción [136]. Zhou et al. (2012) [137] comprobaron que esta misma reacción y en las mismas condiciones de operación se conseguían mayores conversiones, hacia el DAG y TAG, conforme se aumenta la temperatura y el tiempo de operación de la mezcla reaccionante. También demostraron que empleando relación molar 24/1 (ácido acético/glicerina) y una presión muy alta de 200 bar, usando Amberlita-15 como catalizador, se conseguía un 100 % de selectividad al triacetín, pero claro está con unas condiciones mucho más severas.

Luque et al. (2008) [138] compararon otros catalizadores ácidos: zirconia sulfatada,  $H_2SO_4$  y el material carbonoso mesoporoso Starbon 400- $SO_3H$ , obteniendo con

el catalizador Starbon 400-SO<sub>3</sub>H el mejor resultado con una selectividad del 77% hacia el triacetín.

Ferreira et al. (2009) [139], [140] por su parte realizaron un estudio sobre la actividad de un ácido, el ácido dodecamolibdofosfórico (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) que era introducido en la zeolita USY y por otro lado el ácido, ácido dodecatungstofosfórico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) que se introducía en una matriz silíceo con diferentes cantidades de heteropoliácido (HPA) en la esterificación de la glicerina con el ácido acético. Observaron mejoría en la actividad catalítica al aumentar el contenido de HPA hasta una cantidad a partir de la cual esta actividad catalítica disminuía. Esto se debe a que la superficie específica disminuía lo que implicaba limitación difusional. El ácido níobico tiene una elevada acidez y se aplica comúnmente en la catálisis de reacciones ácidas. Balaraju et al. (2009) [141] estudió las propiedades del HPA soportado sobre ácido níobico. Ellos alcanzaron conversiones hasta del 90 % en 30 minutos de reacción y una selectividad del 20 % hacia TAG en 4 horas de reacción. Hay otro ácido, el ácido tungstofosfórico cuando se soporta sobre Cs-zirconia que también llega a conversiones altas (mayores al 90%) en la reacción en la reacción de esterificación de glicerina [142].

Por otro lado hay otros autores que estudiaron las actividad de diferentes catalizadores que se basan en zirconia como por ejemplo son: TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [143]. Dentro de estos estudios, los que cosecharon mejores resultados fueron la combinación de MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, alcanzándose conversiones cercas del 100% y un selectividad máxima hacia TAG del 80% una vez pasadas 60 horas de reacción. Para este estudio lo que mas influye en el proceso de producción del TAG es el tiempo de la reacción, la concentración de ácido acético usada y la propia naturaleza del catalizador.

Silva et al. (2010) [144] llevaron a cabo un estudio sobre la esterificación de glicerina utilizando diferentes catalizadores solidos ácidos con anhídrido acético. La Montmorillonita K-10 o la zeolita beta como catalizador de la reacción, alcanzaron selectividades del 100 % hacia TAG a una temperatura de 60 °C y un tiempo de reacción de 20 minutos. La Amberlita-15 necesitó unos tiempos de reacción mayores mientras que por otro lado el fosfato de niobio solo consiguió alcanzar el 100 % de selectividad hacia TAG cuando se alcanzaron elevadas temperaturas.

En conclusión, estos procesos con catálisis ácida siempre van a requerir un anclaje de los ácidos en un soporte mesoporoso que tenga una elevada superficie. Una alternativa sería usar materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos, ya que estos combinan por un lado la fuerza de los grupos ácidos del sulfónico y por otro la gran superficie específica y gran accesibilidad a sus centros ácidos. Estos materiales tienen un poro de tamaño elevado y uniforme lo que permiten una buena y rápida difusión de los reactivos y productos hacia el interior de su estructura [145], [146]. Entre todos los catalizadores el más usado es la Amberlita-15, en las reacciones de esterificación del glicerol con el ácido y anhídrido acético, ya que proporcionan una mayor selectividad hacia el DAG y TAG [135]. Sin embargo, la baja estabilidad térmica de la Amberlita-15 (< 140°C) obstaculiza su aplicación en catálisis. Además, la presencia del agua, que se produce durante la esterificación, debido a la naturaleza higroscópica de esta resina disminuye su actividad catalítica, [134], [147].

## 7 EMULSIONES

Podemos definir emulsión como sistemas dispersos constituidos por dos o más líquidos inmiscibles. Una de las fases (fase dispersa) se encuentra dispersa en la otra (fase continua), formando pequeñas gotas.

En la fase continua podemos desplazarnos de un punto a otro de la misma sin abandonarla, mientras que, para ir de un punto a otro de la fase dispersa, habrá que atravesar por momentos fase continua [148]. Podemos diferenciar a grandes rasgos dos grupos de emulsiones:

- Emulsiones simples: Por ejemplo, tipo aceite en agua (O/W). Se componen de gotas acuosas dispersas en el interior de gotas oleosas, encontrándose también estas gotas oleosas dispersas en una fase acuosa externa.
- Emulsiones múltiples: Tipo aceite en agua en aceite (O/W/O) o agua en aceite en agua (W/O/W), también conocidas como emulsiones dobles.

Las emulsiones se componen de tres regiones: fase dispersa, fase continua e interfase. Cada componente se distribuye en la misma de acuerdo a su concentración y polaridad. Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables.

Existen una serie de sustancias denominadas emulsionantes, las cuales al ser añadidas al sistema disminuyen la tensión interfacial de las fases y aumentan los impedimentos estéricos y la repulsión electrostática entre las gotas.

La mayoría de las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones en general dependen del tamaño de la gota y de la distribución de tamaños, el cual abarca un intervalo bastante grande, desde 10 nm hasta 100  $\mu\text{m}$ .

Podemos clasificar estos sistemas en función del tamaño de las partículas de la fase continua:

- Macroemulsiones: Tamaño de partícula entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ . Son termodinámicamente inestables y presentan turbidez.
- Nano-emulsiones: 20-200 nm. Ópticamente claras y termodinámicamente inestables.
- Microemulsiones: 5-100 nm. Sistema termodinámicamente estable constituido a través de emulsificación espontánea.

Las microemulsiones son ópticamente isotrópicas y transparentes y termodinámicamente estables. En contraste con las emulsiones, las cuales requieren un aporte energético para su formación, las microemulsiones se forman espontáneamente al mezclar sus componentes, siempre y cuando las condiciones de composición y temperatura son las adecuadas. De un modo general, las microemulsiones pueden estar constituidas por dos líquidos no miscibles de diferente polaridad. Cuando los dos líquidos se encuentran en cantidades comparables, microemulsiones con estructura del tipo bicontinua pueden llegar a formarse [149].

### 7.1 EMULSIONES EN BIOCOMBUSTIBLES

La mayoría de los ejemplos de microemulsiones consideran la parte polar como fase acuosa, la cual es la más común pero no esencial para la constitución de

la microemulsión. En numerosas publicaciones se habla de microemulsiones sin agua (water-free microemulsion) y de sus interesantes propiedades [150].

Las microemulsiones de ciertos componentes y en determinadas concentraciones en diésel han demostrado un incremento considerable del grado de lubricidad del combustible sin comprometer con ello el número de cetano. Dicho índice nos asegura unas propiedades determinadas de ignición del combustible [151].

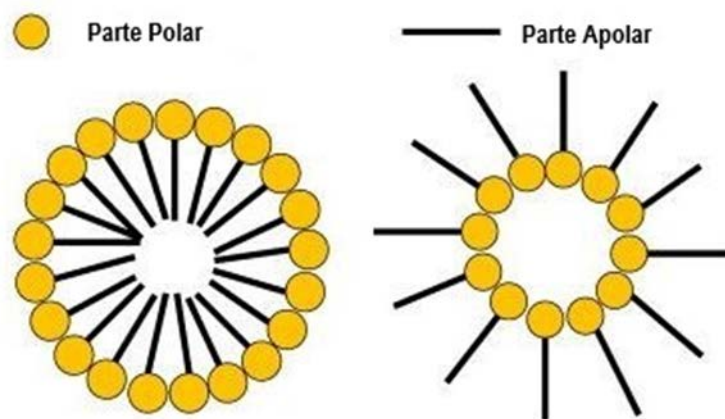


Figura 4 Estructura teórica de una microemulsión.

En nuestro caso las estructuras representadas en la Figura I.47 estarán constituidas por los siguientes componentes: El TAG actuará como tensioactivo, el alcohol como cotensioactivo y el diésel como parte apolar. Como es sabido el glicerol es inmisible en el diésel. Leng et al. 2015 [151] utilizaron la tecnología de la microemulsión para introducir glicerol en el diésel, utilizando como tensioactivo un ramnolípido producido a partir de *Phanerochaete aeruginosa*, y como cosurfactante alcoholes (n-butanol, pentanol, hexanol y octanol). Se estudió el alcohol óptimo para la microemulsión. En ese trabajo se demostró que la solubilidad del glicerol en el diésel aumentaba cuando se le añadía el cosurfactante, debido a que el alcohol se distribuía en la interfase glicerol-diésel.

Podemos definir como microemulsión estable a aquella que no presenta cambios químicos o de composición en el sistema. Normalmente la desestabilización de la misma se produce por acción de la luz solar y a diferentes procesos de oxidación. Para evitarla se emplean aditivos o se colocan en recipientes

opacos. Los mecanismos de desestabilización más importantes son el cremado, floculación, coalescencia, sedimentación, maduración de Ostwald y la inversión de fase [152].

El tamaño del cristal en las microemulsiones tiene una alta influencia en muchas de las propiedades de las mismas, tales como la estabilidad física, el color, la textura, reología, etc. El tamaño será función de la composición de la microemulsión.

La determinación del tamaño del cristal normalmente se realiza mediante la técnica de dispersión de la luz (difracción laser) y mediante técnicas de microscopía electrónica. Con éstas técnicas lo se muestra, normalmente, es una distribución de tamaños, dado que los cristales por norma general no son uniformes. El grado de heterogeneidad del tamaño de una dispersión se denomina polidispersidad, magnitud que es proporcional a la desviación estándar de la distribución del tamaño de gotas.

## ***OBJETIVOS***

---

- **Capítulo 1:** el objetivo de este capítulo es el diseño, construcción y montaje de un prototipo, con reactor de flujo oscilatorio, para la producción de 120L/día de biodiésel a partir de aceites usados, la caracterización del biodiésel obtenido y la realización de un estudio de viabilidad.
- **Capítulo 2:** El primer objetivo es la purificación de la glicerina obtenida con el prototipo optimizado y la producción de DAG y TAG a partir de esa glicerina purificada.
- **Capítulo 3:** El objetivo en este último capítulo es la formulación de nuevos biocombustibles con mezclas de diésel, biodiésel y aditivos oxigenados, estudiando las emisiones de su combustión en un banco de motor.



## ***MATERIALES Y MÉTODOS***

---

## 8 PLAN DE TRABAJO

### 8.1 PRIMER CAPÍTULO

Partiendo de la comparación de dos tipos de reactores a nivel laboratorio y que se desarrolla en el trabajo de fin de Máster realizado por mi titulado “Estudio Comparativo para la Obtención de Biodiésel a partir de Aceite Usado” y publicado en la revista *Renewable Energy* [153] donde se utilizaron un reactor tipo tanque agitado (habitualmente utilizado en las plantas de biodiésel) y un reactor tipo flujo pistón (reactor de flujo oscilatorio) para producción de biodiésel usando como materia prima aceite de fritura usado.

El procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de estas experiencias, para ambos reactores, queda descrito en el diagrama de procesos de la Figura MM1.

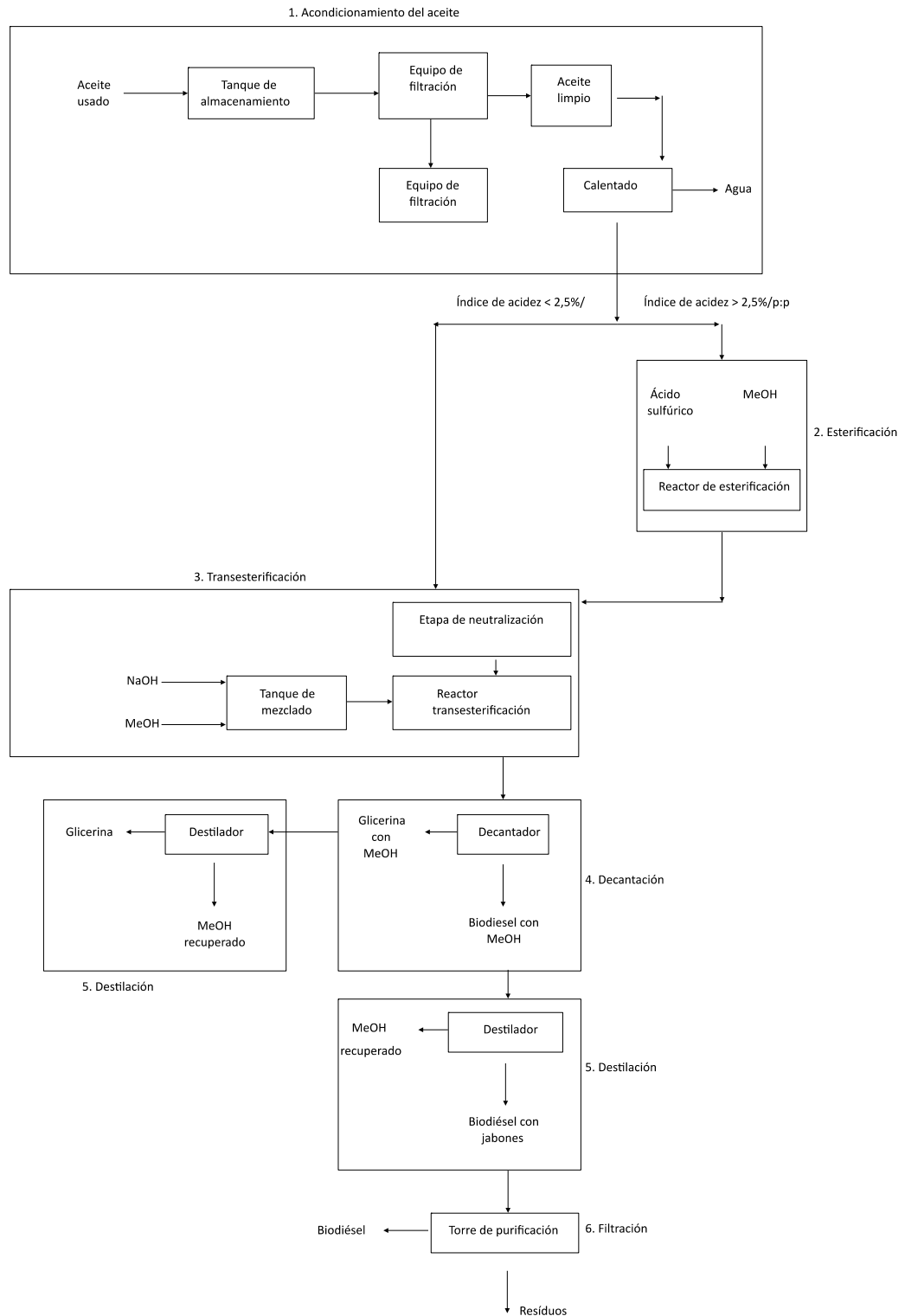


Figura MM1: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de biodiésel llevado a cabo.

Primero y basándonos en trabajos previos [154], se realizaron las experiencias por triplicado, por cada tipo de reactor. Una vez hechas las pruebas se compararon los rendimientos medios de ambos procesos y se determinó la pureza del biodiésel obtenido. Las condiciones de trabajo se encuentran en las Tablas MM1 y MM2 [153].

A continuación, se procedió a buscar las condiciones óptimas del proceso del reactor de flujo oscilatorio las cuales se encuentran en la Tabla MM3.

En este caso no se ha hecho un diseño de experimentos factorial dado que se hacía el estudio en este tipo de reactor por primera vez y lo que se han hecho son experimentos aleatorios para ver las condiciones más favorables y realizar los siguientes experimentos a partir de los resultados obtenidos en los anteriores.

**Tabla MM8: Experiencias con el reactor tanque agitado.**

Experiencia	T (°C)	t (min)	AU (kg)	Esterificación		Transesterificación	
				MeOH/AGL	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% m/m)	MeOH/AU	NaOH (% m/m)
1	60	60	1	6/1	1	6/1	1
2	60	60	1	6/1	1	6/1	1
3	60	60	1	6/1	1	6/1	1

**Tabla MM9: Experiencias con el reactor flujo pistón oscilatorio.**

Experiencia	T (°C)	t (min)	AU (kg)	Esterificación		Transesterificación	
				MeOH/AGL	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% m/m)	MeOH/AU	NaOH (% m/m)
1	60	30	1	6/1	1	6/1	1
2	60	30	1	6/1	1	6/1	1
3	60	30	1	6/1	1	6/1	1

Una vez comparado los dos reactores se procedió a optimizar el reactor flujo pistón oscilatorio, para ello se realizaron las experiencias mostradas en la Tabla MM3

Tabla MM10: Experiencias optimización reactor flujo pistón oscilatorio.

AU (kg)	MeOH/AU)	t (min)	Vel. Pistón (Hz)
3	10/1	30	0,33
2	10/1	30	0,33
2	10/1	20	0,33
2	10/1	30	0,66
2	6/1	30	0,66
2	6/1	30	0,66
2	8/1	20	0,33
2	8/1	30	0,33
2	8/1 (MeOH reciclado)	20	0,33
2	8/1 (MeOH nuevo)	20	0,33

### 8.1.1 Materias primas

#### 8.1.1.1 Aceite usado

Para esta parte de la Tesis, se utilizaron 150 L de una mezcla de AU de aceite de oliva y aceite de girasol (1:1), que fueron proporcionado por los servicios de catering de CIEMAT (Centro de Investigación de Energía, Medio ambiente y tecnología) de Madrid. El aceite usado se sometió a una filtración previa para eliminar la gran cantidad de impurezas que contenía, como restos de comida, harina, etc. También podía contener una cantidad significativa de agua, por lo que se calentó al vacío a 80 °C durante aproximadamente 6 h, para asegurar la eliminación total del agua, debido a que el agua afectaría el proceso de fabricación de biodiésel.

En la Figura MM2 se muestra el aceite de fritura utilizado en este estudio. Como se observa, el color del aceite es mucho más oscuro que el del aceite vegetal sin usar.



Figura MM2: Muestra de aceite de fritura.

Las características físicas y químicas de las muestras de aceite de fritura usado en este trabajo se encuentran en la Tabla MM4. Las técnicas analíticas utilizadas para determinar estas propiedades se desarrollan más adelante.

Tabla MM11: Características físicas y químicas del aceite de usado.

Propiedad	Valor
Densidad a 25°C (kg/m <sup>3</sup> )	919
Viscosidad Cinemática a 25°C (m <sup>2</sup> /s)	5.10 <sup>-5</sup>
Índice de yodo	77,7
Índice de saponificación	181,7
Acidez (%)	37
Humedad (%)	0,5

#### 8.1.1.2 Metanol

El metanol utilizado para el proceso ha sido de la marca PANREAC y de calidad analítica. En la Tabla MM5 se muestran sus propiedades físicas.

Tabla MM12: Características del metanol.

Propiedad	Valor
Punto de ebullición (°C)	64,5
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	792
Viscosidad a 20°C (Pa·s)	0,0006
Pureza (%)	99,8

### 8.1.1.3 Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico que se utilizó como catalizador al 98% de la marca PANREAC y de calidad analítica. Sus características se recogen en la Tabla MM6.

Tabla MM6: Características del ácido sulfúrico.

Propiedad	Valor
Punto de ebullición (°C)	340
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1800
Pureza (%)	95-98

### 8.1.1.4 Hidróxido sódico

Se ha utilizado hidróxido sódico de la marca PANREAC de calidad analítica; en la Tabla MM7 se muestran sus características físicas.

Tabla MM13: Características físicas del hidróxido sódico.

Propiedad	Valor
Punto de ebullición (°C)	1388
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	2130
Pureza (%)	95-98

## 8.1.2 Reactores

### 8.1.2.1 Reactor de flujo oscilatorio

El reactor de flujo pistón oscilatorio (RFO), utilizado en esta parte de la Tesis, estaba constituido por dos cilindros de 7,5 L de capacidad nominal cada uno, revestido de una camisa por donde circulaba agua, con objeto de mantener la temperatura a 60 °C durante la reacción. Cada cilindro del reactor tubular disponía de 6 deflectores en forma de placa de disco, de 5 cm de diámetro, siendo la separación entre 2 deflectores consecutivos de 15,3 cm (Figura MM3). Cada deflector tenía un orificio equidistante al orificio del siguiente disco. Cada placa de disco tenía el mismo diámetro que el diámetro interno del reactor (14,4 cm). El espesor de la pared de reactor era de 3 cm y el de las placas deflectoras de 2 cm. El diámetro exterior del reactor era de 17,4 cm y tenía una altura nominal de 92,3 cm, siendo su altura total de 110 cm. El encamisado estaba incluido en el espesor

de 3 cm de pared del reactor. El equipo disponía de un compresor de aire, responsable del movimiento oscilatorio de los pistones, operando, de esta manera, con una velocidad de flujo oscilatorio o pulsado, lo cual crea remolinos en la proximidad de los deflectores tanto por encima como por debajo de ellos, esto favorece a la agitación por mayor turbulencia., mejorando de este modo la transferencia de calor y de materia. Debido a este tipo de flujo, el RFO puede proporcionar, en relación con el reactor tanque agitado, tiempos de residencia más cortos y, en consecuencia, reactores de menor volumen.

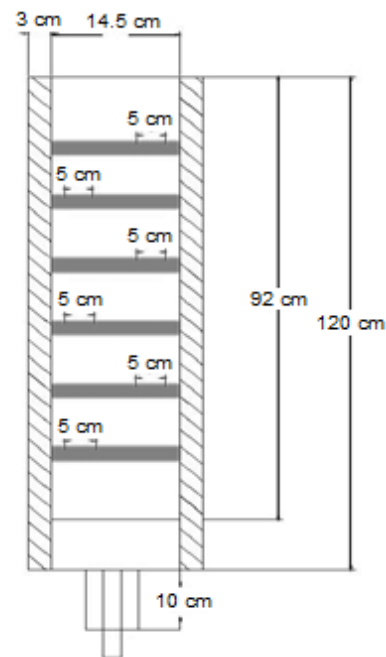


Figura MM3: a) Imagen exterior RFO; b) Dimensiones del RFO.

En la parte superior de los reactores se disponía de dos serpentines refrigerados por agua para evitar la pérdida del metanol.

La tecnología de reactor de flujo oscilatorio es particularmente buena para reacciones heterogéneas líquido-líquido, como la transesterificación, ya que permite aumentar el área de la interfase, aumentando la velocidad de difusión (etapa controlante en este proceso), consiguiéndose así tiempos de residencias más cortos.

Los números adimensionales utilizados para caracterizar el reactor fueron el número de Reynolds oscilatorio ( $Re_0$ ) y el número Strouhal ( $St$ ).  $Re_0$  se obtiene a partir del número de Reynolds

$$(Re = \rho v D \mu)$$

y definido como:  $Re_o = \frac{\rho 2\pi f x_o D}{\mu}$

donde:  $\rho$  es la densidad en  $\text{Kg m}^{-3}$ ,  $v$  es la velocidad del flujo en  $\text{m s}^{-1}$ ,  $D$  diámetro del tubo en m,  $\mu$  es la viscosidad en  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $f$  es la frecuencia de la oscilación en  $\text{s}^{-1}$  y  $x_o$  es el centro de la amplitud máxima en m [155]. El número de Reynolds oscilatorio representa la intensidad de mezcla, siendo  $2\pi f x_o$  la velocidad oscilatoria máxima. Para flujos con buena turbulencia el  $Re_o$  tiene que estar por encima de 300, y mientras mayor sea el valor  $Re_o$ , más caótico e intensamente mezclado estará el flujo.

El número de Strouhal, está definido como la relación entre el diámetro del tubo y la amplitud oscilatoria [155], y describe la propagación de remolinos. Se calcula como sigue:  $St = \frac{D}{4\pi x_o}$

### 8.1.2.2 Reactor tanque agitado (RTA)

El reactor utilizado para llevar a cabo la reacción de transesterificación fue un reactor de tanque agitado discontinuo de 5 L de capacidad nominal, que opera a presión atmosférica y estaba sumergido en un baño de agua atemperada a 60 °C. El diámetro interno de RTA era de 15 cm. La agitación se ajustó a 500 rpm, el diámetro de la pala era de 6 cm. En parte superior iba provisto de un serpentín refrigerado con agua a temperatura ambiente para evitar las pérdidas del metanol.

Se utilizó la ecuación propuesta por Oldshue para calcular el número de Reynolds del impulsor ( $Re_i$ ) [156].

$$Re_i = \frac{\rho N D_i^2}{\mu}$$

donde  $N$  es la velocidad de agitación en rps,  $D_i$  el diámetro del impulsor en m,  $\rho$  la densidad del fluido en  $\text{kg m}^{-3}$  y  $\mu$  la viscosidad del fluido en  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Para  $Re_i < 10$  el flujo es laminar y para  $Re_i > 104$  turbulento [157]. El sistema se muestra en la Figura MM4.



Figura MM4: Reactor tanque agitado.

### 8.1.3 Etapas del proceso

Se llevaron a cabo dos procesos, ambos en discontinuo, utilizando el mismo AU y los mismos reactivos en las mismas proporciones. En la Figura MM6, se muestran las etapas del proceso con el RFO a escala de laboratorio, mientras que la producción de biodiésel en un agitado se muestra en la Figura MM7. Las reacciones de esterificación previa y de transesterificación se llevaron a cabo, secuencialmente, en ambos reactores.

#### 8.1.3.1 Etapa filtración

Debido a que la materia prima utilizada tiene un alto contenido de impurezas y sólidos en suspensión fue necesario una etapa acondicionamiento y purificación del aceite usado. Para ello se utilizó el filtro mostrado en la Figura MM5. El filtro trabajaba a presión e iba provisto de una malla filtrante.



Figura MM5: Filtro de aceite.

### 8.1.3.2 *Etapa esterificación*

Como el IA del aceite usado fue superior al 2,5% (37%), se realizó una primera etapa de esterificación con metanol a 60 °C, usando ácido sulfúrico al 1% (m/m) como catalizador, tanto en las experiencias realizadas con RFO, como en las realizadas con RTA, para transformar los ácidos grasos libres en FAME, evitando así la formación de jabones. Las condiciones de operación están descritas en la Tablas MM1 y MM2 en el apartado 7.1. Las ecuaciones que describen el proceso de transformación están en la Figuras I.25, I.26 e I.27 del apartado 3.1.

### 8.1.3.3 *Etapa transesterificación*

Una vez realizada la etapa de esterificación, el IA del aceite se bajó a 1,5%, y se procedió a la etapa de transesterificación utilizando una relación molar de metanol a aceite de 6: 1, temperatura de 60 °C y 1% (m/m) de NaOH como catalizador, para la producción de biodiésel. Los tiempo de reacción fueron de 60 y 30 min respectivamente para RTA y RFO. Estas condiciones fueron elegidas en base a investigaciones previas [154], [158] realizados por nuestro grupo de investigación en un reactor tanque agitado donde se concluyó que las condiciones óptimas eran relación molar 6:1 de metanol: aceite y 1% (m/m) de catalizador (NaOH). Esta relación molar óptima de alcohol:aceite ha sido sugerida por otros autores [155], [159].

Se mezcló 1 kg de aceite usado (1,5% IA) con metanol en una relación molar 1: 6 (256,96 ml de metanol) y se colocaron juntos dentro del reactor con 1% (masa AU) de hidróxido de sodio. Como se mencionó anteriormente, la reacción tuvo lugar a 60 °C y el tiempo de residencia fue de 30 minutos para TFO y 60 min para RTA. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. En principio, la reacción de transesterificación es reversible, sin embargo, la reacción inversa apenas ocurre por la formación de glicerina como subproducto, que no es miscible con ésteres metílicos y propicia la formación de un sistema bifásico formado por una fase de ésteres metílicos (biodiésel) en la parte superior y glicerina en la parte inferior. Esto permite la separación de la glicerina de la mezcla de reacción y por lo tanto, desplazamiento de la reacción hacia la formación del producto alcanzando altas conversiones.

#### 8.1.3.4 *Etapa decantación*

Una vez terminadas las reacciones, el producto pasa a la etapa de decantación allí se separan las dos fases que se forman, la fase superior que estará constituida por el biodiésel con metanol y por otro lado la fase inferior que contendrá la glicerina con metanol. Esta etapa se realizó en embudos de decantación como los que se muestran en la Figuras MM6 y MM7. El proceso de decantación duró 30 minutos.



Figura MM6: Etapas del proceso utilizando el RFO



Figura MM7: Etapas del proceso utilizando el RTA

#### 8.1.3.5 Etapa destilación

Una vez separadas ambas fases se pasa a la etapa de destilación para recuperar el metanol. Esta etapa, que se le realiza a ambas fases separadas en la decantación, se pretende recuperar el metanol introducido en exceso durante ambas reacciones de esterificación y transesterificación. De esta manera se puede volver a utilizar en el proceso minimizando así costes materias primas. Para ello se utiliza un rotavapor con una bomba de vacío y un baño de agua a 70 °C, temperatura algo superior al punto de ebullición del metanol como el que se muestra en la Figuras MM6 y MM7. La bomba utilizada es una bomba de vacío de diafragma modelo GM-100 con un vacío máximo de 200 Mbar, voltaje 230 v y 50 Hz, potencia 160 W y velocidad de 60 L/min. En esta etapa no sólo se pretende separar el MeOH del biodiésel sino también eliminarle el agua formada durante las reacciones.

Una vez destilado y recuperado todo el metanol tenemos por una parte el biodiésel en el que se ha podido formar algo de jabones y por otra parte la glicerina bruta que se obtiene como subproducto del proceso. Esa glicerina se almacena para su posterior utilización en el capítulo 2 de la Tesis Doctoral.

### 8.1.3.6 Etapa filtración

Una vez evaporado el metanol del biodiésel, para eliminar los restos de jabones que se hayan podido formar durante la etapa de transesterificación y el resto de agua no eliminada en la etapa anterior, el biodiésel se hace pasar por una columna de filtración rellena de virutas de roble y alúmina. Este filtro va provisto en su interior de una cestilla donde se depositan las virutas de roble y la alúmina. El biodiésel se introduce por la parte inferior con una bomba peristáltica para que vaya inundando el filtro. Una vez esté completamente inundado empieza a salir el biodiésel completamente limpio y sin humedad por la parte superior del filtro (Figuras MM6 y MM7). La torre de filtración tiene una capacidad de 25 L y puede procesar 120 L de biodiésel al día.

## 8.1.4 Métodos analíticos utilizados

### 8.1.4.1 Número de cetano

Se ha determinado mediante la ecuación empírica de Bomgboye y Hasen (2008) [160], que relaciona los porcentajes de los ácidos grasos presentes con el número de cetano.

$$CN = 61,1 + 0,088x_2 + 0,133x_3 + 0,152x_4 - 0,101x_5 - 0,039x_6 - 0,243x_7 - 0,395x_8 \quad [1]$$

Donde  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$ ,  $x_5$ ,  $x_6$ ,  $x_7$  y  $x_8$  representan los porcentajes (% m/m) de esteres metílicos de los ácidos mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico, oleico, linoleico y linoléico, respectivamente, en el combustible biodiésel

### 8.1.4.2 Índice de yodo

Se ha calculado según la norma UNE-EN 14111 basada en la Norma EN ISO 3961 que fue específicamente adaptada para la determinación del índice de yodo en ésteres metílicos.

Se disuelve una porción para análisis en un disolvente mixto y se añade a continuación el reactivo de Wijs. Tras un tiempo determinado, se añaden yoduro potásico (KI 100 g/l en agua) y agua a la muestra y el yodo liberado se titula con una disolución normalizada de tiosulfato sódico 0,1 M.

### **8.1.4.3 Determinación del índice de acidez**

Se ha determinado según la norma UNE-EN 14104 basada en la norma EN ISO 660 que fue específicamente adaptada para la determinación del IA de los ésteres metílicos de ácidos grasos. Permite la determinación del índice de acidez dentro del rango comprendido entre 0,10 mg y 1,00 mg KOH/g.

Se disuelve una porción para análisis en un disolvente mixto y se procede a su titulación con una disolución diluida de KOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína como indicador del punto final de la valoración.

### **8.1.4.4 Determinación de los ésteres metílicos**

Se utilizó la Norma UNE-EN 14103/03 y UNE-EN ISO 550/038. El propósito de esta norma es determinar la riqueza en ésteres metílicos del biodiésel, que según normativa debe de ser superior al 90% (m/m). El método resulta adecuado para biodiésel que contengan ésteres metílicos de con un número de carbonos comprendido entre 14 y 24 (C<sub>14</sub> y C<sub>24</sub>).

Para cuantificarlos se utilizó la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GS-MS), que es una técnica que aúna la capacidad de separación de la cromatografía de gases con la sensibilidad y capacidad selectiva que presenta el detector de masas. Esta combinación permite el análisis y cuantificación de compuestos en mezclas complejas con una alta precisión. Para realizar los análisis se utilizó un cromatógrafo de gases (TRACE-1300, Thermo Scientific) acoplado a un detector de masas (TSQ-8000, Thermo Scientific) y una columna polar SP2380 con las siguientes características: Dimensiones: 60m x 0,25 mm x 0,25 µm, Temperaturas límites: Mínima 60° C y máxima 360-370 °C. Todas las muestras son analizadas en modo Full-Scan, en el cual se realiza un barrido completo de la muestra.

Las condiciones de trabajo usadas para todas las muestras a analizar fueron las siguientes: caudal de gas por columna: 1 ml/min, relación de splitless: 50,0, gas portador H<sub>2</sub>, temperatura del inyector: 225 °C, temperatura del detector: 250 °C, programa de temperatura del horno: Temperatura de inicio: 90 °C durante 5 min, se aumenta la temperatura hasta 150°C a una velocidad de 15 °C/min hasta, posteriormente se llena hasta 250°C a razón de 50 °C/min y se mantiene

constante a 250 °C durante 2,5 min. Tiempo total de análisis es de 15 min. Para cuantificar los ésteres metílicos se utilizó la técnica del patrón interno con heptadecanoato metílico.

#### 8.1.4.5 *Determinación de la humedad*

Para determinar la humedad de las muestras de aceite, se pesan aproximadamente 200 g de aceite en un vaso de precipitados de 500 ml, el cual se introduce en una estufa a 45°C durante una semana. Transcurrido este tiempo, la muestra se vuelve a pesar hasta pesada constante. La diferencia de masas se corresponde con la cantidad de agua que se ha evaporado. Por lo tanto, para cuantificar el porcentaje de humedad presente en las muestras de aceite se utiliza la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa final}}{\text{Masa inicial}} * 100\%$$

#### 8.1.4.6 *Densidad*

Para determinar la densidad de las todas las muestras de biodiésel se utiliza un densímetro Densito 30PX METTLER TOLEDO, PortableLab™ (Figura MM8).



Figura MM8: Densímetro.

La norma que estipula el procedimiento para determinar la densidad es la EN ISO 3675, EN ISO 12185.

#### 8.1.4.7 Viscosidad

El viscosímetro (denominado también viscosímetro) es un instrumento empleado para medir la viscosidad y algunos otros parámetros de flujo de un fluido. La viscosidad es una fuerza que corresponde al producto del área superficial del líquido por el gradiente de velocidad, además de producto de un coeficiente de viscosidad. La norma que estipula el procedimiento para determinar la densidad es la EN ISO 3104, EN ISO 3105. Se determinó la viscosidad dinámica de las muestras de biodiésel a 25°C mediante un viscosímetro de rotación Viscometer Stabinger SVM 3000 de Anton Paar (Figura MM9).



Figura MM9: Viscosímetro.

El equipo cuantifica la viscosidad dinámica según la norma ASTM D 7042

#### 8.1.4.8 Determinación de metanol

La determinación del contenido en metanol en las muestras de biodiésel se llevó a cabo utilizando la norma UNE-EN 14110, mediante cromatografía de gases con calibración interna.

En primer lugar se preparan las disoluciones de calibración:

- Disolución A: 0,05% MeOH en FAME.
- Disolución B: 0,01% MeOH en FAME.

- Disolución C: 0,001% MeOH en FAME.

A continuación, se preparan las muestras. Tanto las disoluciones como las muestras preparadas se calientan a 80 °C en un vial herméticamente sellado para que se produzca la desorción del metanol que contenga hacia la fase gaseosa. Cuando se alcanza el equilibrio se inyecta una parte definida de la fase gaseosa del cromatógrafo de gases, donde el metanol se detecta mediante un detector de ionización de llama. Se utilizó un cromatógrafo TRACE-1300, Thermo Scientific, acoplado a un detector de masas (TSQ-8000, Thermo Scientific) y una columna polar SP2380.

#### **8.1.4.9 Determinación del contenido en polímeros, y de mono-, di- y triglicéridos**

La determinación del contenido en polímeros, monoglicéridos (MG), diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG), de las muestras de biodiésel producido, se realizó mediante cromatografía líquida de exclusión molecular o de gel. En cromatografía líquida de exclusión molecular las partículas se separan en función del tamaño molecular. Es un tipo de cromatografía líquida en la que un material poroso e inerte (fase estacionaria) permite la elución diferencial de los solutos en función de sus tamaños moleculares. El pequeño tamaño de los poros permite excluir a las moléculas de mayor tamaño las cuales eluyen primero. Las moléculas más pequeñas pasan a través de los poros, por lo que eluyen después.

Se utilizó un cromatógrafo líquido por exclusión molecular Hewlett Packard serie 1050 (Figura MM10). Las condiciones que se han llevado a cabo han sido las siguientes:

- a) Concentración de la muestra: 50mg/ml de tetrahidrofurano (THF).
- b) Equipo cromatográfico:
  - Eluyente isocrático. Flujo: 0,7ml/min de THF
  - Detector: índice de refracción Merck L-7490.
  - Inyector: válvula Reodyne (20µL).
  - Columna: Agilent PL-gel 3µm (tamaño de poros 100Å).
- c) Software de adquisición de datos: 32 Karat (Beckman Coulter, Inc).
- d) Duración del análisis: 15min.

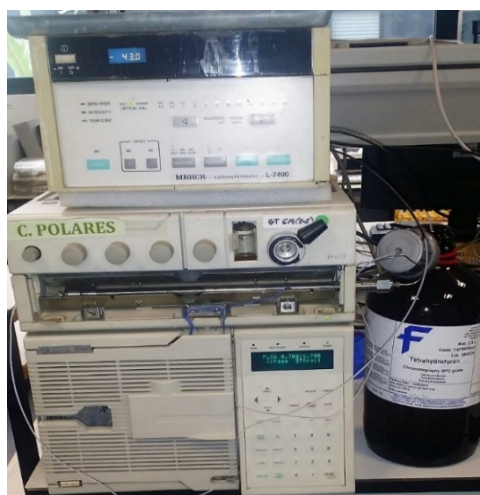


Figura MM10: Cromatografía líquida por exclusión molecular.

Los compuestos eluyen en función de su tamaño molecular en el siguiente orden: 1º polímeros, 2º triglicéridos, 3º diglicéridos, 4º monoglicéridos, 5º ésteres metílicos.

#### 8.1.4.10 Determinación del contenido en metales: P, Na, K, Ca, Mg

La determinación del contenido en metales de las muestras del biodiésel se ha llevado a cabo mediante una técnica de espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El funcionamiento del ICP se basa en la inyección de una muestra líquida atomizada en un plasma de argón. La muestra entonces se ioniza y los iones generados emiten luz a diferentes longitudes de onda características que posteriormente se determinan. ICP-MS es una técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico con la capacidad de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Los elementos que se han determinado mediante ICP-MS son fósforo (P), sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg).

Para el análisis de estos elementos, primero se les sometió a una digestión con  $\text{HNO}_3$  concentrado y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en un digestor de Microondas (Milestones Ethos One) y posteriormente se determinaron los metales con el ICPOES Horiba Jobin Yvon AS500, un Hidruro generador y nebulizador ultrasónico CETAC AT+.

#### **8.1.4.11 Índice de saponificación**

Este parámetro es utilizado para medir la composición y calidad de los ácidos grasos presentes en aceites y grasas de origen animal o vegetal. Se utiliza para determinar la masa molecular promedio de todos los ácidos grasos presentes en una muestra. También este parámetro es utilizado para determinar el porcentaje de materia insaponificable en la grasa o aceite.

#### **8.1.4.12 Contenido en azufre**

La norma internacional UNE EN ISO 20846 especifica un método de ensayo mediante fluorescencia ultravioleta para la determinación del contenido en azufre en gasolinas, englobando las que contienen hasta un 3,7% (m/m) de oxígeno, incluyendo las gasolinas que contienen etanol hasta un 10% (V/V), y en gasóleos que contienen hasta un 10% (V/V) de FAME. El rango de contenido de azufre debe estar comprendido entre 3 y 500 mg/kg.

#### **8.1.5 Diseño del prototipo**

Como se ha comentado anteriormente, en este capítulo se han trasladado todos los conocimientos adquiridos a nivel de laboratorio, en el Trabajo Fin de Master, a una planta piloto de producción de biodiésel. Para ello se ha diseñado una planta de producción 120 L/día de biodiésel a partir de AU. Esta planta está, actualmente, ubicada en la planta piloto del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química. El diagrama de flujo de la planta se puede observar en la Figura MM11.

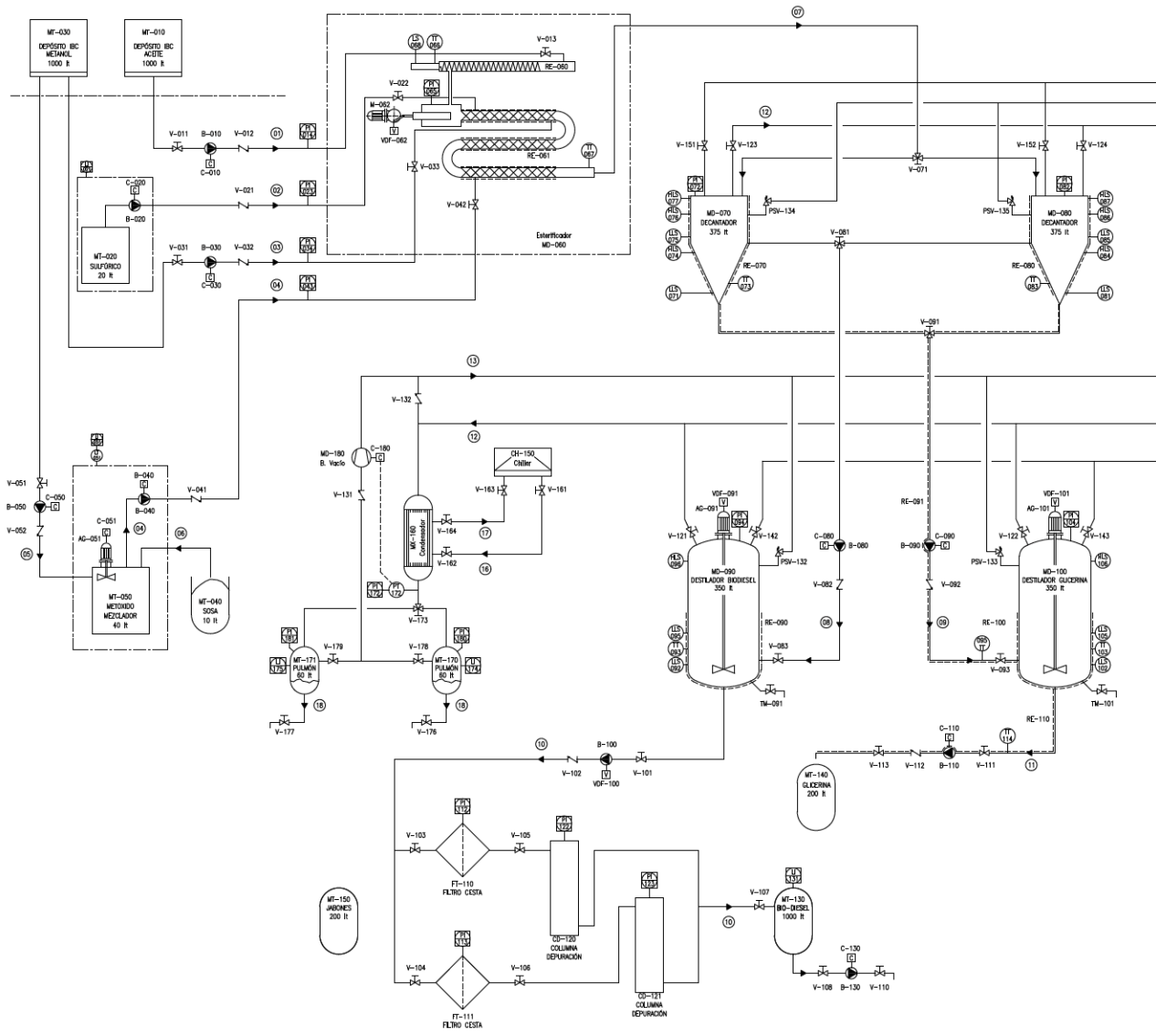


Figura MM 11 Diagrama de flujo de la planta piloto de producción de biodiésel.

La planta consta de un mezclador, M1 (mezcla metanol y NaOH), seguido de un reactor, R1, a continuación pasa por la etapa de decantación (Dec), destilación (Dest) y por último la filtración (F) del biodiesel obtenido. Esta planta cuenta con un reactor, novedoso, de flujo oscilatorio con cavitación, diseñado a partir de los datos obtenidos durante la investigación a nivel laboratorio.

Una vez construidos los distintos equipos del prototipo (reactor, decantador, evaporadores, condensadores y unidad de purificación), se conectaron mediante mangueras de acero inoxidable, flexible, trenzado y con el interior de teflón corrugado.

La medida, en la mayoría de las líneas, fue de  $\frac{1}{2}$ " , y de 1" en algunos de los casos, como se muestra en la Figura MM12.



Figura MM12: Manguera de conexión.

Al reactor MD-060 se le acopló un servomotor SIEMENS, modelo SIMOTICS S-1FL6. El servomotor está acoplado a un sistema de control con drives, modelo SINAMICS V90 y un cigüeñal, mediante el cual se acciona el mecanismo de bombeo y se puede modificar la velocidad del servomotor entre 0 y 501 rpm. Este servomotor está compuesto por un pistón, que impulsa la mezcla reaccionante provocada por el movimiento oscilatorio del mismo (Figura MM13).

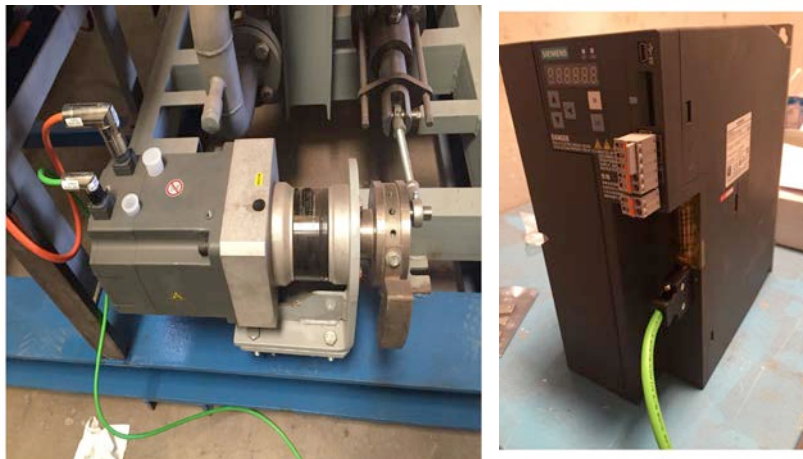


Figura MM 13: Servo-motor y reductora.



Figura MM 14 Reactor y procesador con drive en el cuadro eléctrico

Para completar el reactor se ha necesitado colocar, entre otros: 1 manómetro, 1 vacuómetro, 1 resistencia, 5 termómetros, 21 tapones de 1/2" y 20 tapones de 3/8", 2 enchufes rápidos para entrada de aceites y metóxido, 3 racores adaptadores de distintas medidas, 9 arandelas metal-goma y dos bombas dosificadoras, una para el aceite y otra para el metóxido (Figuras MM14 y MM15).



Figura MM 15: Manómetro, vacuómetro, termómetros, resistencia y bombas dosificadoras

Al decantador, MD-90 de acero inoxidable 304 calorifugado, entra una línea de conexión con el reactor y otra línea desde la bala de nitrógeno, que aporta nitrógeno para trabajar en atmosfera inerte. Desde el decantador salen una conexión que va al destilador de la glicerina y otra para el destilador de biodiésel. Ambas líneas van provistas de bomba de trasiego (Figura MM16).

Para completar el decantador se ha precisado, entre otros, de: 1 manómetro, 1 vacuómetro, 1 resistencia de 373 W, 1 termómetro, 1 nivel de llenado, 4 válvulas de

aislamiento de  $\frac{1}{2}$ " , 8 tapones de  $\frac{1}{2}$ " y 1 de 1" y de una resistencia eléctrica FERCO TS-R2 con termostato TS-TERM y rango de temperatura entre 20 y 80°C, para mantener la temperatura a 60°C (Figura MM17).



Figura MM16: Decantador con conexiones y bombas de trasiego.

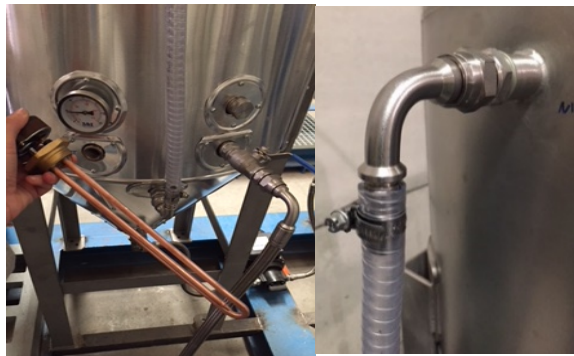


Figura MM17: Resistencia, termómetro y nivel de llenado.

La planta dispone de dos destiladores MD-90 de acero inoxidable 304 calorifugado (destilador de la mezcla metanol-biodiésel-jabones y destilador de metanol-glicerina) que van provistos de un agitador y de una resistencia FERCO TS-R2 con termostato TS-TERM y rango de temperatura entre 20 y 80 °C. Ambos trabajan a vacío y en atmosfera inerte. En cada destilador entra una la línea de nitrógeno y de uno sale la línea de la glicerina decantada; y del otro la línea de biodiésel. La línea de glicerina va al tanque de almacenamiento y la línea de biodiésel va a la zona de filtración (Figura MM18).



Figura MM 18 Instrumentación y montaje de destiladores.

Los destiladores se unen por su parte superior, por medio de latiguillos, a un intercambiador de calor de placas HEX S400-40-00/t ¾'', el cual está conectado con una unidad de frío. La línea procedente de los destiladores entra en el intercambiador de placa por la entrada B1, realiza el circuito y sale por B2 hasta que llega a la intersección de los condensadores, dónde se encuentran en una válvula de 3 vías (Figura MM19).

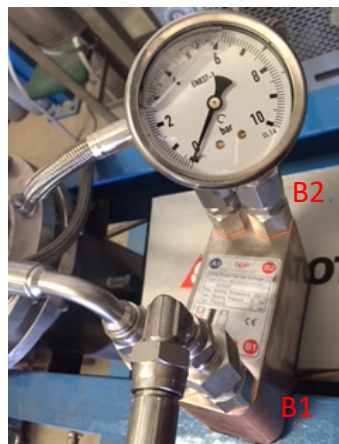


Figura MM19: Intercambiador de placas.

A continuación, para eliminar los jabones y las posibles impurezas del biodiésel, se dispone de dos unidades de filtración que trabajan en serie. Estas 2 unidades son filtros cesta FT-110 de acero inoxidable AISI 304. El primer filtro dispone de una maya para recoger los jabones mientras que el segundo además de la maya se encuentra relleno de virutas de roble con alúmina.

Se ha colocado un manómetro en cada unidad y se han unido mediante latiguillos, antes mencionados, con sus correspondientes racores adaptadores y arandelas metálicas (Figura MM20).



Figura MM20: Columna de depuración y filtros cesta.

Por otro lado, la enfriadora de agua a condensación por aire, modelo: IPE M4 SMART y potencia frigorífica hasta 309W, es la encargada de suministrar agua fría al intercambiador de placas. La corriente de agua entra por A1 del intercambiador, realiza el circuito, y sale por A2 para volver a la enfriadora. Los dos condensadores se encuentran también unidos por la parte superior a una bomba de vacío (Figura MM21). La bomba de vacío es la encargada de generar el vacío con el que se trabaja durante todo el proceso productivo.



Figura MM21: Condensador de placas, pulmones, enfriador y bomba de vacío.

Por último se realiza la instalación eléctrica de cada equipo para su funcionamiento (Figura MM22).

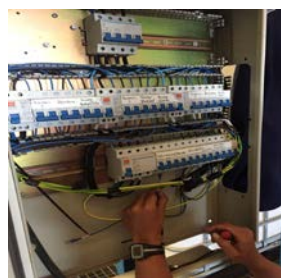


Figura MM22: Instalación eléctrica.

El biodiésel obtenido se almacena en un depósito fabricado en polipropileno de alta densidad, resistente a la corrosión y totalmente estanco, con una capacidad de 1.000 L.

### 8.2 SEGUNDO CAPÍTULO

El segundo capítulo está enfocado a la utilización de la glicerina cruda, que se produce durante la producción de biodiésel con el prototipo.

El plan de trabajo llevado a cabo en este capítulo es el siguiente:

1º Purificación de la glicerina cruda mediante un tratamiento físico-químico.

2º Producción de aditivos oxigenados DAG y TAG y optimización del proceso.

#### 8.2.1 Purificación de la glicerina

Para la purificación de la glicerina se utilizó un tratamiento físico químico, consistente en tres etapas: Una primera etapa de acidificación en la que se utilizó ácido  $H_3PO_4$  al 85%. Una segunda etapa de extracción líquido-líquido utilizando propanol como agente extractante y, finalmente, una tercera etapa de decoloración con carbón activo. Partiendo de las condiciones óptimas obtenidas en estudios previos realizados a nivel de laboratorio (pH 2 y relación 1:1 propanol/glicerina) [161], para purificar la glicerina bruta obtenida a gran escala se ensayaron un rango más amplio de pH (1; 1,5; 2; 2,5 y 4) y propanol en distintas relaciones volumétricas propanol/glicerina (1:1, 1,5:1, 1,7:1, 2:1 y 2,5:1). A continuación, se recogen las operaciones realizadas en cada una de las fases del proceso.

##### 8.2.1.1 Etapa de acidificación

El propósito de esta etapa es eliminar de la glicerina la materia orgánica no glicérida (MONG) y sales contenidas. Para ello se utilizó  $H_3PO_4$  85%. Se partió de glicerina cruda a un pH de 9, y se acidificó hasta conseguir un pH entre 1 y 4.

Para controlar el pH se utilizó un pHmetro HANNA, modelo HI9125N, calibrado con disoluciones tampón de pH 1, 4 y 7. Se realizó por duplicado. Tras ajustar el pH hasta el valor deseado, se dejó decantar durante 24 h. Posteriormente se separaron las fases mediante decantación.

La fase glicérida se centrifugó a 5.000 rpm durante 10 minutos, en una centrífuga Orto Alresa Cónsul 21. A continuación se neutralizó mediante la adición de NaOH 5M, se dejó decantar 24 horas, para, posteriormente, centrifugar en las mismas condiciones descritas anteriormente.

#### **8.2.1.2 Etapa de extracción líquido-líquido**

Para la extracción de glicerol de la fase glicérida se utilizó propanol, en proporciones volumétricas alcohol:glicerol entre 2,5:1 y 1:1.

La extracción se realizó en un embudo de decantación y se dejó reposar durante 24 horas. A continuación se filtró para eliminar las sales precipitadas. El alcohol del filtrado se eliminó mediante un rotavapor de la marca Buchi.

#### **8.2.1.3 Etapa de decoloración de la glicerina**

Para decolorar la glicerina obtenida de la etapa anterior se usó carbón activo como agente adsorbente. En primer lugar se le quitó la humedad al adsorbente para ello se introdujo en una estufa, Marca Selecta, a 105 °C durante 1 hora, a continuación se añadió 0,2 g de carbón activo en polvo por gramo de glicerina. Se agitó durante 30 minutos y se dejó reposar durante 24 h. Por último se filtró a presión atmosférica a través de un filtro Whatman™ (WH1440), para eliminar el carbón activo.

#### **8.2.1.4 Análisis de la glicerina purificada**

Para la determinación del contenido de glicerol en la glicerina purificada, se utilizó un cromatógrafo de gases marca TRACE-13 00 Thermo Scientific,

acoplado a un detector de masas TSQ-8000, con una columna apolar ZB-1MS (Zebtron) de 30m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m, con temperatura de operación máxima 370  $^{\circ}$ C. Se trabajó en modo full-scan, con temperatura del inyector 250  $^{\circ}$ C, temperatura del detector 280  $^{\circ}$ C y una relación split de 25,0. La rampa de temperatura del horno fue la siguiente: Temperatura inicial 90  $^{\circ}$ C durante 5 min, a continuación se sube la temperatura hasta 150  $^{\circ}$ C a razón de 10  $^{\circ}$ C/min, luego hasta 250 $^{\circ}$ C a una velocidad de 60  $^{\circ}$ C/min y por último permanece la temperatura a 250  $^{\circ}$ C durante 2,5 min. Se utilizó como gas portador H<sub>2</sub> con un caudal de 1 mL/min.

Para cuantificar las muestras se utilizó una curva de calibrado. Se preparó la curva de calibrado con un patrón interno (1,4-butanodiol). Para ello, se introdujeron en matraces aforados de 50 ml cantidades conocidas de glicerina comercial al 99% de pureza (entre 50-500 ppm) y una cantidad constante de 1,4-butanodiol (250 ppm). Para obtener la curva de calibrado se representa la relación de áreas entre el patrón interno y el patrón de glicerina frente a la concentración de glicerina. En la Figura MM23, se muestra la curva y la ecuación lineal, donde Y, es la relación de áreas 1,4-butanodiol/glicerina y la X, la concentración de glicerina pura.

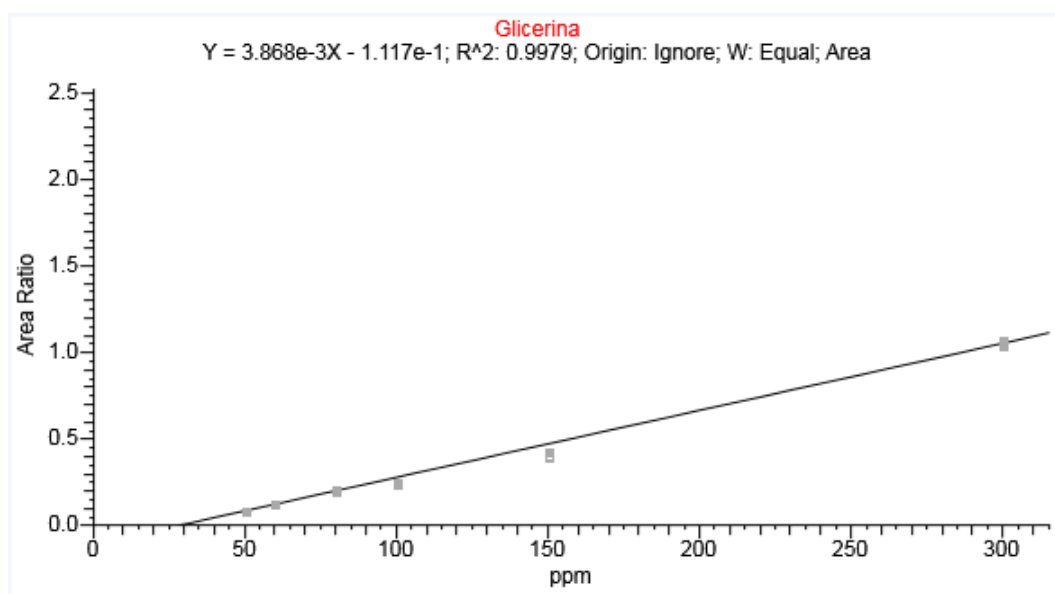


Figura MM23: Curva de calibrado de la glicerina.

### 8.2.2 Obtención de aditivos oxigenados

La presente Tesis Doctoral parte de experiencias previas de obtención de aditivos oxigenados mediante reacción de esterificación a partir de glicerina pura con ácido acético o anhídrido acético, realizadas en el grupo de investigación AGR 155 "Obtención de biocombustibles" cuyo objetivo principal era la producción de DAG y sobre todo TAG para su utilización como bioaditivos en biodiésel y diésel para que mejorasen las emisiones de GEI. Para ello se utilizaron distintos tiempos de reacción, temperatura y relación molar (ácido acético o anhídrido acético/glicerina) y se concluyó que los mejores resultados obtenidos con ácido acético (AA) son, 9:1, 100 °C de temperatura y 3 h de reacción, mientras que con anhídrido acético (AH) son 9:1, 80°C y 1,5 h de reacción. En ambos casos se usó Amberlita-15 como catalizador al 1,75% (p/v), previo secado en estufa a 100 °C durante 1 hora antes de ser utilizado [161].

Conocidas estas condiciones óptimas, se realizaron experiencias en reactores de 50 L de capacidad nominal. En este caso, y dado que el anhídrido acético es bastante costoso y más tóxico que el ácido acético, para que el proceso fuese rentable se realizaron las experiencias con ácido acético y glicerina comercial al 99% utilizando Amberlita-15 como catalizador heterogéneo ácido. Las condiciones de trabajo fueron 100 °C y 3 horas de reacción. En la Figura MM24 se muestra el reactor utilizado.



Figura MM24: Reactor tanque agitado discontinuo de 50 L.

Transcurrido el tiempo de reacción se eliminó el catalizador para su posterior uso y el exceso de AA y el agua formada durante la reacción de esterificación con un rotavapor Buchi. A continuación se cuantificaron las muestras mediante GC-MS y el método de la curva de calibrado.

Antes de cuantificar las muestras se identificaron los tiempos de retención de cada compuesto. Para ello se utilizaron patrones de 1,4-butanodiol, glicerina comercial (99% de pureza), MAG, DAG y TAG suministrados por la casa Sigma Aldrich.

Para cuantificarlos se hizo una curva de calibrado para cada compuesto a distintas concentraciones (50-300 ppm) y una concentración constante de 1,4-butanodiol (250 ppm) como interno. El disolvente empleado fue etanol. Para obtener la curva de calibrado se representa la relación de áreas aditivo/patrón interno frente a la concentración de aditivo, la cuál servirá para la determinación cuantitativa de la concentración de MAG, DAG y TAG en las muestras (Figura MM27).

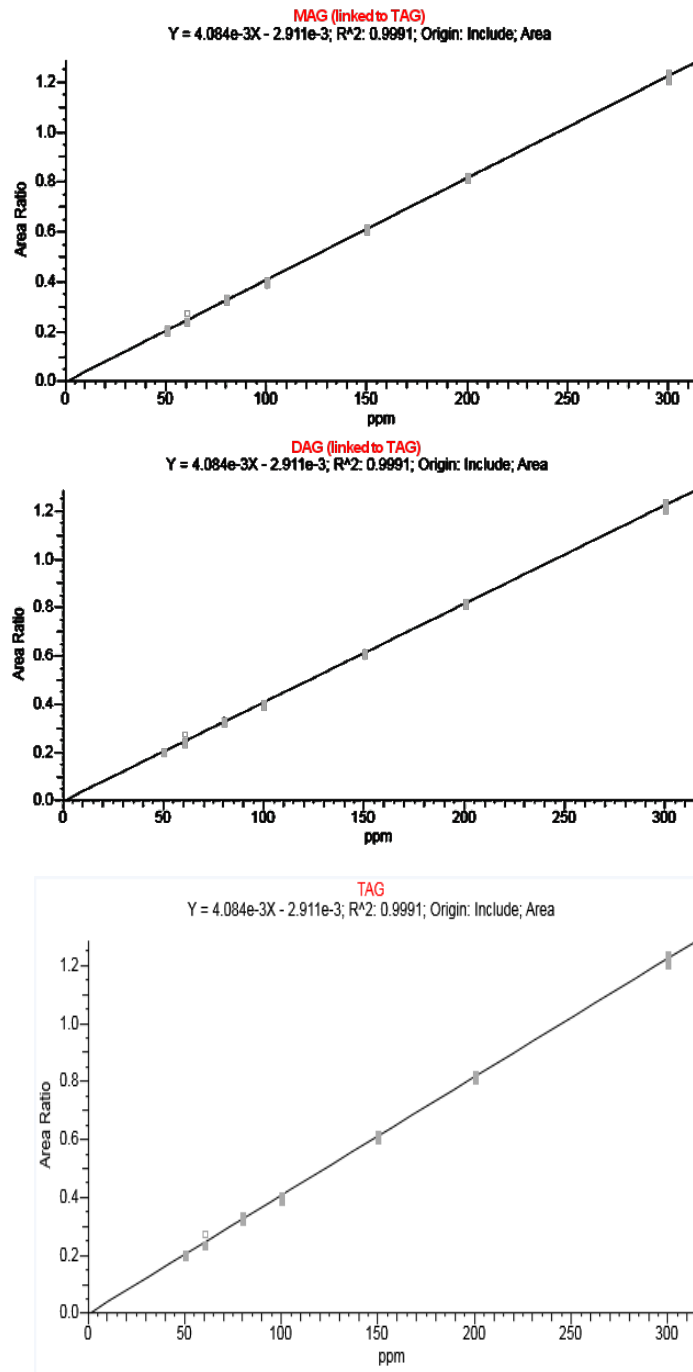


Figura MM 25: Curva de calibrado para la cuantificación de MAG, DAG y TAG, y la ecuación de la recta.

En dichas gráficas, Y es la relación de áreas (1,4-butanodiol/aditivo) y X la concentración de aditivo.

En el caso de MAG y DAG, al no existir patrones de pureza suficiente, no es posible obtener sus curvas de calibrado, por lo que se utilizó la del TAG para cuantificarlos.

### 8.3 TERCER CAPÍTULO

#### 8.3.1 Medida del tamaño de partículas

Para estudiar la formación de microemulsiones se realizó una distribución del tamaño de la gota en la emulsión formada. Para ello, se utilizó el equipo Malvern Zetasizer Nano ZS (Figura MM29). Éste equipo es un analizador de tamaño de partícula y tamaño molecular, que utiliza dispersión de luz electroforética para partículas, moléculas y superficies, y un analizador de peso molecular con dispersión de luz estática. Se vale del movimiento Browniano y lo asocia al tamaño de la partícula en el interior de un líquido. Lo que se mide es el diámetro hidrodinámico y se asocia con el tamaño medio de la población de la partícula que se está midiendo.

Aparte de ofrecernos un valor del tamaño de partícula, también nos proporciona un dato acerca de la polidispersidad de la muestra, que ayudará en la elección de la muestra. Se consideran estables las muestras que presentan un índice de polidispersidad inferior a 0,4.

Para realizar la medida se pipetea alrededor de 3 mL de la mezcla y se introducen en una cubeta de cuarzo, de alta precisión, de 10 x 10 mm.



Figura MM 29: Equipo Malvern Zetasizer utilizado en la medida del tamaño de partículas.

Para comprobar que se han formado cristales en la microemulsión se lleva a cabo un análisis microscópico, con el microscopio óptico de epifluorescencia OLYMPUS BX61 (Figura MM30). Este microscopio utiliza luz de

diferentes longitudes de onda para excitar moléculas de forma selectiva y recoger la luz emitida por estas en un rango fijo de longitudes de onda. Esto permite estudiar distintos componentes y la interacción entre ellos. Tiene capacidad para cuantificar cualquier estructura en grandes volúmenes, contando sólo una pequeña fracción de la muestra. Permite, también, obtener imágenes de las muestras.

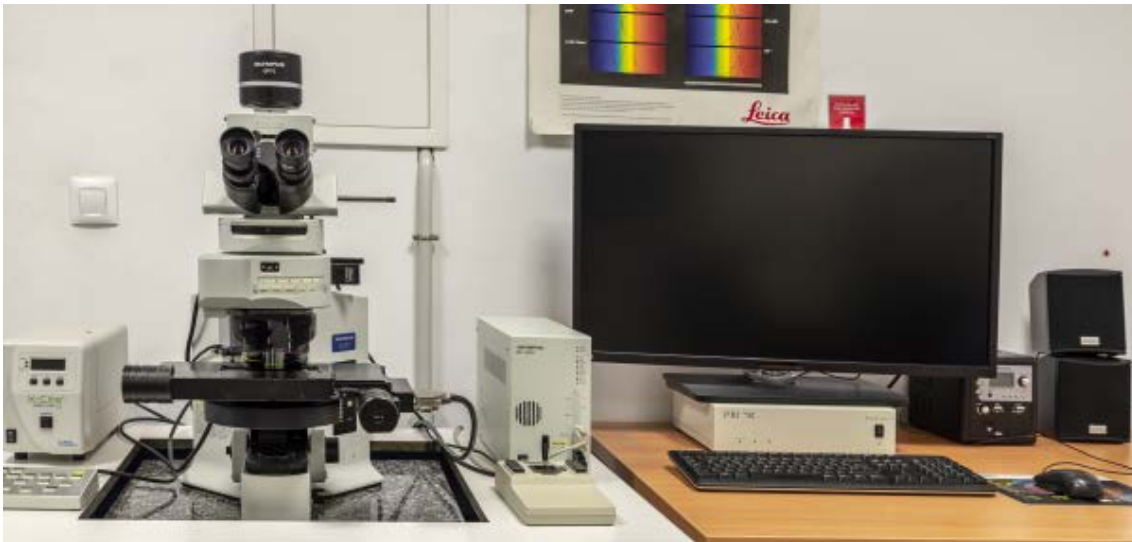


Figura MM30: Microscopio óptico de epifluorescencia OLYMPUS BX61.

### 8.3.2 Banco de pruebas

Se utilizó un banco de pruebas del Grupo de Investigación “Emisiones Contaminantes” del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), ubicado en Madrid, para medir las emisiones contaminantes de los biocombustibles. El banco de pruebas estaba compuesto por un motor diésel y un dinamómetro (SCHENCK W150) controlado por el sistema SPARC de HORIBA. El motor diésel probado fue un 2.0 TDI 140 hp/4000 min<sup>-1</sup>, Euro 4, cuatro tiempos e inyección directa. Los detalles de las especificaciones técnicas del motor se describen en la Tabla MM 8. El motor llevaba acoplado un sistema de postratamiento de gases de escape, el cual consistía en un catalizador de oxidación diésel. Los datos de distribución del tamaño de partícula los midieron usando un Motor Exhaust Particle Sizer 3090

(TSI Inc., EE. UU.) y un disco giratorio diluyente de gas crudo Testo MD19-2E (Testo SE & Co. KGaA, Alemania), utilizando una primera dilución en caliente (150 °C, 1: 1695) y una segunda dilución en frío (temperatura ambiente, 1:2). Se utilizó un sistema de medición de emisiones a bordo OBS 2200 (HORIBA Inc., EE. UU.), para medir las concentraciones de los contaminantes de la muestra de gases de escape regulados. Además, se registraron diferentes parámetros de funcionamiento del motor, como la velocidad, el par, la posición del acelerador, la temperatura del aire de admisión, la temperatura del gas de escape, el flujo del gas de escape, el porcentaje de escape recirculación de gas, temperatura del combustible, consumo específico de combustible (a través del consumo instantáneo y la potencia efectiva) y eficiencia térmica del freno (considerando el menor valor de calentamiento de cada combustible). La medición la realizaron de forma continua y los datos se registraron a 1 Hz.

**Tabla MM 8: Especificaciones del motor ensayado**

<b>Modelo</b>	<b>2.0 TDI Volkswagen</b>
<b>Año</b>	<b>2005 (Euro 4)</b>
<b>Configuración</b>	<b>4 cilindros en línea</b>
<b>Toma de aire</b>	<b>Turboalimentado</b>
<b>Inyección de combustible</b>	<b>Inyección directa (bomba inyector, 6 holes 0,117 μm)</b>
<b>Desplazamiento</b>	<b>2,0 L</b>
<b>Par máximo</b>	<b>320 Nm/1750-2500 min<sup>-1</sup></b>
<b>Potencia máxima</b>	<b>103 kW/4000 min<sup>-1</sup></b>

<b>Relacion de compresion</b>	<b>18</b>
<b>EGR</b>	<b>Yes</b>
<b>DPF</b>	<b>No</b>

## ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

---

## 9 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente Tesis se ha buscado la optimización de un proceso novedoso para la producción de biodiésel a partir de AU y el aprovechamiento de los residuos, o en este caso, subproductos, obtenidos para la formulación de nuevos biocombustibles.

### 9.1 PRIMER CAPÍTULO

Se partió de los resultados obtenidos en mi trabajo Fin de Master en el que se compararon dos tipos de reactores RTA y RFPO en cuanto a eficiencia y calidad de biodiésel, utilizando, en ambos casos, la misma materia prima, AU procedente del sector HORECA. Se observó que la calidad del biodiésel era la misma pero que el rendimiento

del proceso con el reactor RFPO era mayor. Posteriormente se mejoró el rendimiento en biodiésel del RFPO (novedoso) modificando algunos parámetros tales como la carga del reactor, relación molar metanol/aceite, tiempo de reacción y frecuencia de oscilación. Finalmente, se evaluaron la calidad de los gases emitidos en la combustión del biocombustible en un banco motor diésel de 2.0 TDI 140 hp/4000 min<sup>-1</sup>, midiéndose la distribución del tamaño de partícula, concentración de los contaminantes en los gases de escape, para tres tipos de combustible B50, B100 y diésel comercial. Parte de estos datos (específicamente, la comparativa entre los 2 reactores) constituyeron mi trabajo Fin de Máster. Posteriormente, a partir de los datos obtenidos a escala de laboratorio, se diseñó y se construyó un prototipo (novedoso) a escala planta piloto, optimizando el proceso, caracterizando el biodiésel obtenido para comprobar si cumple las normativa Europea las normas UNE-EN 14104 y estudiando la viabilidad del proceso.

Para aumentar el rendimiento del biodiésel con el RFPO, se estudió el efecto de la relación molar de metanol:AU (6:1, 8:1 y 10:1), tiempo de residencia (20 y 30 min) y frecuencia de oscilación (0,33 y 0,66 Hz), para cargas de AU de 2 y 3 kg. Se llevaron a cabo experimentos usando el enfoque de una variable de cambio a la vez, y, por lo tanto, no se investigaron los efectos de interacción entre las variables. La temperatura se fijó en 60 °C. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla RD1. Cada experiencia se realizó por duplicado.

Tabla RD1: Condiciones de operación y resultados en las pruebas realizadas con el RFPO.

Pruebas	AU (kg)	MeOH:AU	t (min)	Frecuencia oscilatoria (Hz)	$\eta_{\text{Biodiésel}}$ (%)	Re <sub>0</sub>	St
1	3	10:1	30	0,33	73,5 ± 1,30	1050	0,11
2	2	10:1	30	0,33	73,0 ± 1,29	1050	0,11
3	2	10:1	20	0,33	57,5 ± 0,65	1050	0,11
4	2	10:1	30	0,66	74,2 ± 1,50	2100	0,11
5	2	6:1	30	0,33	68,2 ± 0,80	1050	0,11
6	2	6:1	30	0,66	78,8 ± 1,65	2100	0,11
7	2	8:1	20	0,33	54,6 ± 0,64	1050	0,11
8	2	8:1	30	0,66	72,8 ± 1,25	2100	0,11
9	2	8:1	20	0,33	63,6 ± 0,73	1050	0,11
10	2	8:1*	20	0,33	63,2 ± 0,75	1050	0,11

\*Prueba realizada con el metanol destilado (reutilizado de pruebas anteriores).

De los rendimientos de biodiésel, mostrados en la Tabla RD1, se puede concluir que las condiciones más adecuadas para la producción de biodiésel en el RFPO fueron las mismas que las ensayadas en el estudio comparativo RTA vs RFPO (relación molar 6:1) [154] [158] lo que condujo a una conversión del 78,8% (m/m) de AU en biodiésel.

Con respecto a los parámetros de operación, el tiempo de reacción es el que tuvo mayor influencia en la eficacia de proceso, como se puede observar comparando los experimentos 2 y 3 (Tabla RD1). El rendimiento en biodiésel más bajo (54,6% m/m) se obtuvo con un tiempo de reacción de 20 min (prueba 7). Todos los experimentos realizados con tiempos de reacción de 20 minutos obtuvieron rendimientos en biodiésel más bajos que los llevado a cabo durante 30 minutos (Tabla RD1). En cuanto a la carga del reactor, no se encontraron diferencias al usar 2 o 3 kg de AU (pruebas 1 y 2).

Al comparar la prueba 2 con la 4, la 5 con la 6 y la 7 con la 8 se observó que al aumentar la frecuencia de oscilación aumentaba el rendimiento en biodiésel, es decir, al aumentar las carreras del pistón por segundo aumenta el  $Re_0$ , esto implica una mayor turbulencia y, por lo tanto, aumenta la velocidad de difusión aumentando la transferencia de masa y de calor. Finalmente, se verificó que el uso de reciclado metanol (recuperado de la etapa de destilación después del proceso de transesterificación) no ejerció ninguna influencia negativa en rendimiento de biodiésel. La diferencia en eficiencia entre experimentos 9 y 10 fue casi nulo (Tabla RD1). El uso del metanol reciclado tiene consecuencias importantes en la viabilidad de la producción de biodiésel, debido a la reducción en los costos de reactivos.

De todo lo anterior se puede concluir que:

El uso del RFPO para la transesterificación del AU proporcionó un mayor rendimiento de biodiésel (72,5%) que el RTA (63,5%) en las mismas condiciones de operación. Además, el RFPO requirió la mitad del tiempo (30 min) que el RTA (60 min) para obtener estos rendimientos. Los biodiésels obtenidos por ambos reactores tenían una composición similar en FAME y las mismas propiedades fisicoquímicas (número de cetano, densidad, punto de ebullición, poder calorífico inferior y viscosidad), porque las propiedades del biodiésel dependen únicamente del aceite utilizado para la

transesterificación. Las condiciones operativas más adecuadas para las pruebas realizadas con el RFPO de 15 L fueron 2 kg de carga de AU, relación molar 6:1 de metanol: AU, frecuencia de oscilación de 0,67 Hz y tiempo de reacción de 30 minutos, alcanzándose en estas condiciones un rendimiento máximo de biodiésel del 78,8%. El uso de metanol reciclado o comercial no marcó una diferencia significativa en el rendimiento de biodiésel.

Con el objeto de comprobar si el biodiésel obtenido podría utilizarse en motores de combustión interna, se enviaron 150 L de biodiésel al Grupo de Emisiones Contaminantes del CIEMAT, donde se utilizó un banco de pruebas descrito en el apartado 7.4.

Tabla RD 2: Par motor en cada condición de funcionamiento.

		Percentage de carga máxima		
		15%	30%	45%
Velocidad del motor	1500 min <sup>-1</sup>	29 Nm	58 Nm	86 Nm
	2250 min <sup>-1</sup>	54 Nm	108 Nm	162 Nm
	3000 min <sup>-1</sup>	52 Nm	103 Nm	155 Nm

Las emisiones reguladas y las emisiones de partículas en la distribución de número y tamaño se midieron en nueve condiciones estables (1500, 2250 y 3000 min<sup>-1</sup> con una carga del motor del 15%, 30% y 45%) como se ilustra en la Tabla RD2. Las pruebas se realizaron en un motor banco de pruebas con B50 (50% de biodiésel y 50% de diésel comercial), B100 (100% de biodiésel) y diésel comercial (DC). El porcentaje de carga del motor se calculó con respecto al par motor máximo, para cada velocidad, usando DC. La carga del motor se controló estableciendo el par motor deseado en el banco de pruebas del motor, desde el cual se controlaron la velocidad y el par motor. Cada condición de operación, mostradas en la Tabla RD2, se mantuvo durante un minuto y se monitoreó a 1 Hz. Se realizaron tres pruebas con cada condición de operación y cada combustible, controladas de forma aleatoria y automática, para garantizar la repetitividad de las mediciones, a pesar de todos los valores atípicos posibles. Cada

cambio de mezcla de combustible fue precedido por la ejecución de una prueba de limpieza intermedia durante un minuto en estado estacionario.

Con las pruebas realizadas por el Grupo de Emisiones Contaminante del CIEMAT se llegaron a las siguientes conclusiones:

Cuando se aplica biodiésel a los motores de los vehículos en forma de B50 y B100, el biodiésel aumentó el consumo específico de combustible, en comparación con el diésel comercial, principalmente debido a un menor poder calorífico inferior de biodiésel. Por lo tanto, se encontró el mayor consumo de combustible específico para B100. Además, el biodiésel aumentó las emisiones de NOx. Por el contrario, el número total de partículas y el diámetro medio geométrico disminuyeron con el aumento del porcentaje de biodiésel en el combustible debido al aumento de oxígeno en la mezcla de combustible. Curiosamente, B50 fue el combustible más efectivo para reducir la concentración total del número de partículas (38% menos que el DC en el rango de tamaño 5,6-560,0 nm). Debido a esto, y dado que las emisiones de NOx y el consumo específico de fuel de B50 fueron más bajas que las de B100, se puede concluir que B50 es el combustible más adecuado para motores diésel entre los dos biocombustibles analizados (B50 y B100) producidos a partir de AU (1: 1 aceite de oliva: aceite de girasol) en RFPO.

Por último añadir que, viendo los resultados de los análisis realizados al biodiésel obtenido tanto en uno como en otro procedimiento, el producto resultante cumple la normativa vigente relacionada con el biodiésel y que se ha explicado en este trabajo.

#### ***9.1.1 Diseño, construcción y optimización del prototipo de producción de biodiésel***

En base a los datos obtenidos experimentalmente se diseñó un proceso según se mostró en la Figura MM11, consistente en: Tanques de almacenamiento, reactor de flujo pistón oscilatorio, decantador, dos destiladores (uno para el biodiésel y el otro para la glicerina), sistema de filtración del biodiésel y dos condensadores para la licuación del metanol. En la Figura RD1 se muestra su distribución en planta.

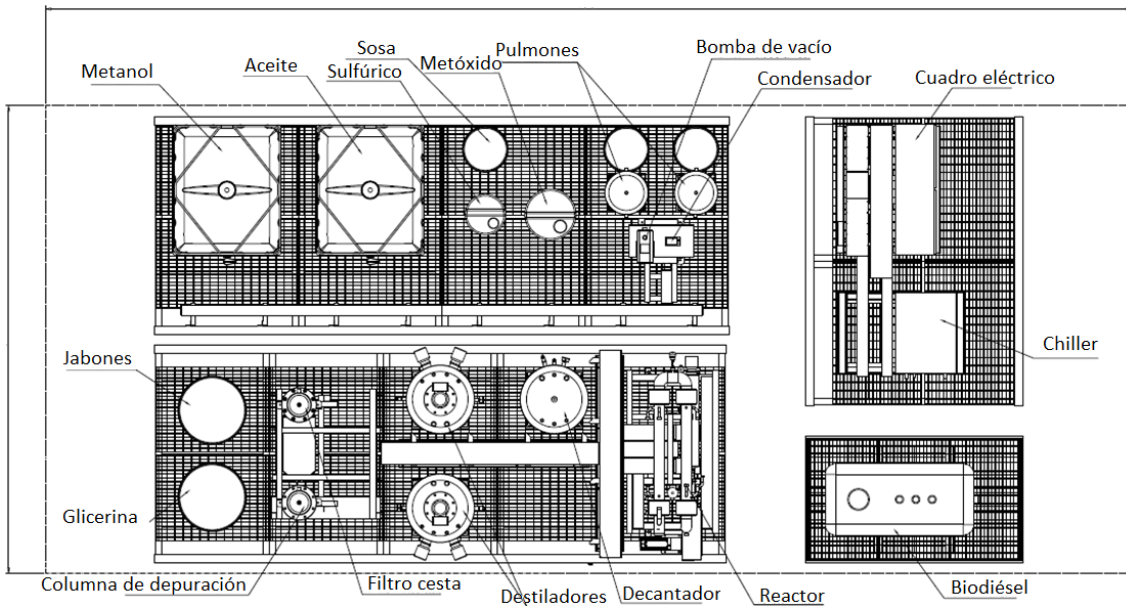


Figura RD 1: Puesta en planta del sistema de producción de biodiésel.

La novedad de este proceso, en comparación con los que actualmente se utilizan, es el tipo de reactor, que es un reactor de flujo pistón oscilatorio con cavitación, por lo que vamos a describir los cálculos realizados para su diseño, basándonos en el Re calculado con el equipo a nivel de laboratorio y el tiempo de residencia necesario para obtener la conversión óptima, según experimentación previa. Se diseñó un reactor para que procesara un caudal medio de reactivos ( $q$ ) de 0,8 L/min, con un tiempo de residencia en el reactor ( $t$ ) de 1 hora (3.552,06 s).

Para ello se fabricaron tubos de 54,56 mm de diámetro ( $D_R$ ) y 1 metro de longitud del tubo ( $L$ )

$$V_t = \frac{\pi}{4} \cdot D_R^2 \cdot L \quad \text{ecuación 1}$$

Aplicando la ecuación 1, se calculó el volumen de un tubo ( $V_t$ ), que dio un valor de 2,36 L. Los tubos se unen mediante conectores de 0,55 m de longitud y 54,56 mm de diámetro. Para determinar el volumen de un conector ( $V_c$ ) volvemos a aplicar la ecuación 1, obteniéndose un valor de 1,29 L de  $V_c$ . Para calcular el tiempo de residencia en un tubo,  $T_t$ , aplicamos la ecuación 2.

$$T_t = \frac{V_t}{q} \quad \text{ecuación 2}$$

Dando un valor de  $T_t$  de 2,95 min = 177 s.

Para el tiempo de residencia del conector ( $T_c$ ), aplicamos la ecuación 3:

$$T_c = \frac{V_c}{q} \quad \text{ecuación 3}$$

El valor de  $T_c$  para un caudal medio de reactivos de 0,8 L/min es de 96,60s.

El tiempo de residencia de un tramo, tubo más conector, (T) será:

$$T = T_t + T_c = 177s + 96,60s = 273,62s.$$

Si lo que se pretende que el tiempo de residencia en el reactor sea de 3.552,06s, se necesitaran un total de 13 tramos (tubos + conectores)

#### 9.1.1.1 *Calculo hidráulico del reactor*

La agitación del reactor está producida por un pistón, se desplaza en forma de vaivén, tal como se muestra en la Figura RD2.

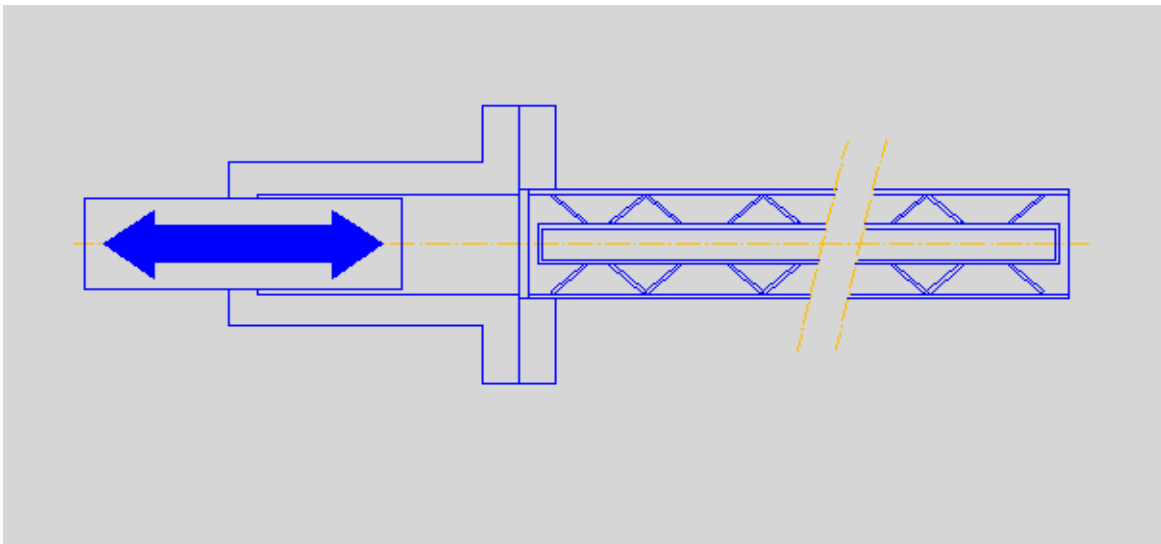


Figura RD 2: Esquema del dispositivo de agitación del reactor.

Para el cálculo volumétrico se aplicó la ecuación 4, que consta de dos sumandos. El primer sumando correspondería al pistón y el segundo al caudal volumétrico medio de los reactivos:

$$Q = \frac{\pi \omega_m}{8} AD_p^2 + q \quad \text{ecuación 4}$$

donde las definiciones de variables y sus valores se encuentran en la Tabla RD3.

Tabla RD 3: Definiciones y valores de las variables de la ecuación del gasto volumétrico del reactor.

$\omega_m$	Velocidad de rotación del motor	1600	rpm
$i$	Relación de reducción del reductor	7	s/d
$A$	Amplitud del movimiento oscilatorio	50	mm
$D_p$	Diámetro del pistón	50	mm
$q$	Caudal volumétrico medio de reactivos	0,8	L/min
$Q$	Caudal volumétrico medio en el reactor	90,6	L/min

En experiencias previas se encontraron las condiciones óptimas para frecuencias de 0,66 Hz (39,6 rpm) para un volumen de 2 L. Puesto que el volumen nominal del reactor es 47,45 L, se ha considerado una velocidad de rotación del motor de 1600 rpm, con una amplitud del movimiento oscilatorio de 50 mm, un pistón de diámetro ( $D_p$ ) de 50 mm y una relación de reducción del reductor de 7. Con todo esto y teniendo en cuenta que el caudal medio de los reactivos es de 0,8 L/min, aplicando la ecuación 4 se obtiene un caudal volumétrico medio del reactor ( $Q$ ) de 90,6 L/min.

Para el cálculo de la velocidad de flujo ( $V$ ) se aplicó la ecuación 5. Los valores de las variables se encuentran en la Tabla RD4.

$$V = \frac{4Q}{\pi D_R^2} \quad \text{ecuación 5}$$

Tabla RD 4: Nomenclatura y valores de las variables de la ecuación 5.

$Q$	Caudal volumétrico medio en el reactor	90,60	L/min
$D_R$	Diámetro del tubo del reactor	54,76	mm
$V$	Velocidad de flujo	0,60	m/s

Sustituyendo en la ecuación 5, para un caudal volumétrico medio en el reactor de 90,6 L/min, se obtuvo una velocidad de flujo de 0,6 m/s.

El flujo másico ( $\dot{m}$ ), es el caudal volumétrico medio en el reactor por la densidad media de los reactivos

$$\dot{m} = Q\rho$$

Sustituyendo en la ecuación de número de Reynolds, se obtuvo la siguiente expresión (ecuación 6). Los valores de las variables y su significado se encuentran en la Tabla RD5, siendo el nº de Reynolds calculado 2.983.

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi\mu D_R} \quad \text{ecuación 6}$$

Tabla RD 5: Valores de las variables de la ecuación 6.

<b>D<sub>R</sub></b>	<b>Diámetro del tubo del reactor</b>	<b>54,76</b>	<b>mm</b>
<b>ρ</b>	Densidad media de los reactivos	850	kg/m <sup>3</sup>
<b>μ</b>	Viscosidad media de los reactivos	10	cP
<b>Q</b>	Caudal volumétrico medio en el reactor	90,6	L/min
<b>ṁ</b>	Caudal másico medio en el reactor	77,0	kg/min
<b>Re</b>	Número de Reynolds	2983,0	s/d

Para el cálculo de la pérdida de carga ( $\Delta P$ ) en el reactor se utilizó la ecuación 7, que es la ecuación empírica de Koflo Mixer.

$$\Delta P = 2,0937e^{-6}Q^2s(\mu)^{0,06}NeNt \quad \text{ecuación 7}$$

En la Tabla RD6 se muestran los significados de cada una de las variables de la ecuación 7, así como, sus valores.

Tabla RD 6: Significado y valores de las variables de la ecuación 7.

<b>Q</b>	<b>Caudal volumétrico medio en el reactor</b>	<b>90,6</b>	<b>L/min</b>
<b>s</b>	Peso específico	0,85	s/d
<b>μ</b>	Viscosidad media de los reactivos	10	cP
<b>Ne</b>	Número de elementos en cada tramo	17	s/d
<b>Nt</b>	Número de tramos	13	s/d
<b>ΔP</b>	Perdida de carga total	3703	bar

Para un peso específico medio de 0,85 y una  $\mu$  media de los reactivos de 10 cP, teniendo en cuenta que el número de tramos es de 13 y en cada tramo hay 17 accesorios (Figura RD3), la pérdida de carga obtenida aplicando la ecuación de Koflo Mixer es de 3703 bar.

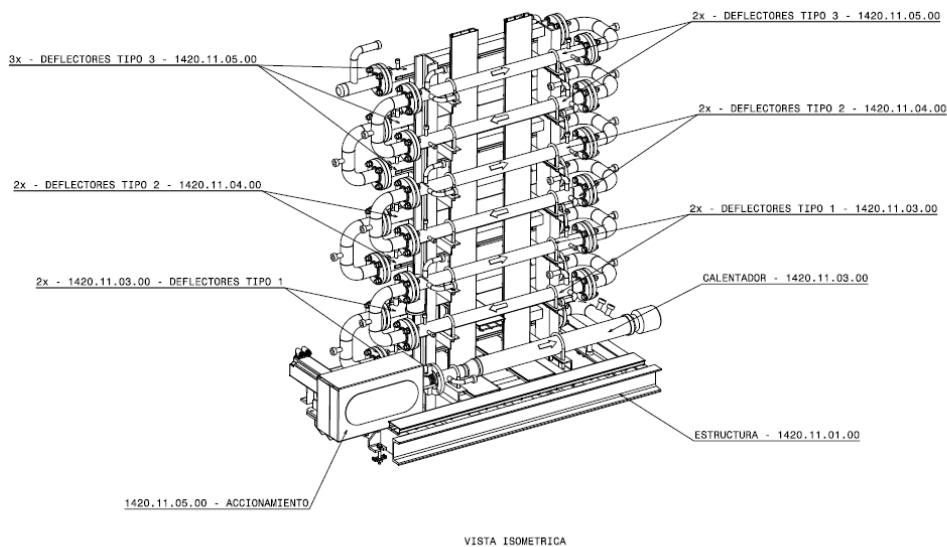


Figura RD 3: Disposición y ensamblaje de los tubos y conectores del reactor.

### 9.1.1.2 Diseño de los tramos del reactor

El reactor está constituido por 13 tramos formados por tubos y conectores. Los tubos exteriores tienen la forma y las dimensiones que se muestra en la Figura RD4. El material de fabricación es acero inoxidable y van provistos de manguitos para las tomas de muestra y control de temperatura y presión. En los extremos tienen una brida mediante la cual se conectan a los conectores y al tubo siguiente.

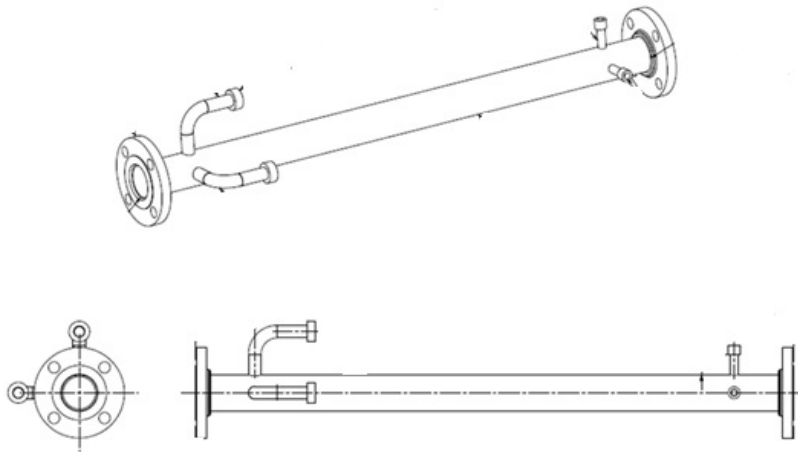
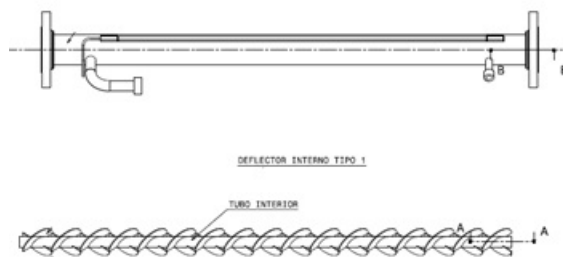


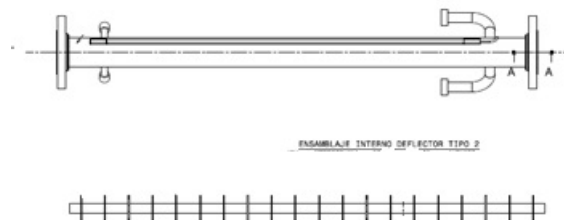
Figura RD 4: Tubos exteriores del reactor.

La novedad es que los tubos no son huecos sino que llevan en su interior otro tubo con deflectores para aumentar la turbulencia y por consiguiente favorecer el mezclado. Hay tres tipos de tubos interiores (Figura RD5).

Tipo 1



Tipo 2



Tipo 3

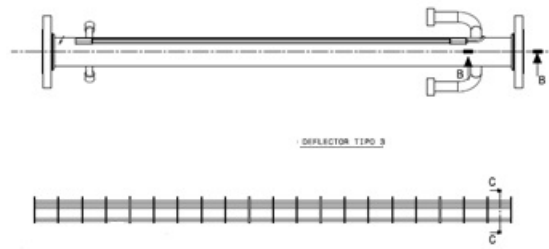
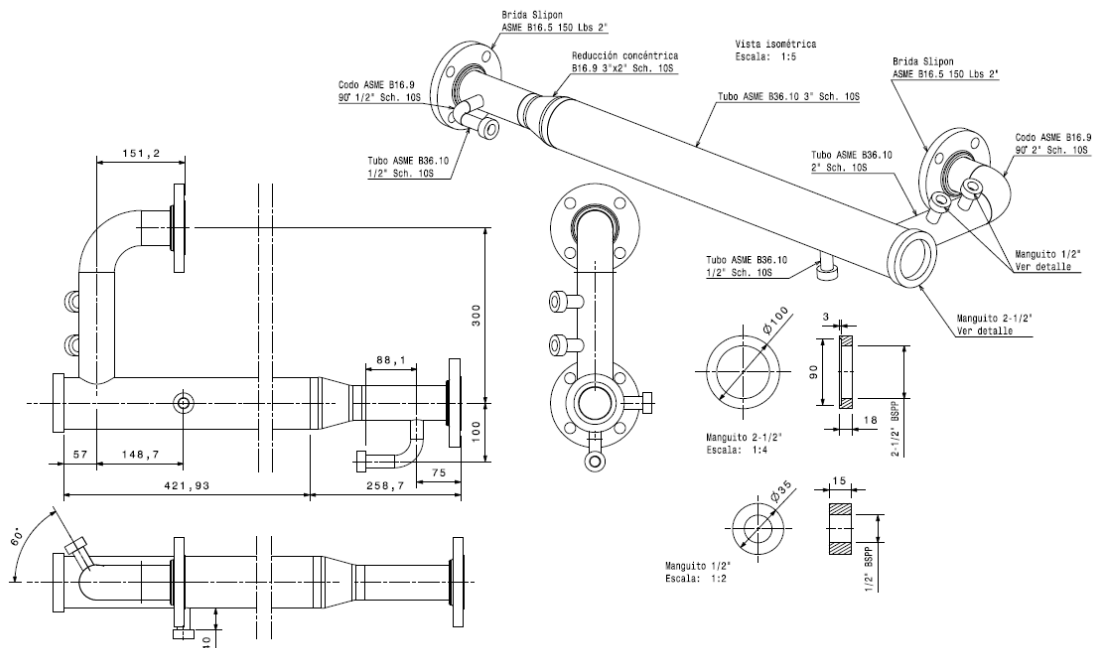
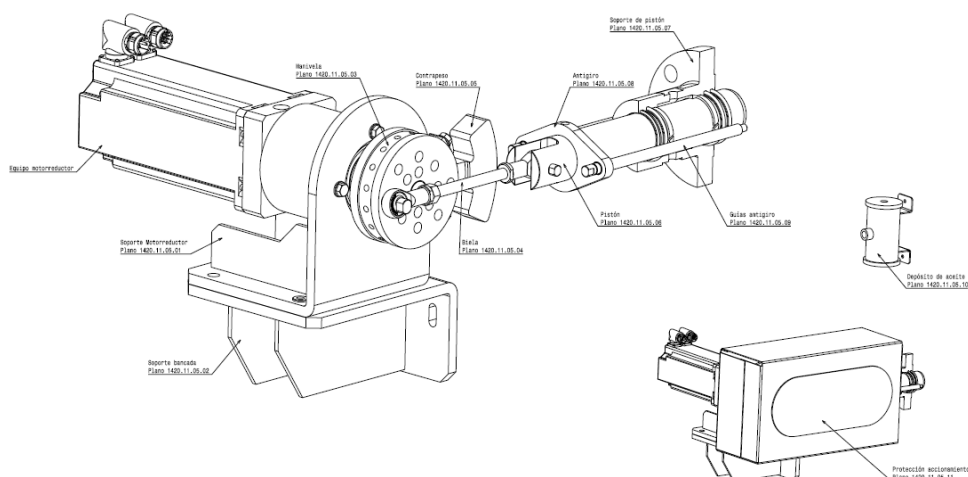


Figura RD 5: Formas de los tubos interiores. Tipo 1, Tipo 2 y Tipo 3.

En la figura RD5 se muestran las dimensiones de los tres tipos de tubos interiores. El tipo 1 está formado por un tornillo sinfín, el tipo 2 está constituido por 20 deflectores a lo largo del tubo interior, por donde pasa el fluido produciéndose mucha turbulencia en la zona del deflector, disminuyendo la zona de la interfase y aumentando la superficie de contacto entre los reactivos. El tipo 3 está formado por tres varillas que atraviesan chapas deflectoras.





**Figura RD 6: Tubo inicial calentador.**

El tubo inicial tiene una forma distinta al resto de los tubos del reactor, tal y como se muestra en la Figura RD6. En este tuboentran los reactivos y es donde se encuentra el pistón, el cual va acoplado a una biela movida por un motor. En este tubo se encuentra también la resistencia. En el tubo inicial, además de realizarse la mezcla, es donde se calientan los reactivos a la temperatura de trabajo. Todos los tubos van ensamblados en un soporte tal y como se muestra en la Figura RD6.

En la Figura RD7 se muestra el reactor. El tubo inferior es por donde entra la alimentación y donde se encuentra el pistón, accionado por la biela unida al motor. Consta de ocho tubos, que exteriormente son iguales, pero interiormente son distintos, alternado Tipo 1, Tipo 2 y Tipo 3. Los tubos están unidos mediante los conectores, y cada conector lleva un medidor de temperatura y un manómetro. La resistencia se encuentra en el tubo inferior, pero para conservar la temperatura a lo largo del recorrido, el reactor se encuentra calorifugado mediante una resistencia externa.



Figura RD 7: Reactor del prototipo para la producción de biodiésel.

En la Figura RD8 se muestran el resto de los equipos del prototipo y su disposición (decantador, destiladores, filtros y condensadores), anclados a la plataforma soporte. El reactor trabaja a vacío y en atmósfera inerte, para evitar posibles explosiones con el metanol.



Figura RD8: Prototipo para la producción de biodiésel a partir de aceite de fritura.

### 9.1.2 Puesta en marcha y optimización del prototipo

Lo primero que se hizo, una vez ensamblados todos los equipos, es comprobar la estanqueidad de los mismos y que todos los accesorios funcionan correctamente. A continuación comprobamos los caudales, tanto de las bombas dosificadoras de reactivos como del servomotor.

Después se procedió a realizar las medidas de los caudales de la bomba dosificadora del aceite y de la mezcla MeOH-NaOH (metóxido) (Figura RD9), calculando el tiempo de llenado de una cantidad fija de sustancia variando la potencia de la bomba (Tablas RD7 y RD8).

Tabla RD7: Bomba dosificadora del aceite. Tiempo de llenado para un volumen de 200 mL.

POTENCIA DE LA BOMBA (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)
100	19	17	18,00 ± 1,41
90	21	20	20,50 ± 0,71
80	23	22	22,50 ± 0,71
70	25	27	26,00 ± 1,41
60	29	30	29,50 ± 0,71
50	32	33	32,50 ± 0,71
40	42	43	42,50 ± 0,71
30	50	54	52,00 ± 2,83
20	89	91	90,00 ± 1,41
10	174	170	172,00 ± 2,83

Tabla RD8: Bomba dosificadora de la mezcla MeOH-NaOH. Medidas para un volumen de 100 mL.

POTENCIA DE LA BOMBA (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)
100	24	26	25,00 ± 1,41
90	31	30	30,50 ± 0,71
80	35	36	35,50 ± 0,71
70	39	42	40,50 ± 1,41
60	45	47	46,00 ± 1,41
50	55	54	54,50 ± 0,71
40	59	61	60,00 ± 1,71
30	85	89	87,00 ± 2,83

20	160	158	159,00 ± 1,71
10	210	211	210,50 ± 0,71



Figura RD9: Medida del caudal de bombas dosificadoras de aceite y mezcla de MeOH-NaOH.

El servomotor, que acciona la biela del pistón de entrada al reactor, posee varias velocidades de funcionamiento, por lo que se realizan varias medidas del caudal del reactor variando la velocidad del servomotor y la bomba dosificadora del aceite (Figura RD10). Las medidas se realizan para una capacidad de 1 L y variando la bomba de aceite a 70 %, 60% y 50% de su potencia (Tablas RD9, RD10 y RD11 respectivamente).

Tabla RD9: Determinación del caudal del reactor con distintas velocidades del servomotor y la bomba dosificadora de aceite al 70% de potencia..

VELOCIDAD SERVOMOTOR (rpm)	BOMBA DOSIFICADORA DE ACEITE (%)	Tiempo	Tiempo	Tiempo medio	
		(s)	(s)	(s)	(s)
		1	2	Valor medio (1,2)	Valor medio total
101	70 %	129	130	129,50 ± 0,71	
201		122	125	123,50 ± 2,12	
301		132	128	130,00 ± 2,83	128,00 ± 2,96
401		123	130	126,50 ± 4,95	
501		132	129	130,50 ± 2,12	

**Tabla RD10: Determinación del caudal del reactor con distintas velocidades del al servomotor y la bomba dosificadora de aceite al 60%.**

VELOCIDAD SERVOMOTOR (rpm)	BOMBA DOSIFICADORA DE ACEITE (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)	
		1	2	Valor medio (1,2)	Valor medio total
101	60 %	142	140	141,00 ± 1,41	
201		139	141	140,00 ± 1,41	
301		142	143	142,50 ± 0,71	142,40 ± 2,10
401		147	144	145,50 ± 2,12	
501		141	145	143,00 ± 2,83	

**Tabla RD11: Determinación del caudal del reactor con distintas velocidades del al servomotor y la bomba dosificadora de aceite al 50%.**

VELOCIDAD SERVOMOTOR (rpm)	BOMBA DOSIFICADORA DE ACEITE (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)	
		1	2	Valor medio (1,2)	Valor medio total
101	50 %	160	165	162,50 ± 3,54	
201		158	168	163,00 ± 7,07	164,60 ± 1,78
301		170	163	166,50 ± 4,95	
401		168	164	166,00 ± 2,83	
501		170	160	165,00 ± 7,07	

Como se puede observar no hay diferencias significativas entre los valores medios de los tiempos (Tablas RD9, RD10 y RD11) que tardan en pasar un litro de aceite, para una misma potencia de la bomba, a diferentes velocidades del servomotor. Se puede concluir que la velocidad del servomotor no influye en el caudal, siendo la bomba dosificadora el único determinante para controlar la entrada y salida del biodiésel producido en el reactor.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que al aumentar la velocidad del servomotor (rpm) la agitación en el reactor es mayor. De este modo, aumenta la velocidad de contacto haciendo que el rendimiento en FAME sea mucho mayor. Por este

motivo, en las pruebas realizadas, y que veremos a continuación, tomamos como valores de velocidad del servomotor 301 rpm y 501 rpm.



Figura RD10: Medida de los caudales en el reactor.

### 9.1.3 Elección de las condiciones de trabajo

Se acoplaron los tubos necesarios para que la capacidad del reactor fuera de 30 L. En primer lugar se realizaron los cálculos necesarios (Tablas RD12 y RD13) para que la mezcla aceite y MeOH-NaOH (metóxido) permanezca en el reactor durante 1 hora a 60 °C, teniendo en cuenta los caudales de las bombas dosificadoras (Tablas RD7 y RD8) y del servomotor estudiado previamente (Tablas RD9, RD10 y RD11).

### 9.1.3.1 Bomba dosificadora de aceite y MeOH-NaOH

En la Tabla RD12 se muestran los caudales proporcionados por la bomba de aceite según la potencia suministrada.

Tabla RD12: Caudales de la bomba dosificadora del aceite según su potencia suministrada.

POTENCIA DE LA BOMBA (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)	Tiempo medio (h)	CAUDAL (mL/s)
100	2850	2800	2825 ± 35,36	0,78 ± 0,01	10,62 ± 0,13
90	3150	3000	3075 ± 106,07	0,85 ± 0,03	9,76 ± 0,34
80	3450	3300	3375 ± 106,07	0,94 ± 0,03	8,89 ± 0,28
70	3750	3650	3700 ± 70,71	1,03 ± 0,02	8,11 ± 0,15
60	4350	4300	4325 ± 35,36	1,20 ± 0,01	6,94 ± 0,06
50	4800	4750	4775 ± 35,36	1,33 ± 0,01	6,28 ± 0,05
40	6300	6200	6250 ± 70,71	1,74 ± 0,02	4,80 ± 0,05
30	7500	7450	7475 ± 35,36	2,08 ± 0,01	4,01 ± 0,02
20	13350	13300	13325 ± 35,36	3,70 ± 0,01	2,25 ± 0,01
10	26100	26000	26050 ± 70,71	7,24 ± 0,02	1,15 ± 0,003

La potencia de trabajo, para un tiempo de residencia de 1 h, está comprendida entre un 60 y un 70%.

En la Tabla RD13 se muestran los caudales proporcionados por la bomba de metóxido según la potencia suministrada.

Tabla RD13: Caudales de la bomba dosificadora de la mezcla de metóxido (para una relación molar 8:1 metanol/aceite).

POTENCIA DE LA BOMBA (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)	Tiempo medio (h)	CAUDAL (mL/s)
100	2400	2600	2500 ± 141,42	0,69 ± 0,04	4,01 ± 0,23
90	3100	3000	3050 ± 70,71	0,85 ± 0,02	3,28 ± 0,08
80	3500	3600	3550 ± 70,71	0,99 ± 0,02	2,82 ± 0,06
70	3900	4200	4050 ± 212,13	1,13 ± 0,06	2,47 ± 0,13

60	4500	4700	4600 ± 141,42	1,28 ± 0,04	2,17 ± 0,07
50	5500	5400	5450 ± 70,71	1,51 ± 0,02	1,84 ± 0,02
40	5900	6100	6000 ± 141,42	1,67 ± 0,04	1,67 ± 0,04
30	8500	8900	8700 ± 282,84	2,42 ± 0,08	1,15 ± 0,04
20	16000	15800	15900 ± 141,42	4,42 ± 0,04	0,63 ± 0,01
10	21000	21100	21050 ± 70,71	6,67 ± 0,02	0,48 ± 0,02

La potencia de trabajo, para un tiempo de residencia de 1 h, está comprendida entre un 60 y un 70%.

### 9.1.3.2 Servomotor

Para el servomotor las medidas se realizaron utilizando las bombas dosificadoras de aceite y metóxido a un 60-70% % de su potencia (Tabla RD14), ya que como se ha comprobado son las que nos aseguran un tiempo de residencia de 1 h. Se estudiaron las siguientes relaciones:

- Potencia bomba aceite: al 70% - Potencia bomba MeOH-NaOH: al 70%.
- Potencia bomba aceite: al 70% - Potencia bomba MeOH-NaOH: al 60%.
- Potencia bomba aceite: al 60% - Potencia bomba MeOH-NaOH: al 70%.
- Potencia bomba aceite: al 60% - Potencia bomba MeOH-NaOH: al 60%.

**Tabla RD14: Tiempo de residencia según los porcentajes de trabajo de las bombas dosificadoras y velocidad del servomotor.**

VELOCIDAD SERVOMOTOR (rpm)	BOMBAS DOSIFICADORAS (%)	Tiempo (s)	Tiempo (s)	Tiempo medio (s)	Tiempo medio total (s)	Tiempo medio total (h)
101	ACEITE:70% MeOH-NaOH: 70%	3380	3390	3385 ± 7,07	3395 ± 22,36	0,94 ± 0,01
201		3400	3390	3395 ± 7,07		
301		3390	3420	3405 ± 21,21		
401		3450	3400	3425 ± 35,36		
501		3350	3380	3365 ± 21,21		
101		3870	3840	3855 ± 49,50		

201	ACEITE:70%	3860	3800	3830 ± 28,28		
301	MeOH-NaOH: 60%	3900	3850	3875 ± 77,78	3851 ± 34,17	1,07 ± 0,01
401		3800	3810	3805 ± 42,43		
501		3900	3880	3890 ± 77,78		
101		4260	4200	4230 ± 42,43		
201	ACEITE:60%	4170	4180	4175 ± 7,07		
301	MeOH-NaOH: 70%	4260	4220	4240 ± 28,28	4228 ± 38,18	1,17 ± 0,01
401		4310	4250	4280 ± 42,43		
501		4230	4200	4215 ± 21,21		
101		4500	4520	4510 ± 14,14		
201	ACEITE:60%	4550	4520	4535 ± 21,21		
301	MeOH-NaOH: 60%	4490	4510	4500 ± 14,14	4508 ± 16,81	1,25 ± 0,01
401		4510	4500	4505 ± 7,07		
501		4480	4500	4490 ± 14,14		

Teniendo en cuenta que la velocidad del servomotor no influye en el tiempo de residencia, pero sí en la agitación, y que al ser la reacción heterogénea, a mayor agitación mayor velocidad de reacción, lo que es de suponer que una mayor velocidad de servomotor mejorará el proceso, pero también habrá mayor consumo de energía. Porello que se eligen las velocidades 301 y 501 rpm para realizar las pruebas, comparando así velocidad media con la velocidad máxima, y comprobando en cuanto mejoraría el proceso, tanto en eficacia como en riqueza en FAME del biodiésel.

Además, como se puede observar, los porcentajes de potencias de las bombas dosificadoras son los que nos marcan el tiempo de residencia. Eligiendo entre 60 y 70% de sus potencias nos aseguramos que el tiempo de residencia sea de 1 h.

A continuación se calculan los caudales de las bombas dosificadoras correspondiente al 70% y 60% de potencia, en unidades de mol/s y en mL/s, a partir de los caudales indicados en las Tablas RD12 y RD13. Los datos se muestran en la Tabla RD15. Para hacer el cambio de mL/s a mol/s utilizamos la densidad del aceite y del metanol además de su masa molecular.

Tabla RD15: Caudales de las bombas dosificadoras.

Caudales	Potencias bombas dosificadoras			
	ACEITE		MeOH-NaOH	
	70%	60%	70%	60%
mL/s	8,11	6,94	2,47	2,17
mol/s	$8,348 \times 10^{-3}$	$7,144 \times 10^{-3}$	$61,439 \times 10^{-3}$	$53,977 \times 10^{-3}$

En la Tabla RD16 se ha calculado la relación molar metóxido/aceite para los porcentajes de potencias de las bombas.

Tabla RD16: Relación molar metóxido/aceite, según los caudales de las bombas dosificadoras.

	70% B.metóxido 70% B.aceite	70% B.metóxido 60% B.aceite	60% B.metóxido 70% B.aceite	60% B.metóxido 60% B.aceite
Relación molar Metóxido/aceite	7,36 /1	8,6 /1	6,47/1	7,5/1

Según estudios previos [162], la relación molar metóxido/aceite óptima para la reacción de transesterificación es 8/1, es por lo que elegimos hacer las experiencias con la bomba dosificadoras trabajando al 70% metóxido/60% aceite (8,6/1) y 60% metóxido/60% aceite (7,5/1) para llevar a cabo la puesta a punto del módulo prototipo.

#### **9.1.4 Resultados obtenidos en las pruebas de puesta a punto del prototipo.**

##### **9.1.4.1 PRUEBA 1 (BP1-F): Bomba dosificadora aceite al 70%, bomba dosificadora metóxido al 60%, servomotor a 301 rpm.**

Atendiendo a las condiciones óptimas obtenidas en estudios previos [162] (relación molar MeOH/aceite 8:1 y 1% (m/m) de NaOH sobre la cantidad de aceite. Según la Tabla RD17, esta relación molar se cumple cuando la bomba del metóxido trabaja al 70% de su potencia y la de aceite al 60% de su potencia. Para esta prueba se trabajó con las bombas dosificadoras a la potencia indicada y con una agitación dada por la velocidad del servomotor de 301 rpm.

Teniendo en cuenta los caudales de las bombas y las condiciones óptimas de trabajo, con una cantidad de catalizados del 1% sobre el peso del aceite, se preparó una mezcla metanol-NaOH al 3,1% (m/m) en NaOH. La densidad de esta mezcla se determinó con un densímetro digital de la marca Mettler Toledo, tal y como se describe en el apartado de materiales y métodos, obteniéndose una densidad de 0,822 Kg/L.

Para esta prueba se partió de un aceite con un índice de acidez del 1,15%, por lo que no fue necesario una esterificación previa. El tiempo de trabajo fue de 6 horas para dicha prueba, conociendo el caudal de las bombas dosificadoras (Tablas RD12 y RD13), calculamos la cantidad de metóxido y de aceite que entra en el reactor y así podemos realizar el balance de materia para las seis horas de trabajo.

- kg de aceite suministrado por la bomba dosificadora del aceite trabajando a un 60% de su potencia:

$$6 h \times \frac{3600 s}{1 h} \times \frac{6,94 mL}{1 s} \times \frac{1 L}{1000 mL} = 150 L \times \frac{0,910 kg}{1 L} = 136,5 kg \text{ aceite}$$

- kg de metóxido suministrado por la bomba dosificadora de mezcla MeOH-NaOH trabajando al 70% de su potencia:

$$6 h \times \frac{3600 s}{1 h} \times \frac{2,47 mL}{1 s} \times \frac{1 L}{1000 mL} = 533 L \times \frac{0,822 kg}{1 L} = 43,8 kg \text{ Metóxido}$$

Teniendo en cuenta que el porcentaje de NaOH en el metóxido es del 3,1% podemos calcular la cantidad de NaOH y MeOH suministrado por la bomba de metóxido

$$\text{NaOH} = 1,365 \text{ kg}$$

$$\text{MeOH} = 42,44 \text{ kg}$$

Con las cantidades de entrada y el peso de los productos obtenidos, en cada uno de los equipos de los que consta el prototipo, realizamos el balance de materia (Figura RD11). Calculando la eficacia del proceso y la riqueza en FAME del producto obtenido, mediante cromatografía de gases, tenemos datos suficientes para optimizar el proceso.

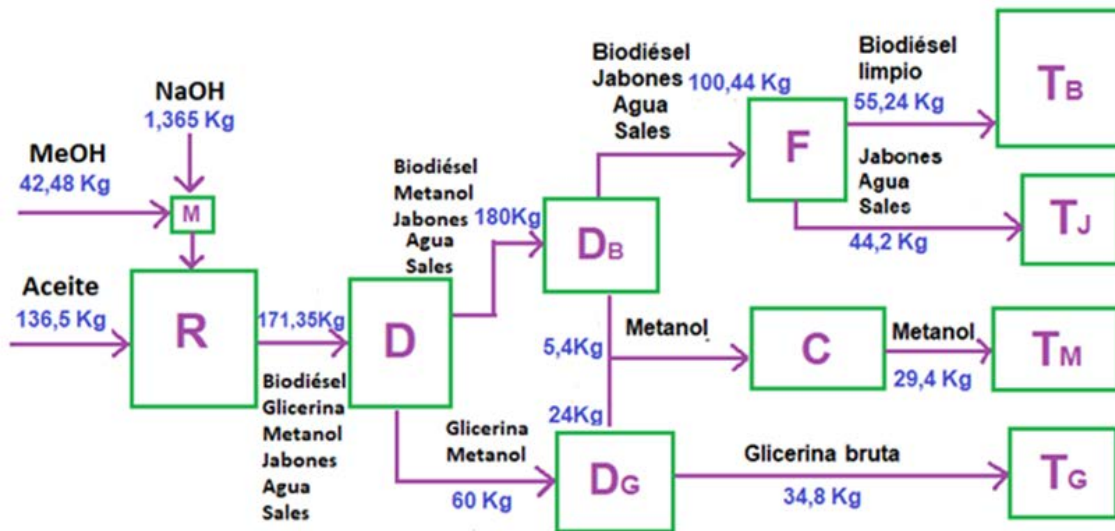


Figura RD11: Balance de materia del módulo prototipo, prueba BP1-F.

Definiendo la eficacia del proceso ( $\eta$ ) como

$$\eta = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de aceite que reaccionan para obtener biodiesel al final del proceso}}{n^{\circ} \text{ de moles de aceite que entran en el proceso}} 100$$

Según los cálculos realizados en esta prueba entran en el proceso 136,5 Kg de aceite, suponiendo que todo el aceite este formado por trioleato de glicerilo, su  $P_m=939,41\text{g/mol}$ , por lo tanto entrarían 0,1453 kmol.

De biodiésel salen al final del proceso 55,24 Kg, suponiendo que todo el biodiésel esté constituido por trioleina, su peso molecular sería de 314,51 g/mol, por lo tanto el número de moles de biodiésel que salen sería de 0,1756 kmol.

Sabiendo que la estequiometría de la reacción es 3:1, el número de moles de aceite reaccionado es de 0,0585 kmol. La eficacia del proceso sería:

$$\eta = \frac{0,0585}{0,1453} 100 = 40,3\%$$

De los datos de la Figura 24, podemos concluir que:

- Eficacia del proceso 40,3%.
- De glicerina cruda se producen 34,8 kg/136,5 kg aceite, esto supone que de la cantidad de aceite que entra el 25,3% (m/m) es glicerina cruda.
- De jabones, agua y sales se originan 44,2 kg/136,5 kg de aceite, suponiendo el 32,4% (m/m) del aceite que entra.

- El metanol se recupera 29,4 kg/42,44 kg que entra, es decir, se recupera el 69,27%.

Al biodiésel obtenido, en la prueba BP1-F, se le determinaron la composición en FAME, porcentaje en FAME, número de cetano, los datos se encuentran en la Tabla RD17 y en la Figura RD12 se muestra el cromatograma con el perfil de ácidos grasos.

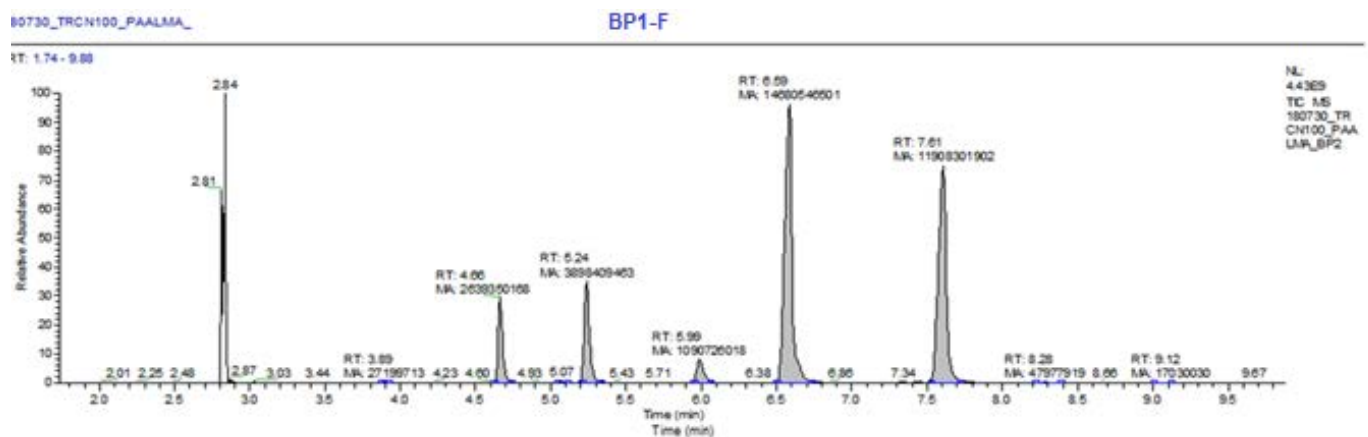


Figura RD 12: Cromatograma de la prueba BP1-F.

En la figura RD12 se muestra el cromatograma del biodiésel limpio obtenido en la prueba BP1-F. Los dos primeros picos corresponden al disolvente y al patrón interno, lo restantes picos, y en orden de elución, corresponden al C<sub>14:0</sub> (mirístico), C<sub>16:0</sub> (palmítico), C<sub>18:0</sub> (esteárico), C<sub>16:1</sub> (palmitoleico) C<sub>18:1</sub> (oleico), C<sub>18:2</sub> (linoleico) y C<sub>18:3</sub>(linolénico). Sus porcentajes respectivos se encuentran en la Tabla RD17. Los que se encuentran en mayor proporción son el C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:2</sub>, y los mayoritarios en esta prueba son el oleico y el linoleico. El % de FAME insaturados es del 75,78%. Por último, hay que tener en cuenta que la composición en FAME depende del aceite de partida.

Tabla RD17: Composición en FAME, riqueza y nº de cetano del biodiésel obtenido en la prueba BP1-F.

Muestra	Ácidos grasos (%)						Nº Cetano	FAME (%)	
	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>			C <sub>18:3</sub>
BP1-F	0,07	6,56	2,71	0,14	36,52	29,61	0,17	51,35	75,78

En este caso el rendimiento en FAME es muy bajo (75,78%), ya que según la normativa éste debería ser entorno al 95% de ésteres metílicos.

#### 9.1.4.2 PRUEBA 2 (BP2-F): Bomba dosificadora aceite al 60%, bomba dosificadora MeOH-NaOH al 60%, servomotor 301 rpm.

Se realizó una segunda prueba con la bomba de MeOH-NaOH al 60% de su potencia y la de aceite también al 60% aceite, y a una agitación de 301 rpm impulsada por el servomotor del reactor. El tiempo de duración de la prueba fue de 6 horas. Con los datos de las Tablas RD15 y RD16, al igual que en la prueba anterior, se calcula la cantidad de reactivos que entra en el reactor.

- Kg de aceite suministrado por la bomba dosificadora del aceite trabajando a un 60% de su potencia:

$$6 h \times \frac{3600 s}{1 h} \times \frac{6,94 mL}{1 s} \times \frac{1 L}{1000 mL} = 150 L \times \frac{0,910 kg}{1 L} = 136,5 kg \text{ aceite}$$

- Kg de metóxido suministrado por la bomba dosificadora de mezcla MeOH-NaOH trabajando al 60% de su potencia:

$$6 h \times 3600 s \times 1 h \times 2,14 mL \times 1 s \times 1 L \times 1000 mL = 533 L \times 0,822 kg \times 1 L = 37,99 kg \text{ Metóxido}$$

Teniendo en cuenta que el porcentaje de NaOH en el metóxido es del 3,1% podemos calcular la cantidad de NaOH y MeOH suministrado por la bomba de metóxido:

$$\text{NaOH} = 1,365 \text{ kg}$$

$$\text{MeOH} = 36,6 \text{ kg}$$

Con las cantidades de entrada y salida y las que se han obtenido en cada una de las etapas hacemos el balance de materia (Figura RD13) y calculamos la eficacia del proceso.

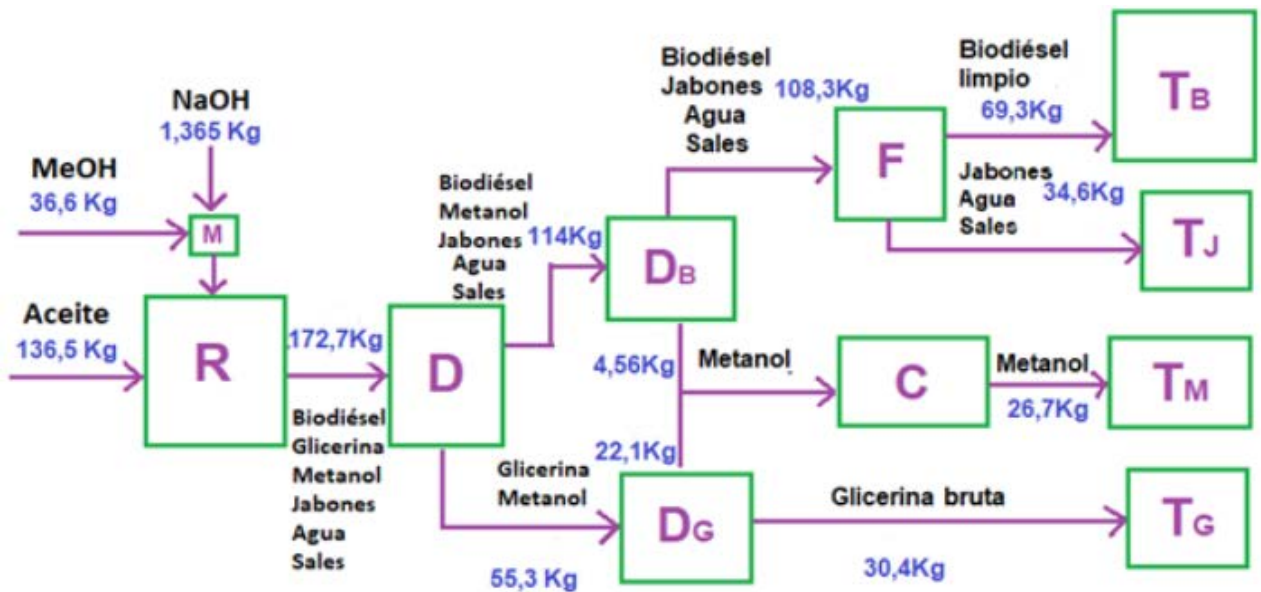


Figura RD 13: Balance de materia del módulo prototipo. Prueba BP2-F.

En esta prueba entran en el proceso 136,5 kg de aceite, suponiendo que todo el aceite este formado por trioleína ( $M = 939,41 \text{ g/mol}$ ), por lo tanto, entrarían 0,1453 kmol.

De biodiésel salen al final del proceso 69,3 kg, suponiendo que todo el biodiésel esté constituido por trioleína, su peso molecular sería de 314,51 g/mol, por lo tanto el número de moles de biodiésel que salen sería de 0,2197 kmol.

Sabiendo que la estequiometria de la reacción es 3:1, el número de moles de aceite reaccionado es de 0,0732 kmol. La eficacia del proceso sería:

$$\eta = \frac{0,0732}{0,1453} 100 = 50,4\%$$

De los datos de la Figura RD13 podemos concluir que:

- Eficacia del proceso 50,4%.
- De glicerina cruda se producen 30,4 kg/136,5 kg aceite, esto supone que de la cantidad de aceite que entra el 22,27% (m/m) es glicerina cruda.
- De jabones, agua y sales se originan 34,6 kg/ 136,5 kg de aceite, suponiendo el 25,31 % (m/m) del aceite que entra.

- El metanol se recupera 26,7 kg/36,6 kg que entra, es decir, se recupera el 72,95%.

El perfil de FAME y su concentración del biodiésel obtenido en la prueba BP2-F, se muestra en la Tabla RD18 y en la Figura RD14.

Tabla RD18: Composición en FAME, riqueza y nº de cetano del biodiésel obtenido en la prueba BP2-F.

Muestra	% Ácidos grasos						Nº Cetano	FAME (%)	
	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>			C <sub>18:3</sub>
BP2-F	0,05	6,42	2,65	0,08	39,63	33,20	0,23	50,88	82,26

El perfil de ácidos grasos (Figura RD14), es muy similar al perfil de la prueba anterior, esto es debido a que ambas pruebas se hicieron con la misma partida de aceite. El número de cetano es ligeramente más bajo que en la prueba BP1-F y el porcentaje de insaturados es ligeramente superior del 82,26%.

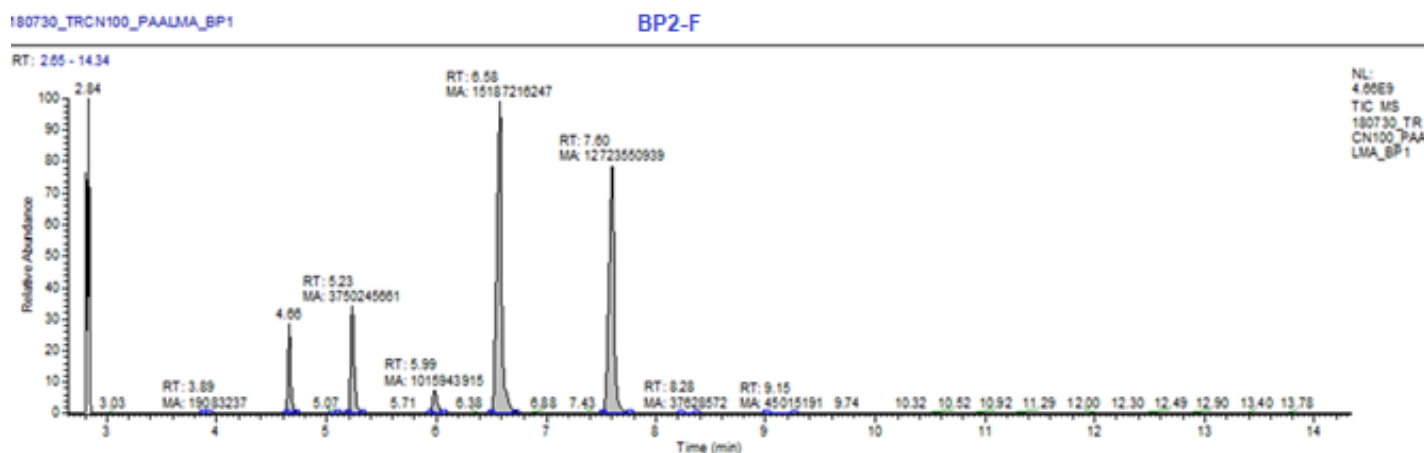


Figura RD 14: Cromatograma de gases del biodiésel obtenido en la prueba BP2-F.

En este caso la eficacia del proceso ha aumentado con respecto y el porcentaje de ésteres metílicos ha aumentado en comparación con la prueba BP1-F, aunque aún sigue siendo un valor bajo, ya que según la normativa el porcentaje de ésteres metílicos debería ser entorno al 95%. Se puede observar que al aumentar el tiempo de residencia

mejora sensiblemente la conversión de la reacción. Por tanto, se realiza la prueba BP3-F1, manteniendo el tiempo de residencia de la prueba BP2-F, pero aumentando la agitación.

### ***9.1.4.3 PRUEBA 3 (BP3-F1): Potencia bomba dosificadora aceite al 60%, potencia bomba dosificadora MeOH-NaOH al 60%, servomotor 501 rpm.***

Se realiza una tercera prueba con las bombas de alimentación a la misma potencia que en BP2-F, pero aumentando la agitación, es decir, la potencia de la bomba del metóxido al 60%, la del aceite al 60%, el servomotor a 501 rpm de agitación y 6 h de trabajo. En esta prueba al tener los mismos caudales que en la prueba BP2-F, las mismas cantidades de MeOH, NaOH y aceite son las mismas, por lo que entran:

- Aceite **136,5 kg aceite.**
- NaOH **1,365 kg.**
- MeOH **36,6 kg MeOH.**

En esta prueba al aumentar la agitación aumenta la superficie de contacto, por lo que es de suponer que aumentaría la eficiencia. Con las cantidades de entrada y salida de cada uno de los equipos se obtienen el balance de materia y la eficiencia del proceso y glicerina cruda producidos (Figura RD15).

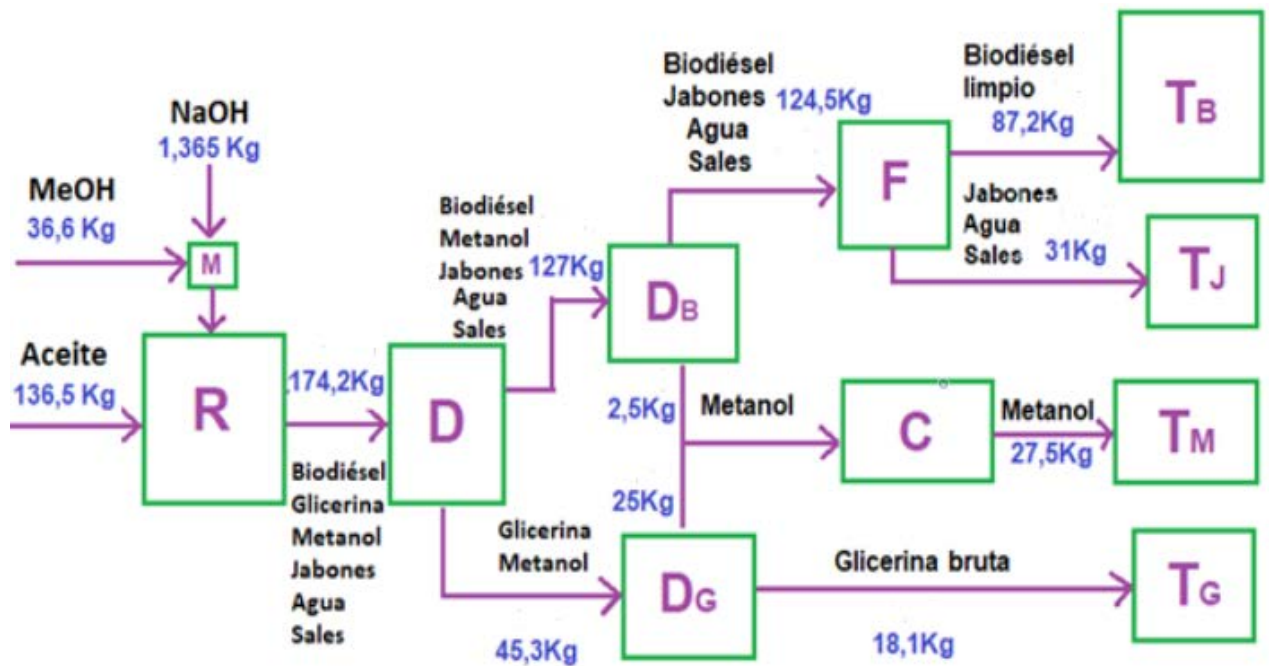


Figura RD 15: Balance de materia del biodiésel obtenido en la prueba BP3-F1.

En este caso entran en el proceso 136,5 kg de aceite, suponiendo que todo el aceite este formado por trioleato de glicerilo ( $M = 939,41 \text{ g/mol}$ ), por lo tanto entrarían 0,1453 kmol. De biodiésel salen al final del proceso 87,2 kg, suponiendo que todo el biodiésel esté constituido por trioleina, su peso molecular sería de 314,51 g/mol, por lo tanto el número de moles de biodiésel que salen sería de 0,2773 kmol.

Sabiendo que la estequiometría de la reacción es 3:1, el número de moles de aceite reaccionado es de 0,0924 kmol. La eficacia del proceso sería:

$$\eta = \frac{0,0924}{0,1453} 100 = 63,60\%$$

De los datos de la Figura RD15, podemos concluir que:

- Eficacia del proceso 63,60%.
- De glicerina cruda se producen 18,1 kg/136,5 kg aceite, esto supone que de la cantidad de aceite que entra el 13,3% (m/m) es glicerina cruda.
- De jabones, agua y sales se originan 31 kg/ 136,5 kg de aceite, suponiendo el 22,71 % (m/m) del aceite que entra.

- El metanol se recupera 27,5 kg/36,6 kg que entra, es decir, se recupera el 75,14%.

El perfil de FAME y su concentración del biodiésel obtenido en la prueba BP3-F1, se muestra en la Tabla RD19 y en la Figura RD16.

**Tabla RD 19: Composición en FAME, riqueza y nº de cetano del biodiésel obtenido en la prueba BP3-F1.**

Muestra	% Ácidos grasos						Nº Cetano	FAME (%)	
	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>			C <sub>18:3</sub>
BP3-F1	0,10	8,67	2,48	0,36	52,28	23,91	0,25	53,79	88,05

Si comparamos el perfil de ácidos grasos de este prueba con el de las dos anteriores, se observan que aparecen los mismos ácidos (C<sub>14:0</sub> (mirístico), C<sub>16:0</sub> (palmítico), C<sub>18:0</sub> (esteárico), C<sub>16:1</sub> (palmitoleico) C<sub>18:1</sub> (oleico), C<sub>18:2</sub> (linoleico) y C<sub>18:3</sub>(linolénico)) pero en distinta proporción, en este caso el ácido mayoritario es el oleico (Figura RD16), esto es debido a que la prueba se hizo con otra partida de aceite, observado su perfil, este aceite debería de tener mayor proporción de aceite de oliva que de girasol. El porcentaje de insaturados es 88,05%. Si observamos la Tabla RD20 y la comparamos con las de las dos pruebas anteriores (Tablas RD18 y RD19), el nº de cetano en esta prueba ha aumentado ligeramente y el porcentaje de FAME en el biodiésel se acerca más al 95%, aunque todavía está por debajo del 90% de pureza.

Para aumentar el contenido en FAME del biodiésel, al biodiésel obtenido de la prueba BP3-F1 se le sometió a una segunda destilación y filtración.

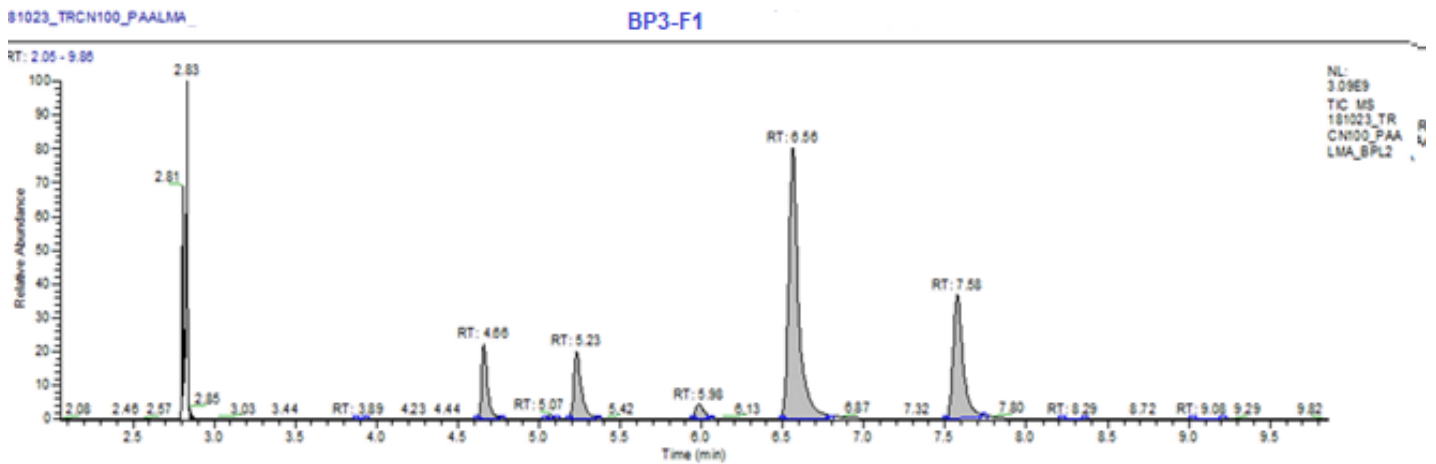


Figura RD16: Cromatograma de gases del biodiésel obtenido en la prueba BP3-F1

Dicho biodiésel lo llamamos BP3-F2, ya que posee una segunda destilación y filtración. En la Figura RD17 se muestra el balance de materia.

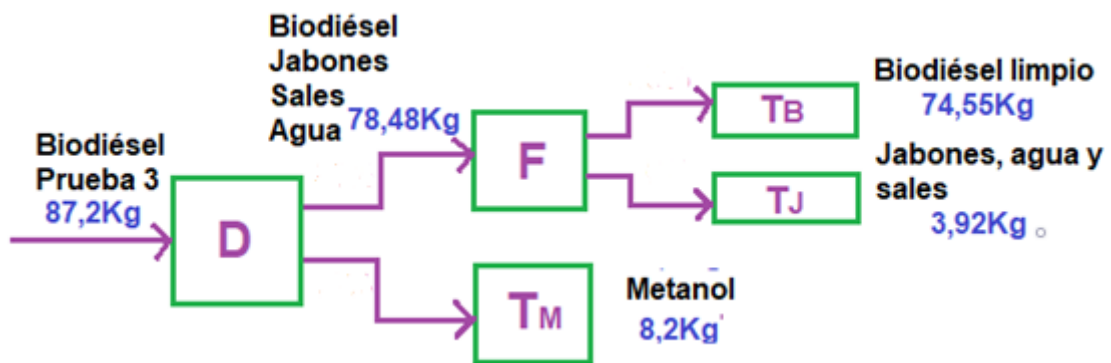


Figura RD17: Balance de materia del biodiésel BP3-F2.

En el proceso con una doble destilación y filtración del biodiésel hace a la eficacia disminuya de un 63,60% a 54,38%, pero si observamos la riqueza en FAME (Tabla RD20) este aumenta a un 90,98%, siendo dicho valor mucho más próximo al 95% de ésteres metílicos que marca la normativa, también ha aumentado el número de cetano.

**Tabla RD20: Composición en FAME, riqueza y nº de cetano del biodiésel obtenido en la prueba BP3-F2.**

Muestra	% Ácidos grasos							Nº Cetano	FAME (%)
	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>		
BP3-F2	0,74	20,12	5,51	0,96	37,49	24,27	1,89	56,78	90,98

Comparando el perfil de ácidos grasos entre los biodiésel con una destilación y el de dos destilaciones, se observa un aumento en la concentración del ácido palmítico y esteárico, es decir, hay un aumento de los ácidos saturados, disminuyendo los insaturados al 71,02%. Esto es debido a que someterlos a una segunda destilación se dan reacciones de rupturas al doble enlace, formándose ácidos saturados. Por otra parte, una disminución de insaturados en el biodiésel puede minimizar las emisiones y el consumo de combustible y maximizar eficacia efectiva, influyendo en una disminución de las emisiones, de CO, NO<sub>x</sub> y de partículas [162]

**9.1.5 Determinación de las condiciones óptimas de operación del módulo prototipo de producción de ésteres metílicos y glicerina.**

Para determinar las condiciones óptimas de operación del módulo prototipo de producción de ésteres metílicos y glicerina se realiza una tabla resumen (Tabla RD24) tras todas las pruebas y cálculos realizados anteriormente, así como los resultados de los análisis del biodiésel obtenido. BP1-F (*Biodiésel Prueba 1, análisis Final*), BP2-F (*Biodiésel Prueba 2, análisis Final*) BP3-F1 (*Biodiésel Prueba 3, análisis Final con 1 sola destilación y filtración*) BP3-F2 (*Biodiésel Prueba 3, análisis Final con una segunda destilación y filtración*).

**Tabla RD21: Resumen de los datos obtenidos en las pruebas realizadas.**

	BP1-F	BP2-F	BP3-F1	BP3-F2
<b>Eficiencia del proceso</b>	40,50	50,70	63,80	54,38
<b>Glicerina obtenida (%)</b>	25,30	22,30	13,30	-
<b>Jabones, agua y sales (%)</b>	32,40	35,30	22,70	4,5

MeOH recuperado (%)	69,20	73,00	75,00	10,00
FAME (%)	75,78	82,26	88,05	90,98
Nº cetano	51,35	50,88	53,74	56,78

Observando la Tabla RD21, podemos concluir que las condiciones óptimas de operación del módulo prototipo de producción de ésteres metílicos y glicerina son las siguientes:

- Potencia bomba dosificadora de aceite: 60%. Caudal: 6,94 mL/s.
- Potencia bomba dosificadora de la mezcla MeOH-NaOH: 60%. Caudal: 2,17 mL/s.
- Relación molar MeOH-NaOH: Aceite = 7,5.
- Velocidad del servomotor: 501 rpm.
- Temperatura del reactor: 60°C.
- Temperatura del destilador de glicerina: 80°C.
- Temperatura del destilador del biodiésel: 80°C.
- Segunda destilación y filtración. De este modo, se eliminan las trazas de metanol, jabones, agua y sales, haciendo que aumente el porcentaje de ésteres metílicos en el biodiésel.

#### 9.1.5.1 Caracterización de biodiésel producidos en el módulo prototipo

Con el objeto de ver si el biodiésel obtenido con el prototipo cumple la normativa EN 14214, se han determinado los siguientes parámetros: Porcentajes de FAME, número de cetano, densidad, índice de acidez, viscosidad, metanol, polímeros, TG, DG y MG, glicerol total, índice de yodo, análisis elemental, fósforo, sodio, potasio, calcio y magnesio. En las Tablas RD22-RD29, se encuentran los resultados obtenidos y en la Tabla RD31, sus valores medios para cada una de las pruebas.

Tabla RD22: Determinación del % de ésteres metílicos y del número de cetano.

Muestra	% Ácidos grasos							Nº Cetano	η <sub>FAME</sub> (%)
	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>		
BP1-1	0,14	7,33	0,29	2,93	34,30	30,74	0,30	51,27	76,03
PB1-2	0,15	7,28	0,08	2,97	34,22	30,68	0,49	51,23	75,88
BP1-3	0,07	5,79	0,13	1,63	33,83	25,50	0,18	51,37	67,13
BP1-4	0,08	5,83	0,17	1,92	35,52	26,13	0,22	51,49	69,87
BP1-5	0,09	6,54	0,16	1,92	38,08	30,19	0,25	51,12	77,26
BP1-6	0,09	6,47	0,19	2,17	37,36	29,13	0,23	51,32	75,65
BP1-7	0,10	6,28	0,18	2,13	34,85	26,58	0,25	51,57	70,35
BP1-8	0,11	6,91	0,18	2,35	34,91	26,36	0,28	51,89	71,10
BP1-9	0,10	6,00	0,15	1,94	35,66	25,36	0,20	51,73	69,40
BP1-10	0,10	6,44	0,15	2,34	34,79	24,68	0,25	52,10	68,76
BP1-11	0,10	6,35	0,11	2,25	34,03	24,52	0,22	52,01	67,58
BP1-12	0,09	6,67	0,15	2,49	36,30	26,58	0,26	51,92	72,53
BP1-F	0,07	6,56	0,14	2,71	36,51	29,61	0,17	51,35	75,78
BP2-1	0,68	17,08	1,94	5,97	29,61	19,86	1,75	57,20	76,92
BP2-2	0,09	6,86	0,19	2,88	38,74	29,11	0,29	51,77	78,15
BP2-3	0,13	7,50	0,36	3,45	39,73	29,29	0,48	52,14	80,94
BP2-4	0,18	7,26	0,79	3,54	40,79	28,07	0,39	52,37	81,02
BP2-5	0,11	7,55	0,22	3,24	41,37	29,88	0,42	52,08	82,78
BP2-6	0,09	7,47	0,14	3,17	41,27	32,16	0,33	51,64	84,63
BP2-7	0,12	7,19	0,15	2,67	38,74	29,06	0,29	51,80	78,21
BP2-8	0,09	6,95	0,08	2,23	38,75	28,84	0,22	51,64	77,17
BP2-F	0,05	6,42	0,08	2,65	39,63	33,20	0,23	50,88	82,26
BP3-1	0,09	7,68	0,18	3,17	44,45	33,13	0,33	51,72	89,02
BP3-2	0,06	10,42	0,65	2,30	64,30	9,52	0,60	57,44	87,86
BP3-3	0,06	10,49	0,63	2,23	63,99	9,86	0,62	57,35	87,88
BP3-4	0,60	20,11	1,02	4,56	34,60	23,41	1,79	56,73	86,11
BP3-F1	0,10	8,51	0,36	2,48	52,28	23,91	0,41	53,79	88,05
BP3-5	0,10	8,27	0,20	3,20	48,15	35,81	0,33	51,66	96,05
BP3-6	0,10	8,28	0,17	3,55	47,97	34,96	0,36	51,89	95,39
BP3-7	0,10	8,22	0,20	3,46	47,37	34,24	0,35	51,93	93,93

BP3-8	0,10	9,00	0,37	2,44	53,46	24,65	0,33	53,81	90,44
BP3-F2	0,74	20,12	0,96	5,51	37,48	24,27	1,89	56,78	90,98

Tabla RD23: Acidez de las muestras de biodiésel mediante valoración ácido-base.

MUESTRA BIODIÉSEL	ACIDEZ VALORACIÓN	MUESTRA BIODIÉSEL	ACIDEZ VALORACIÓN
BP1-1	0,31 ± 0,02	BP2-4	0,44 ± 0,00
PB1-2	0,35 ± 0,02	BP2-5	0,60 ± 0,02
BP1-3	0,59 ± 0,00	BP2-6	0,47 ± 0,02
BP1-4	0,68 ± 0,01	BP2-7	1,35 ± 0,01
BP1-5	0,47 ± 0,01	BP2-8	1,23 ± 0,01
BP1-6	0,35 ± 0,03	BP2-F	0,28 ± 0,00
BP1-7	1,05 ± 0,02	BP3-1	0,78 ± 0,01
BP1-8	1,07 ± 0,01	BP3-2	0,30 ± 0,02
BP1-9	0,95 ± 0,01	BP3-3	0,32 ± 0,03
BP1-10	0,95 ± 0,01	BP3-4	0,22 ± 0,02
BP1-11	1,01 ± 0,02	BP3-F1	0,44 ± 0,02
BP1-12	0,88 ± 0,02	BP3-5	0,67 ± 0,00
BP1-F	0,28 ± 0,03	BP3-6	0,65 ± 0,01
BP2-1	0,27 ± 0,02	BP3-7	0,79 ± 0,01
BP2-2	0,55 ± 0,00	BP3-8	0,45 ± 0,00
BP2-3	0,34 ± 0,01	BP3-F2	0,44 ± 0,02

Tabla RD24: Densidad y viscosidad dinámica de las muestras de biodiésel obtenido.

MUESTRA	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	VISCOSIDAD (mPa.s)
BP1-1	0,879 ± 0,000	8,2 ± 0,5
PB1-2	0,878 ± 0,001	8,6 ± 0,4
BP1-3	0,890 ± 0,001	8,9 ± 0,2
BP1-4	0,888 ± 0,002	8,1 ± 0,2
BP1-5	0,880 ± 0,000	7,8 ± 0,3
BP1-6	0,891 ± 0,002	8,5 ± 0,2
BP1-7	0,879 ± 0,001	8,7 ± 0,2
BP1-8	0,885 ± 0,001	8,7 ± 0,3
BP1-9	0,886 ± 0,001	8,6 ± 0,1
BP1-10	0,890 ± 0,001	7,5 ± 0,0

BP1-11	0,889 ± 0,000	9,4 ± 0,2
BP1-12	0,891 ± 0,002	9,2 ± 0,3
BP1-F	0,891 ± 0,001	8,3 ± 0,2
BP2-1	0,888 ± 0,003	8,8 ± 0,4
BP2-2	0,890 ± 0,001	9,1 ± 0,3
BP2-3	0,887 ± 0,000	7,6 ± 0,1
BP2-4	0,880 ± 0,000	7,8 ± 0,1
BP2-5	0,881 ± 0,001	8,0 ± 0,0
BP2-6	0,882 ± 0,001	8,0 ± 0,1
BP2-7	0,885 ± 0,002	8,2 ± 0,2
BP2-8	0,890 ± 0,002	9,1 ± 0,2
BP2-F	0,890 ± 0,002	8,1 ± 0,2
BP3-1	0,889 ± 0,002	8,9 ± 0,2
BP3-2	0,890 ± 0,001	7,3 ± 0,1
BP3-3	0,883 ± 0,000	8,4 ± 0,0
BP3-4	0,885 ± 0,001	8,4 ± 0,2
BP3-F1	0,881 ± 0,000	9,8 ± 0,1
BP3-5	0,880 ± 0,002	9,2 ± 0,2
BP3-6	0,890 ± 0,002	9,4 ± 0,2
BP3-7	0,882 ± 0,000	8,6 ± 0,0
BP3-8	0,881 ± 0,001	7,4 ± 0,1
BP3-F2	0,881 ± 0,001	7,03 ± 0,1

Tabla RD25: Contenido en metanol en la muestras de biodiésel producido en el módulo prototipo.

MUESTRA BIODIÉSEL	CONTENIDO EN METANOL (%)	MUESTRA BIODIÉSEL	CONTENIDO EN METANOL (%)
BP1-1	0,16	BP2-4	0,18
BP1-2	0,18	BP2-5	0,15
BP1-3	0,18	BP2-6	0,14
BP1-4	0,14	BP2-7	0,14
BP1-5	0,15	BP2-8	0,12
BP1-6	0,10	BP2-F	0,10
BP1-7	0,14	BP3-1	0,09
BP1-8	0,19	BP3-2	0,09
BP1-9	0,12	BP3-3	0,10
BP1-10	0,13	BP3-4	0,09
BP1-11	0,10	BP3-F1	0,08
BP1-12	0,11	BP3-5	0,07

BP1-F	0,09	BP3-6	0,04
BP2-1	0,19	BP3-7	0,05
BP2-2	0,17	BP3-8	0,02
BP2-3	0,17	BP3-F2	0,04

Tabla RD26: Contenido (%) de polímeros, triglicéridos (TG), diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG) y ésteres metílicos (FAME) en el biodiésel producido.

MUESTRA	POLÍMEROS (%)	TG y DG (%)	MG (%)	FAME (%)
BP1-1	0,36	13,99	9,67	75,98
BP1-2	-	17,86	6,47	75,67
BP1-3	2,87	29,83	-	67,30
BP1-4	5,70	23,06	1,34	69,90
BP1-5	-	15,46	7,68	76,86
BP1-6	-	21,86	2,45	75,69
BP1-7	-	27,31	2,34	70,35
BP1-8	0,20	23,39	5,21	71,20
BP1-9	0,86	23,56	6,13	69,45
BP1-10	2,55	20,60	8,35	68,50
BP1-11	-	22,61	9,76	67,63
BP1-12	1,34	17,50	8,62	72,54
BP1-F	0,21	14,83	9,64	75,32
BP2-1	0,36	15,30	7,44	76,90
BP2-2	1,25	20,60	-	78,15
BP2-3	0,57	16,14	2,34	80,95
BP2-4	-	15,35	3,65	81,00
BP2-5	-	10,45	6,88	82,67
BP2-6	3,35	5,04	6,98	84,63
BP2-7	2,88	13,58	5,34	78,20
BP2-8	0,97	19,68	2,15	77,20
BP2-F	7,75	4,90	0,20	82,05
BP3-1	0,22	6,11	4,67	89,00
BP3-2	0,53	11,57	-	87,90
BP3-3	0,87	5,36	5,87	87,90
BP3-4	-	10,36	3,54	86,10
BP3-F1	5,52	3,07	3,21	88,20
BP3-5	1,12	2,83	-	96,05
BP3-6	-	3,01	1,64	95,35
BP3-7	2,33	3,60	0,22	93,85

BP3-8	0,68	8,87	-	90,45
BP3-F2	1,83	4,43	2,41	90,96

Tabla RD27: Índice de yodo en cada una de las muestras del biodiésel producido en el módulo prototipo.

MUESTRA BIODIÉSEL	ÍNDICE DE YODO (g I/100gFAME)	MUESTRA BIODIÉSEL	ÍNDICE DE YODO (g I/100gFAME)
BP1-1	102,34	BP2-4	102,73
PB1-2	101,10	BP2-5	103,82
BP1-3	102,68	BP2-6	104,43
BP1-4	104,56	BP2-7	103,18
BP1-5	105,78	BP2-8	102,07
BP1-6	104,25	BP2-F	104,35
BP1-7	104,44	BP3-1	103,26
BP1-8	103,98	BP3-2	106,15
BP1-9	103,12	BP3-3	105,42
BP1-10	102,88	BP3-4	103,97
BP1-11	103,54	BP3-F1	106,53
BP1-12	102,93	BP3-5	104,22
BP1-F	102,04	BP3-6	103,48
BP2-1	103,90	BP3-7	104,78
BP2-2	102,65	BP3-8	105,02
BP2-3	104,89	BP3-F2	104,32

Tabla RD28: Análisis elemental: Contenido en carbono (%C), hidrogeno (%H), nitrógeno (%N), azufre (%S) y oxígeno (%O) de las muestras de biodiésel.

MUESTRA	% C	% H	% N	% S	% O
BP1-1	79,41	6,89	≤0,02	≤0,1	13,70
PB1-2	78,67	8,97	≤0,02	≤0,1	12,36
BP1-3	78,64	9,77	0,089	≤0,1	11,59
BP1-4	78,39	9,13	0,076	≤0,1	12,48
BP1-5	70,74	10,62	≤0,02	≤ 0,011	18,64
BP1-6	72,41	10,62	≤0,02	≤ 0,011	16,97
BP1-7	71,59	10,56	≤0,02	≤ 0,011	17,85
BP1-8	71,02	10,4	≤ 0,02	≤ 0,011	18,58
BP1-9	71,87	10,51	≤ 0,02	≤ 0,011	17,62
BP1-10	71,29	10,57	≤ 0,02	≤ 0,011	18,14
BP1-11	72,2	10,48	≤ 0,02	≤ 0,011	17,32
BP1-12	71,85	10,53	≤ 0,02	≤ 0,011	17,62
BP1-F	78,39	9,13	0,089	≤ 0,1	12,48
BP2-1	77,46	9,75	≤ 0,02	≤ 0,1	12,79
BP2-2	70,74	10,62	≤ 0,02	≤ 0,011	18,64

BP2-3	80,54	6,03	≤ 0,02	≤ 0,1	13,43
BP2-4	82,26	3,54	≤ 0,02	≤ 0,1	14,20
BP2-5	72,41	10,42	≤ 0,02	≤ 0,011	17,17
BP2-6	72,38	10,26	≤ 0,02	≤ 0,011	17,36
BP2-7	71,92	10,48	≤ 0,02	≤ 0,011	17,60
BP2-8	71,57	10,33	≤ 0,02	≤ 0,011	18,10
BP2-F	78,64	9,77	0,089	≤ 0,1	11,59
BP3-1	71,48	10,23	≤ 0,02	≤ 0,1	18,29
BP3-2	75,85	11,42	≤ 0,1	≤ 0,1	12,73
BP3-3	73,85	10,43	≤ 0,1	≤ 0,1	15,72
BP3-4	72,2	10,68	0,045	≤ 0,1	17,12
BP3-F1	75,15	11,22	≤ 0,1	≤ 0,1	13,63
BP3-5	72,76	10,03	≤ 0,02	≤ 0,1	17,21
BP3-6	72,25	10,34	≤ 0,02	≤ 0,1	17,41
BP3-7	71,98	10,22	≤ 0,02	≤ 0,1	17,80
BP3-8	75,15	11,34	≤ 0,1	≤ 0,1	13,51
BP3-F2	71,31	10,72	≤ 0,02	0,046	17,97

Tabla RD29: Contenido en fósforo (%P), sodio (%Na), potasio (%K), calcio (%Ca) y magnesio (%) de las muestras de biodiésel.

MUESTRA	% P	% Na	% K	% Ca	% Mg
BP1-1	≤ 0,003	0,482	0,091	0,098	0,008
PB1-2	≤ 0,003	0,521	0,103	0,084	0,785
BP1-3	≤ 0,003	0,822	0,111	0,430	0,015
BP1-4	≤ 0,003	1,024	0,159	0,243	0,016
BP1-5	≤ 0,003	0,482	0,094	0,086	0,007
BP1-6	≤ 0,003	0,621	0,097	0,051	0,001
BP1-7	≤ 0,003	0,353	0,079	0,073	0,002
BP1-8	≤ 0,003	0,792	0,117	0,760	0,004
BP1-9	≤ 0,003	0,524	0,090	0,280	0,008
BP1-10	≤ 0,003	0,323	0,071	0,055	0,004
BP1-11	≤ 0,003	0,422	0,107	0,074	0,005
BP1-12	≤ 0,003	0,405	0,110	0,065	0,003
BP1-F	≤ 0,003	1,010	0,149	0,290	0,008
BP2-1	≤ 0,003	0,490	0,093	0,245	0,010
BP2-2	≤ 0,003	0,482	0,093	0,094	0,008
BP2-3	≤ 0,003	0,635	0,097	0,056	0,003
BP2-4	≤ 0,003	0,702	0,083	0,022	0,007
BP2-5	≤ 0,003	0,476	0,253	0,108	0,002
BP2-6	≤ 0,003	0,532	0,086	0,064	0,003

BP2-7	≤ 0,003	0,951	0,135	0,260	0,012
BP2-8	≤ 0,003	0,747	0,135	0,660	0,006
BP2-F	≤ 0,003	0,353	0,086	0,074	0,001
BP3-1	≤ 0,003	0,638	0,023	0,062	0,002
BP3-2	≤ 0,003	0,490	0,103	0,073	0,002
BP3-3	≤ 0,003	0,302	0,044	0,201	0,001
BP3-4	≤ 0,003	0,439	0,087	0,360	0,002
BP3-F1	≤ 0,003	0,532	0,073	0,101	0,003
BP3-5	≤ 0,003	0,345	0,065	0,138	0,004
BP3-6	≤ 0,003	0,621	0,136	0,269	0,007
BP3-7	≤ 0,003	0,574	0,204	0,105	0,008
BP3-8	≤ 0,003	0,494	0,088	0,156	0,008
BP3-F2	≤ 0,003	0,495	0,091	0,222	0,010

En todas las muestras el resultado de glicerol total es del 0%. Esto significa que la separación del biodiésel y glicerina en el decantador se ha dado correctamente, de modo que todas las muestras se encuentran en perfecto estado sin la presencia de glicerol libre (glicerina).

A continuación, en la Tabla RD30, se muestran los valores medios de las distintas caracterizaciones de biodiésel en las pruebas realizadas.

Tabla RD30: Valores medios de las caracterizaciones del biodiésel producido en el módulo prototipo en las distintas pruebas.

Parámetro analítico	Limites EN-UNE14214	MBP1	MBP2	MBP3-F1	MBP3-F2
Nº Cetano	>47	51,35	50,88	53,79	56,78
FAME (%)	>95	72,03±1,20	80,19±2,70	87,82±1,06	93,33±2,53
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	860-900	0,886± 0,005	0,886± 0,004	0,885± 0,004	0,883± 0,004
IA (mg KOH/g)	-	0,28 ± 0,03	0,28 ± 0,0	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,02
μ (mPa.s)	4-6	8,50 ± 0,528	8,30 ± 0,559	8,48 ± 0,907	8,33 ± 1,064
Metanol (%)	<0,2	0,1377±0,033	0,151±0,0029	0,09±0,007	0,044±0,018
Polímeros (%)	-	1,20±1,11	1,56±1,25	0,54±0,33	1,49±0,73

TG y DG (%)	<0,2	20,91±4,81	13,45±5,67	7,29±3,56	4,55±2,50
MG (%)	<0,7	6,47±3,04	4,37±2,68	4,32±1,21	1,42±1,11
Glicerol total (%)	<0,25	0	0	0	0
Índice I <sub>2</sub> (g I <sub>2</sub> /100 g)	<120	103,44±1,20	103,56±1,89	105,07±1,42	104,36±0,59
C (%)	-	74,00± 3,62	75,32± 4,40	3,71± 1,83	72,69 ± 1,47
H (%)	-	9,92 ± 1,10	9,02 ± 2,50	10,80± 0,51	10,53 ± 0,52
N (%)	-	0,089±0,008	0,089±0,008	≤ 0,02	≤ 0,02
S (%)	-	≤ 0,011	≤ 0,011	≤ 0,1	≤ 0,1
O (%)	-	16,07±2,77	15,65±2,64	15,50±2,33	16,78±1,85
P (%)	<4,0	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003	≤ 0,003
Na (%)	<5,0	0,60 ±0,24	0,60 ±0,18	0,48 ±0,12	0,51 ±0,10
K (%)	<5,0	0,11 ±0,025	0,12 ±0,05	0,07 ±0,03	0,12 ±0,05
Ca (%)	<5,0	0,13 ±0,094	0,10 ±0,08	0,11 ± 0,06	0,18 ±0,07
Mg (%)	<5,0	0,01 ±0,005	0,006 ±0,004	0,003 ±0,0007	0,0074 ±0,0022

Observando la Tabla RD31 y comparando los valores medios de los parámetros analizados en cada prueba, se observa que los datos que más se acercan a los límites permitidos según la norma EN UNE14214 son los de la prueba BP3-F2, es decir, los de mayor agitación y menos tiempo de residencia, aunque hay parámetros que todavía están fuera de los límites como es el porcentaje en FAME, la viscosidad y el contenido en triglicéridos. Estos se podrían mejorar con una nueva filtración, o bien aumentando el tiempo de retención del filtro.

En base a todo lo anterior, habría que mejorar la optimización de prototipo, estudiando cómo influyen la posición de los tubos interiores y el tiempo de retención en el filtro cesta (para la purificación del biodiésel), así como, estudiar otro tipo de material (cerámico o polimérico) que tenga mejor capacidad de absorción y de mejores resultados en la filtración del biocombustible.

### 9.1.6 Tamaño y capacidad óptima de la planta. Costes de explotación

El objetivo general de esta etapa es definir el proceso productivo y los equipos adecuados para la producción deseada. Para ello, se procede a la identificación y evaluación de posibles soluciones técnicas del proyecto teniendo en cuenta los siguientes parámetros: Coste de producción asociado, capacidad de la planta, calidad del producto, coste de la inversión.

Antes de calcular el tamaño y la capacidad de la planta vamos a hacer unas consideraciones generales:

- 1) Partimos del estudio de las condiciones óptimas realizados con el prototipo (Figuras RD15 y RD17).
- 2) El rendimiento en biodiésel a partir de aceite de fritura obtenido al final del proceso en el prototipo (65,5% (p:p) o 71,5 % (v:v)), con un rendimiento en FAME del 91% (p:p).
- 3) Se estima que se puede recuperar y reutilizar el 50 % del metanol utilizado en el proceso de transesterificación.
- 4) La materia prima de partida, el aceite de fritura usado, cuesta 0,25 €/kg.
- 5) El precio de venta del biodiésel (sin impuestos) es 0,67 €/L.
- 6) El consumo eléctrico se ha estimado utilizando datos medios del sector (0,106 kWh/L biodiésel) y un precio de electricidad de 0,007 €/kWh.
- 7) Se considera que el sueldo medio bruto anual del personal (ingeniero, técnico de laboratorio, operario o administrativo) es 25.000 €. Considerando los costes de seguridad social española, etc., el coste total anual por empleado sería 34.500 €.
- 8) En el capital fijo no se considera el valor de los terrenos pues se venderían como mínimo al mismo precio tras terminar los 10 años de vida de la planta.
- 9) El capital fijo se amortiza uniformemente durante los 10 años de vida de la planta.
- 10) El valor residual de los activos fijos al final de los 10 años de vida de la planta industrial se considera nulo (0€).
- 11) El impuesto de sociedades actual en España es del 25%.

12) Se considera un interés del coste del dinero del 5%, una tasa de inflación del 2% y una tasa de riesgo del 1%, por lo que para el cálculo del valor actual neto (VAN) se considera una tasa de financiación del 8%.

El análisis económico es imprescindible a la hora de iniciar un proyecto. Para ello, se han de analizar los costes de proceso de producción, así como, los posibles beneficios.

Para este análisis se van a considerar los costes medios de la materia prima en el 2018 y el precio de biodiésel medio anual en el mismo año.

### 9.1.7 Prototipo

Para hacer el estudio en el prototipo se han tenido en cuenta:

- Densidad del biodiésel a 15 °C (UNE-EN 14214) es de 0,885 g/cm<sup>3</sup>
- Precio de venta del biodiésel 0,67 €/L
- Producción de glicerol bruta de un 10% de la producción de biodiésel
- Precio de venta del glicerol bruto 250 €/t

**Base de cálculo: Producción anual (Q) 116 t de biodiésel.**

Obtenida a partir de la producción por turno del prototipo:

$120 \text{ L/turno} \times 3 \text{ turnos/día} \times 7 \text{ días/semana} \times 52 \text{ semanas/año} \times 0,885 \text{ kg/L}$

**Ventas: 90.696,8 €/año**

Biodiésel:  $131.040 \text{ L/año} \times 0,67 \text{ €/L} = 87796,8 \text{ €/año}$

Glicerina bruta:  $11.600 \text{ kg/año}$  (10% de la producción de biodiésel)  $\times 0,25 \text{ €/kg}$  (precio de compra de Repsol) = 2.900 €/año

**Costes de producción: 260.623 €/año**

Aceite de fritura limpio:  $116.000 \text{ kg biodiésel} \times 1 \text{ kg aceite}/0,655 \text{ kg biodiésel} \times 0,25 \text{ €/kg aceite} = 44.275 \text{ €}$

Metanol:  $116.000 \text{ kg biodiésel} \times 1 \text{ kg aceite}/0,655 \text{ kg biodiésel} \times 0,268 \text{ kg metanol/kg aceite} \times 0,36 \text{ €/kg metanol} \times 0,5 \text{ kg metanol recuperado} = 8.543 \text{ €}$

Hidróxido sódico = 116.000 kg biodiésel × 1 kg aceite/0,655 kg biodiésel × 0,01 kg NaOH/kg aceite × 0,4 €/kg NaOH = 708 €

Energía eléctrica = 116.000 kg biodiésel ÷ 0,885 kg/L × 0,00074 €/L = 97 €

Personal = 2 trabajadores/turno × 34.500 €/trabajador × 3 turnos = 207.000 €.

**Inversión total del proyecto: 237.803,5 €**

**Capital fijo (I): 21.6185 €**

Presupuesto de Campo Sur Investiga S.L.

**Capital circulante (P<sub>c</sub>): 21.618,5 €**

Se estima que se necesitará un 10 % del capital fijo para asegurar el inicio y continuación de la producción, atender a pagos a corto plazo, realizar nuevas inversiones, etc.

### *9.1.8 Escala industrial*

**Presupuesto:** Coste de los activos fijos, amortizables, que independientemente de los costes de los terrenos (siempre son recuperables) y configuran el inmovilizado, también se denominan coste instalado.

En los proyectos industriales se utiliza el término estimaciones, estableciendo el presupuesto real cuando la planta industrial está terminada, para realizarlas se exige una información mínima.

Los tipos de estimaciones son:

- De orden de magnitud para plantas existentes
- Factoriales para principales equipos
- Definitivas en el caso de ingenierías completas

En este caso se van a utilizar las estimaciones de orden de magnitud, para ello, se requiere de una información mínima, en la cual se dan estimaciones rápidas basada en otras instalaciones similares, para calcular el coste de una manera global y no

requieren ningún trabajo de ingeniería previo. Se suele utilizar en estudios de viabilidad para proporcionar una base sobre las decisiones a tomar.

Los principales tipos de estimaciones basadas en el orden de magnitud son los 4 siguientes:

- Coeficiente de giro (g).

Es el cociente entre ventas anuales (V) y el inmovilizado (I). Es el método más rápido y menos fiable y sólo es válido para plantas de nueva construcción y no para ampliaciones.

$$g = \frac{V}{I}$$

- Coeficiente de inversión unitaria (c).

Es el cociente entre el inmovilizado estimado a partir de datos de la inversión (I) y la producción anual o capacidad total (Q).

$$I = c Q$$

Se obtiene de tablas para cada producto y procedimiento y se estima a partir de datos experimentales de plantas en funcionamiento. Sólo puede usarse si no se supera el orden de magnitud en producción. Se utiliza principalmente para estimaciones preliminares de sistemas de transporte por tuberías (inversión por km), edificios (inversión por m<sup>2</sup>) y centrales de energía (inversión por kW instalado) por comparación con instalaciones similares ya existentes. Tiene como inconveniente que no considera la economía de escala.

- Método de Williams.

En éste método el inmovilizado (I) y la capacidad o tamaño del proyecto (Q) están relacionados por la siguiente expresión:

$$I = a \cdot Q^b$$

siendo a = constante y b = factor de escala empírico cuyo valor está entre 0,6 < b < 0,7. Los valores típicos de b para equipos y procesos se encuentran recogidos en las Tablas RD32 y RD33, respectivamente.

Tabla RD31: Exponentes de Williams para equipos.

EXPONENTES DE WILLIAMS PARA EQUIPOS	
Clase de aparato (y parametro funcional)	b
Aspiradores gas (caudal)	0,87
Bombas (caudal)	0,52-0,76
Cambiadores de calor (superficie de calefacción)	0,6
Cambiadores de ion (volumen)	0,70-0,80
Colectores de polvo (caudal)	0,84
Compresores (caudal)	0,73
Cristalizadores (volumen)	0,80-0,85
Depósitos (volumen)	0,65
Desintegradores mecánicos (potencia y capacidad de producción)	0,60-0,72
Espesadores (sedimentadores) (superficie libre)	0,30-0,72
Evaporadores (superficie de calefacción)	0,50-0,70
Filtros (superficie de filtración)	0,58-0,66
Hidroextractores y centrifugas (diámetro de cesta)	1
Mezcladoras (volumen y potencia)	0,35-0,70
Secaderos: superficie de carga <sup>(1)</sup> :	0,9
Soplantes (caudal)	0,30-0,60
Tamizadoras (superficie de tamizado)	0,28-0,80
Torres (diámetro)	0,72-1,20
Transportadores y elevadores (longitud o distancia)	0,47-0,89

Tabla RD32: Exponente de Williams para procesos.

EXPONENTES DE WILLIAMS APLICADOS A DIVERSOS PROCESOS	
Tipo de planta	b
Oxido de etileno	0,79
Etanol	0,6
Estireno	0,68
Butadieno	0,59
Coquización de petróleo	0,58
Formaldehído	0,58
Benceno	0,61
Acido nítrico	0,56
Oxígeno	0,64
Acetileno	0,75
Metanol	0,83
Alcohol butílico	0,55
Alcohol isopropílico	0,6
Sosa	0,35
Acido fosfórico	0,58
Nitrato amónico	0,54
Urea	0,59
Acido sulfúrico	0,62
Amoniaco	0,74
Etileno	0,58

Aplicando el método de Williams para dos instalaciones del mismo tipo y diferente tamaño conociendo 4 de las variables se calcula la quinta. Normalmente lo

que se calcula es el inmovilizado ( $I_2$ ) de una de las instalaciones. Para ello se utilizan las siguientes expresiones:

$$I_1 = a \cdot Q_1^b \quad I_2 = a \cdot Q_2^b$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \left[ \frac{Q_2}{Q_1} \right]^b$$

$$I_2 = I_1 \left[ \frac{Q_2}{Q_1} \right]^b$$

Siendo  $I_1$  e  $I_2$  los inmovilizados de la primera y segunda instalación respectivamente y  $Q_1$  y  $Q_2$  las capacidades de las plantas.

- Índice de precios.

Se utiliza para corregir el precio del inmovilizado en función de la inflación.

$I_a$  = valor del inmovilizado en la fecha a.

$I_b$  = valor del inmovilizado actual.

Existen números índices de precios. Los más utilizados son los siguientes:

- IPC (Índice de precio al consumo).
- IPI (Índice de producción industrial).
- Indices de Marshall & Swift.
- ENR (Engineering News Record).

En nuestro caso, para estimar el presupuesto, vamos a utilizar el Método de Williams. Consideremos como base de cálculo una **producción anual (Q): 20000 t de biodiésel**

**Ventas: 15.641.243 €/año**

Biodiésel: 22.598.870 L/año  $\times$  0,67 €/L = 15.141.243 €/año

Glicerina bruta: 2.000.000 kg/año (10% de la producción de biodiésel)  $\times$  0,25 €/kg (precio de compra de Repsol) = 500.000 €/año

**Costes de producción: 9.590.425 €/año**

Aceite de fritura limpio:  $20.000.000 \text{ kg biodiésel} \times 1 \text{ kg aceite}/0,655 \text{ kg biodiésel} \times 0,25 \text{ € / kg aceite} = 7.633.588 \text{ €}$

Metanol:  $20.000.000 \text{ kg biodiésel} \times 1 \text{ kg aceite}/0,655 \text{ kg biodiésel} \times 0,268 \text{ kg metanol/kg aceite} \times 0,36 \text{ €/kg metanol} \times 0,5 \text{ kg metanol recuperado} = 1.472.977 \text{ €}$

Hidróxido sódico =  $20.000.000 \text{ kg biodiésel} \times 1 \text{ kg aceite}/0,655 \text{ kg biodiésel} \times 0,01 \text{ kg NaOH/kg aceite} \times 0,4 \text{ €/kg NaOH} = 122.137 \text{ €}$

Energía eléctrica =  $20.000.000 \text{ kg biodiésel} \div 0,885 \text{ kg/L} \times 0,00074 \text{ €/L} = 16.723 \text{ €}$

Personal =  $10 \text{ trabajadores} \times 34500 \text{ €/trabajador} = 345.000 \text{ €}$ .

**Inversión total del proyecto: 5.225.904,2 €****Capital fijo (I): 4.750.822 €**

Estimación de orden de magnitud de Williams, que relaciona el capital fijo (I) con la capacidad de producción anual (Q). Se ha utilizado un coeficiente b para la economía de escala igual a 0,6.

$Q_1$  (prototipo) = 116 t de biodiésel

$Q_2$  (escala industrial) = 20.000 t de biodiésel

$I_1$  (prototipo) = 216.185 € (presupuesto de Campo Sur Investiga S.L.).

$I_2$  (escala industrial) = capital a calcular

$$I_1 = a \cdot Q_1^b$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \left[ \frac{Q_2}{Q_1} \right]^b$$

$$I_2 = I_1 \left[ \frac{Q_2}{Q_1} \right]^b$$

**Capital circulante (P<sub>c</sub>): 475.082,2 €**

Se estima que se necesitará un 10 % de las ventas anuales para asegurar el inicio y continuación de la producción, atender a pagos a corto plazo, realizar nuevas inversiones, etc.

### 9.1.9 Evaluación y análisis del proyecto

Los elementos que intervienen en el cálculo de la rentabilidad son los que siguen a continuación:

- Inversión: Coste de la instalación, incluido el proyecto y los trámites administrativos
- Subvenciones a la inversión: Es la cantidad de ayuda total recibida por subvenciones a fondo perdido. En este caso se considera nula a efecto de estudiar el periodo más desfavorable de recuperación de la inversión
- Costes de explotación: Conjunto de gastos que supone la gestión y explotación de la planta de biodiésel. Para este tipo de proyecto se supone del 1% del coste total de la instalación y se contemplan los siguientes gastos: Emisión de facturas, elaboración de las liquidaciones del IVA, Póliza del seguro de responsabilidad civil sobre el valor de la instalación, mantenimiento preventivo y correctivo.

#### Valor actual neto (VAN) y Tasa interna de retorno (TIR)

El valor actual neto (VAN) es un término que permite calcular el valor presente de un determinado flujo de caja futuro, es decir, actúa junto con la tasa interna de retorno (TIR) como el indicador del nivel de rentabilidad de un proyecto. Se define el VAN como la suma de los distintos flujos de caja generados por el proyecto descontados a un determinado tipo de interés.

$$\text{VAN} = FC_0 + FC_1 / (1+i)^1 + FC_2 / (1+i)^2 + \dots + FC_n / (1+i)^n$$

Si al final de la vida de la instalación, su VAN, es positivo, quiere decir que se ha recuperado la inversión.

$VAN > 0 \Rightarrow$  el proyecto genera fondos para recuperar la inversión. Si el tipo de interés baja el VAN aumentaría y el proyecto sería más rentable

El TIR o la tasa interna de retorno es el valor de la tasa de interés ( $i$ ) que hace 0 el VAN y se calcula para toda la vida de la instalación.

Es decir, para un  $VAN = 0$  el interés sería  $i =$  tasa interna de retorno (TIR) en este caso los ingresos sirven únicamente para costear las inversiones. Al aumentar el TIR hay mejores perspectivas de rentabilidad del proyecto.

Se va a calcular la rentabilidad del prototipo y de la planta industrial en euros constantes, se ha utilizado una tasa de interés del 5%, un interés de inflación del 2% y un interés de riesgo del 1%, que son los usuales en este tipo de proyectos, y no se ha contado la tasa de inflación. Se supone que la vida útil es de 10 años.

### 9.1.10 Rentabilidad del prototipo

En la Tabla RD33 se muestra el estudio de rentabilidad de prototipo para las tasas de interés antes citadas y para una vida útil de 10 años. Como se puede observar el VAN sale muy negativo lo que nos indicaría que este estudio nivel de prototipo no sería rentable económicamente.

Tabla RD 33: Estudio de la rentabilidad del prototipo.

$i=8\%$	$i_c=5\%$	$i_{inf}=2\%$	$i_R=1\%$	PROTOTIPO							
Años	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$P_o$	216185										
$P_c$	21618,5										
$P$	237803,5										
Ventas		90696,8	90696,8	90696,8	90696,8	90696,8	90696,8	90696,8	90696,8	90696,8	90696,8
Costes		260623	260623	260623	260623	260623	260623	260623	260623	260623	260623
Amortización		21619	21619	21619	21619	21619	21619	21619	21619	21619	21619
Beneficio bruto		-191545	-191545	-191545	-191545	-191545	-191545	-191545	-191545	-191545	-191545
Beneficio neto		-143659	-143659	-143659	-143659	-143659	-143659	-143659	-143659	-143659	-143659
Flujo de caja	-237803,5	-122040	-122040	-122040	-122040	-122040	-122040	-122040	-122040	-122040	-122040
TIR	<0										
VAN	-1.056.702,0 €										

### 9.1.11 Rentabilidad de la planta industrial

Tabla RD34: Estudio de la rentabilidad de la planta industrial.

$i=8\%$	$i_c=5\%$	$i_{inf}=2\%$	$i_R=1\%$	<b>INDUSTRIA</b>							
Años	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$P_o$	4750822										
$P_c$	475082,2										
$P$	5225904,2										
Ventas		15641243	15641243	15641243	15641243	15641243	15641243	15641243	15641243	15641243	15641243
Costes		9590425	9590425	9590425	9590425	9590425	9590425	9590425	9590425	9590425	9590425
Amortización		475082	475082	475082	475082	475082	475082	475082	475082	475082	475082
Beneficio bruto		5575736	5575736	5575736	5575736	5575736	5575736	5575736	5575736	5575736	5575736
Beneficio neto		4181802	4181802	4181802	4181802	4181802	4181802	4181802	4181802	4181802	4181802
Flujo de caja	-5225904,2	4656884	4656884	4656884	4656884	4656884	4656884	4656884	4656884	4656884	4656884
TIR		89%									
VAN		26.022.167 €									

Como se puede observar en la Tabla RD34, y para los mismos tipos de interés del prototipo y con el mismo periodo de vida útil, el VAN sale muy positivo lo que indicaría que el proyecto es rentable económicamente, con un TIR de un 89% muy por encima de la tasa de interés, a pesar de que el rendimiento del proceso es de un 65%.

Si atendemos al estudio económico la planta industrial para la producción de biodiésel a partir de aceites usado es viable y rentable económicamente.

## 9.2 SEGUNDO CAPÍTULO

Este segundo capítulo está enfocado a la producción de aditivos oxigenados, concretamente a las mezclas de TAG y DAG. Posteriormente se mezclan con biodiésel y diésel para formular nuevos biocombustibles, que serán probados en motores de combustión interna, para comprobar sus efectos sobre el motor y sobre el medio ambiente. Esta última parte se integrará en el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral.

### 9.2.1 Producción de aditivos oxigenado a gran escala

#### 9.2.1.1 Purificación de la glicerina cruda procedente de la producción de biodiésel con el prototipo a partir de aceite usado.

Lo primero que se hizo fue cuantificar el contenido en glicerol de la glicerina cruda obtenida en el proceso de producción de biodiésel a partir de aceites usados con el prototipo. En la Figura RD18 se muestra el cromatograma de la glicerina cruda.

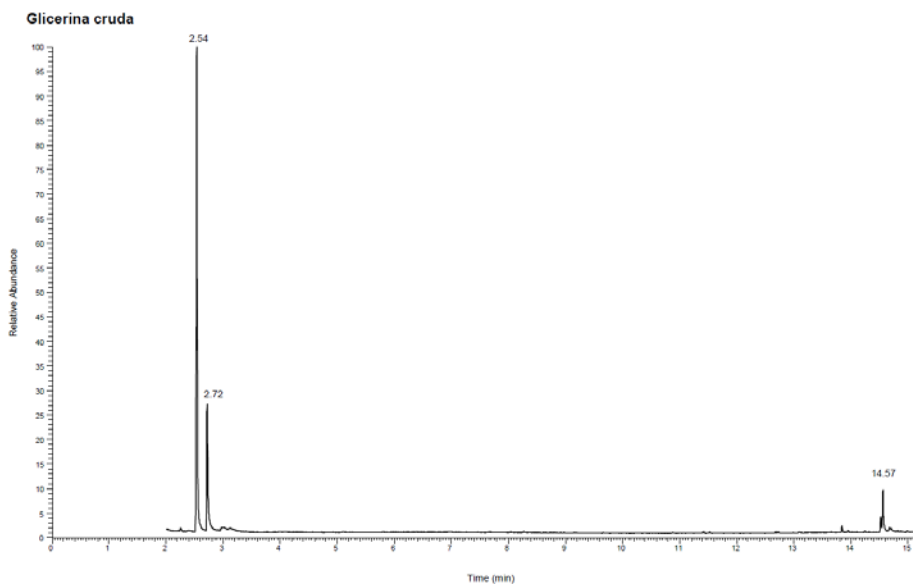


Figura RD18: Cromatograma glicerina cruda

Como se observa en la Figura RD18, se identifican bien los picos del patrón interno y la glicerina en los tiempos de retención ( $t_R$ ) esperados y unos picos no identificados a tiempos de retención superiores a 14 min.

En base a estos cromatogramas se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla RD 35, donde se indican el porcentaje de glicerol que hay en la glicerina cruda de ocho muestras analizadas.

**Tabla RD35: Porcentaje de glicerol en la glicerina cruda tras el proceso de obtención de biodiésel.**

Muestra	% Glicerol
GC-01	38,16
GC-02	37,27
GC-03	41,14
GC-04	42,18
GC-05	41,73
GC-06	49,82
GC-07	48,65
GC-08	46,30

Como se puede observar el porcentaje de glicerina de las muestras analizadas de la fracción de glicerina cruda obtenida en la planta de biodiésel tiene un valor medio de  $43,16 \pm 4,65\%$ .

El porcentaje restante de las muestras está compuesto en su gran mayoría por sales inorgánicas, y de restos de MONG (materia orgánica no glicérica) compuesta por ácidos grasos libres (AGL) procedentes del aceite de fritura de partida.

De los balances de materia en la puesta a punto del prototipo, junto a los los 800 L de biodiésel obtenido se produjeron 193 kg de glicerina cruda. Se purificó la cantidad de glicerina precisa para producir 15 L de aditivos oxigenados, necesarios para realizar las pruebas en los motores. Para ello se utilizaron 55 L de glicerina cruda.

Para purificar la glicerina, se utilizó como agente acidulante el  $H_3PO_4$ , y se estudiaron distintos pH (1; 1,5; 2; 2,5 y 4). Como agente extractante se utilizó el propanol

en distintas relaciones volumétricas propanol/glicerina (1:1, 1,5:1, 1,7:1, 2:1 y 2,5:1). Paralelamente se fueron analizando y cuantificando las muestras de glicerina purificada, obtenidas en la planta piloto, por CG/MS. Los resultados son los que se muestran en la Tabla RD36. La nomenclatura de las muestras nos indica el ácido y las condiciones de operación. Por ejemplo, la muestra P1.1:1, se hizo con ácido fosfórico a pH 1 y una relación volumétrica propanol:glicerina 1:1.

**Tabla RD36: Contenido en glicerol de la glicerina purificada.**

Muestra	Glicerol (%)
P1.1:1	78,44
P2.1:1	82,48
P4.1:1	81,4
P1.2:1	85,61
P2.2:1	97,7
P4.2:1	93,23
P1.2,5:1	83,06
P2.2,5:1	96,2
P4.2,5:1	90,18
P1,5.1,7:1	96,05
P2.1,7:1	97,7
P2,5.1,7:1	96,94
P1,5.2:1	94,11
P2.2:1	97
P2,5.2:1	97,28
P1,5.2,3:1	95,2
P2. 2,3:1	97,8
P2,5. 2,3:1	97,04

De todas las experiencias realizadas, de la que se obtiene mayor pureza es la P2.2,3:1, llevada a cabo con ácido fosfórico a pH 2 y con una relación volumétrica propanol:glicerina 2,3:1, en la que se obtiene un 97,8% de glicerol. En la Figura RD19 se muestra un cromatograma, en concreto el de la muestra P2.2,3:1, a modo de ejemplo de todos los cromatogramas obtenidos, ya que sólo se diferencian en el tamaño del área del pico de la glicerina.

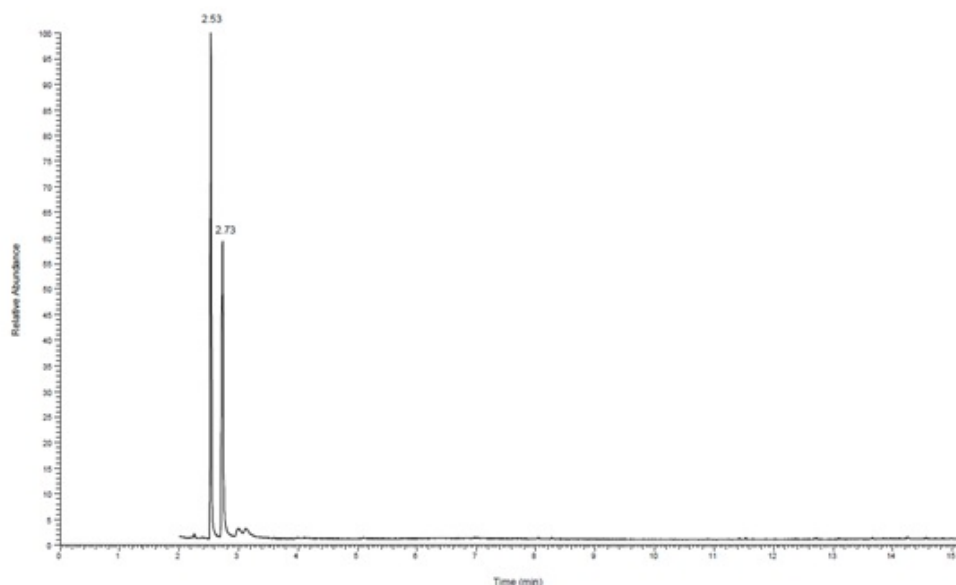


Figura RD 19 Cromatograma de la muestra P2.2,3:1.

Si comparamos el cromatograma de la Figura RD19 con el de la Figura RD18 se puede observar cómo el pico del minuto 14,57 se elimina mediante los procesos de purificación.

El balance de materia global del proceso de purificación de la glicerina cruda (en las condiciones ensayadas con ácido fosfórico a pH 2 y con una relación volumétrica propanol:glicerina 2,3:1) se muestra en la Figura RD21. En él se observa que de 55 kg de glicerina cruda tratada se obtuvieron 15 kg de glicerina purificada, 6,70 kg de sales fosfatadas y 31,08 kg de MONG. La glicerina se cuantificó por CG/MS, utilizando el método de la curva de calibración con el 1,4-butanodiol como patrón. En la Figura RD20 se muestra el cromatograma de la glicerina purificada, donde se pueden observar sólo los picos del patrón 1,4-bitanodiól y el de la glicerina. Con esta cuantificación se obtuvo una glicerina purificada con una pureza media del 97,8%. El rendimiento del proceso en glicerol fue del 27%.

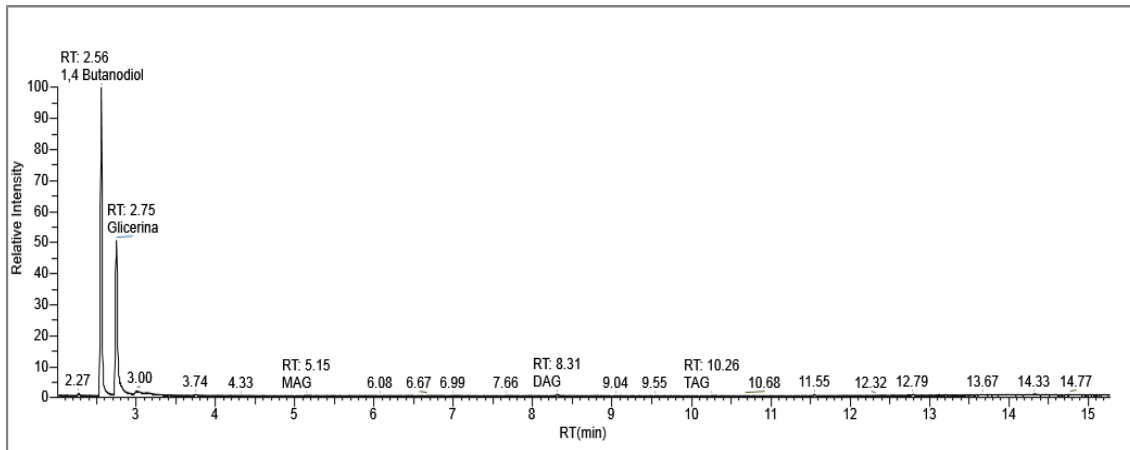


Figura RD20: Cromatograma de la glicerina cruda purificada.

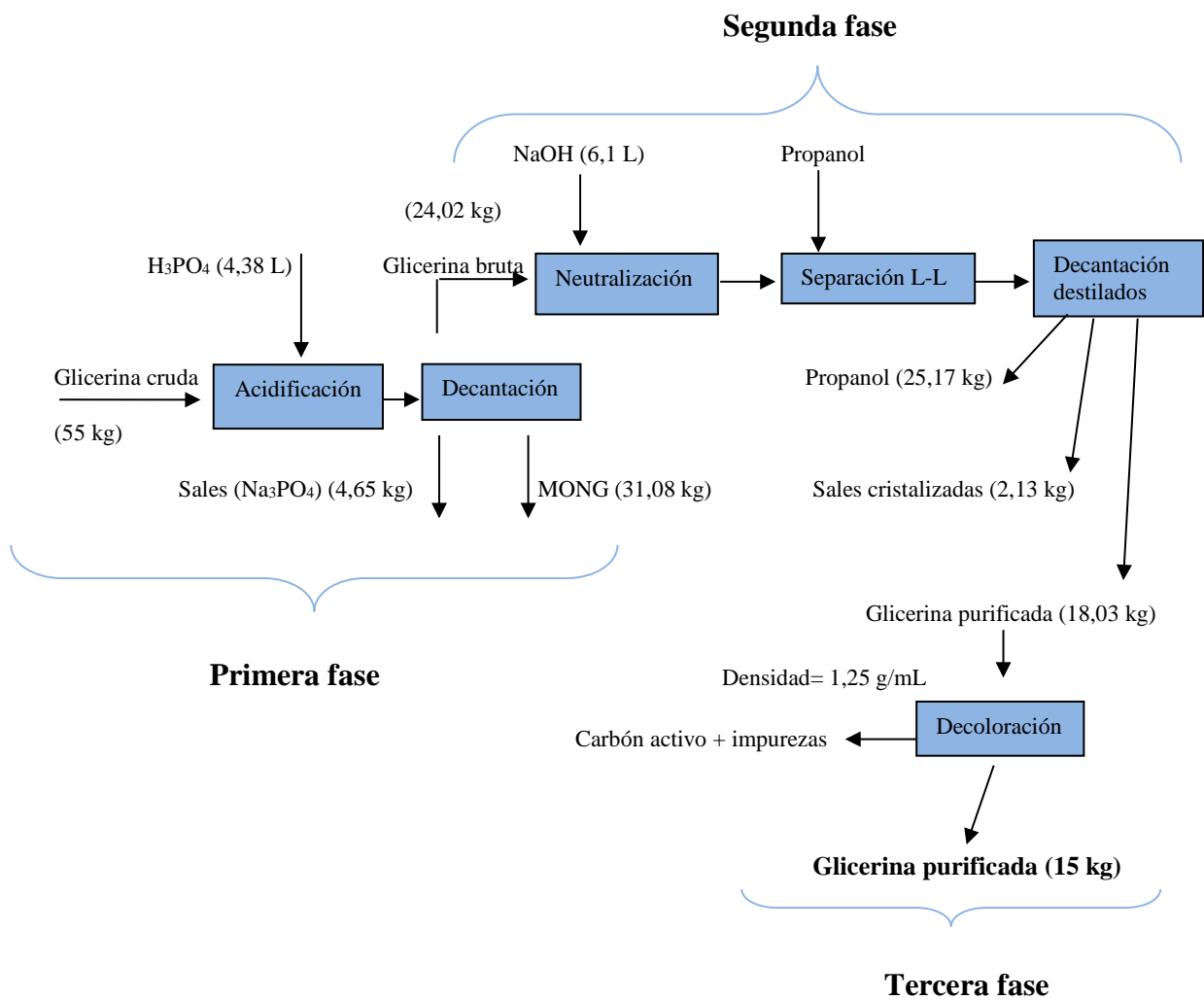


Figura RD21: Balance de materia correspondiente al proceso de la purificación de la glicerina cruda obtenida en la producción del biodiésel con el prototipo.

### 9.2.2 Estudio de las condiciones óptimas de agitación del reactor a mayor escala

En esta parte de la Tesis, se llevó a cabo la esterificación de glicerol (glicerina comercial UPS) con AA a temperatura de 100 °C, relación molar de AA/glicerol de 9:1, y un tiempo de reacción de 3 h con el catalizador Amberlita-15. Al estar en un reactor mayor que los utilizados a nivel de laboratorio, lo primero que se hizo fue optimizar la agitación. Para ello se realizaron una serie de experiencias a tres velocidades del agitador, 50, 100 y 200 rpm, con las condiciones de trabajo antes descritas. Los resultados se muestran en la Tabla RD37.

Tabla RD37: Influencia de la velocidad de agitación en el rendimiento del proceso.

Agitación (rpm)	Re	$\eta$ (%)
50	293,46	44
100	586,93	93
200	1177,39	97

En la Figura RD24 y Tabla RD38 se aprecia el aumento del rendimiento del proceso a medida que la velocidad de agitación es mayor.

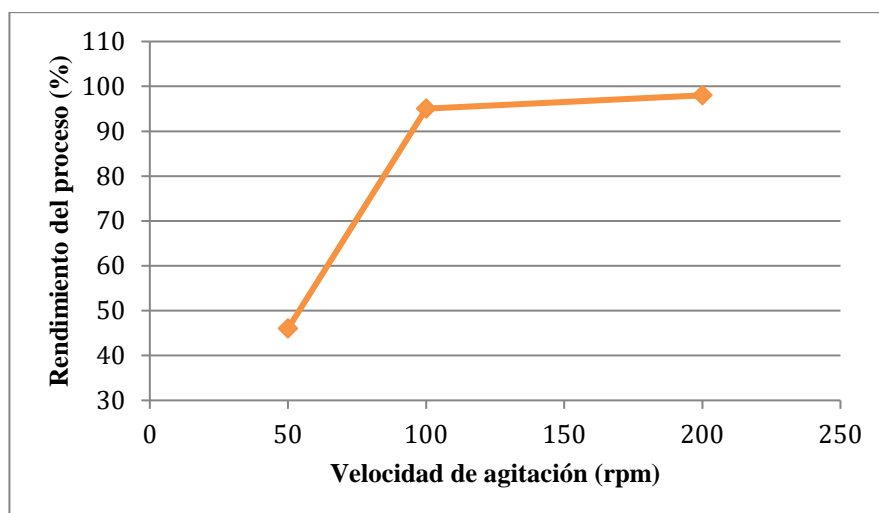


Figura RD22: Representación gráfica del rendimiento del proceso en función de la velocidad de agitación del reactor

Una vez conocida la velocidad de agitación óptima, se hicieron nuevas pruebas variando el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador. La temperatura de trabajo se fijó a 100 °C. En la Tabla RD38 se muestran las pruebas realizadas en el proceso de optimización y los porcentajes obtenidos de los productos de reacción.

Tabla RD38: Condiciones de operación y porcentajes de los productos obtenidos.

Nomenclatura	Tiempo reacción	Relación catalizador /glicerol				
	(min)	% (m/m)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	$\eta$ (%)
R-150-10	150	10	<b>11,70</b>	62,32	25,98	91
R-150-20	150	20	<b>10,23</b>	69,78	19,99	95
R-150-30	150	30	<b>10,50</b>	65,41	24,09	100
R-180-10	180	10	<b>12,50</b>	65,34	22,16	91
R-180-20	180	20	<b>6,45</b>	65,15	25,97	100
R-180-30	180	30	<b>6,27</b>	66,43	25,03	100
R-210-10	210	10	<b>12,56</b>	68,84	18,60	92
R-210-20	210	20	<b>10,45</b>	65,20	24,35	100
R-210-30	210	30	<b>10,80</b>	66,20	23,00	100

Como se ve en la Tabla RD38, al aumentar el % de catalizador, se incrementa la selectividad hacia el producto TAG, así como el % de conversión. Las mejores condiciones son porcentaje catalizador entre el 20-30%, temperatura de trabajo 100 °C, relación molar AA/glicerol 9:1 y tiempo de reacción 180 min. En la Figura RD25 se muestra el cromatograma obtenido de una de las experiencias, en concreto de la muestra R-180-30 (mejores condiciones), a modo de ejemplo, ya que en todos los cromatogramas se obtiene lo mismo en cuanto a productos de reacción y tiempo de retención, solo variando el área de los picos.



Figura RD 23: Cromatograma de la muestra R-180-30 (aditivo oxigenado producido con AA a 115 °C).

Como se observa en la Figura RD25, la conversión de la glicerina a los productos de reacción es del 100%. En el cromatograma no se aprecia ningún pico correspondiente a la glicerina. Según el cromatograma hay un pico doble en los minutos 8,37 y 8,44 correspondiente al DAG, en el min 5 correspondiente con el MAG y otro en el minuto 10,31 que corresponde al TAG.

Por tanto, la reacción con AA permite una conversión completa de la glicerina y, por otro lado, a destacar que hay muy poca concentración de monoacetín (MAG) como producto de reacción.

Con las condiciones óptimas, temperatura 100 °C, relación molar AA/glicerol 9:1, velocidad de agitación 200 rpm y tiempo de reacción 180 min, se produjeron 15 L de aditivos oxigenados necesarios para las pruebas en motores. Los resultados medios se muestran en la Tabla RD39.

Tabla RD39: Resumen concentraciones medias optimizadas.

	Glicerina %	MAG %	DAG %	TAG %	AA %
GLICERINA CRUDA	43,15	-	-	-	
GLICERINA PURIFICADA	97,70	-	-	-	
ADITIVO	0	8,03±2,89	65,97±0,71	23,50±3,49	2,5±0,27

### 9.3 TERCER CAPÍTULO

Dado que en los ensayos realizados en la bancada de motores con mezclas de diésel y biodiésel se comprobó que la adición de biodiésel mejoraba algunas propiedades de combustión, se pensó en formular nuevos biocombustibles con el biodiésel, aditivos oxigenados y diésel. Primero se hicieron mezclas de biodiésel y aditivos oxigenados, comprobándose que eran miscibles. Pero cuando se hicieron las mezclas de aditivo y diésel se comprobaron que eran inmiscibles, debido a su distinta viscosidad y polaridad del aditivo. Para que el aditivo se mezclara con el diésel había que formar microemulsiones.

Las microemulsiones son sistemas de dispersión de al menos tres componentes, ópticamente transparentes y termodinámicamente estable, constituidos por una fase polar y otra no polar (por ejemplo, agua y aceite, respectivamente), y un surfactante adecuado, que con frecuencia está en combinación con un co-surfactante como puede ser un alcohol alifático [183]. El nombre de "microemulsión" se debe a que las gotas dispersas del sistema son pequeñas, de tamaño nanométrico. Los tensioactivos facilitan la emulsificación de los dos sistemas, al reducir la tensión interfacial y aumentar la estabilización al introducir fuerzas entre las dos fases o fuerzas de solvatación entre partículas dispersas. Dichos sistemas son similares a soluciones, ya que son ópticamente isotrópicas y transparentes, se forman espontáneamente y con bajo consumo de energía cuando los componentes se mezclan en una proporción adecuada y el valor de la tensión interfacial es entorno  $10^{-3} \text{ mNm}^{-1}$  [184] [185] [186].

Se requiere de tensioactivos para formar el sistema de microemulsión. Comúnmente, un tensioactivo tiene un grupo lipofílico o hidrofóbico y un grupo hidrofílico. El valor del *Hydrophilic-Lipophilic Balance* (HLB) de un surfactante se usa comúnmente para describir el carácter polar/no polar específico del tensioactivo y la afinidad del tensioactivo para la interfaz del sistema. Un alto valor HLB de un surfactante quiere decir que su propiedad hidrofílica es alta.

De un modo general, las microemulsiones están normalmente formadas por dos líquidos inmiscibles de diferente polaridad. La presencia de ambos líquidos en

cantidades comparables puede dar lugar a microemulsiones con estructura del tipo bicontinua.

El objetivo principal de esta parte de la Tesis es la formulación de nuevos biocombustibles a partir de diésel y una mezcla de DAG y TAG para con ello lograr mejorar las propiedades de combustión en los motores, formulando microemulsiones de ambos componentes y diferentes alcoholes. Los objetivos secundarios, son:

- Estudio de la estabilidad de las microemulsiones.
- Obtención de propiedades características de los biocarburantes formulados.
- Estudio comparativo entre mezclas a distintas temperaturas.

### *9.3.1 Microemulsiones en biocombustibles*

Durante esta Tesis Doctoral se han producido aditivos oxigenados utilizando como reactivo AA, que están formados por una mezcla de MAG, DAG y TAG en el que el componente mayoritario es el DAG. También se ha utilizado TAG producido en los ensayos previos a nivel de laboratorio para comprobar la diferencia entre el TAG y la mezcla de los 3 compuestos en las microemulsiones.

Son muchos los investigadores han usado tensioactivos convencionales para producir microemulsiones de sistemas de sustancias inmiscibles y formular biocombustibles, pero la mayoría de estos tensioactivos pueden causar problemas en las emisiones del motor [163],[164]. En principio, y para resolver esta limitación, se eligió la opción de utilizar tensioactivos convencionales como: Span 80, Tween 80 y ramnolípidos [165] para crear una microemulsión entre las dos fases, pero se descartó porque el tensioactivo empleado producía emisiones contaminantes.

Diversos autores han estudiado microemulsificación a base de aceite vegetal, sin usar tensioactivos, utilizando un alcohol etoxilado como surfactante, que no solo reduce la alta viscosidad de los aceites vegetales, sino que también mejora la miscibilidad de las fases polares y oleosas. Además, los combustibles

de microemulsión a base de aceite vegetal producen menores emisiones de contaminantes en comparación con el diésel convencional y con los formados con tensioactivos. Dado que la estabilidad de los combustibles formados por microemulsiones es sensible a la temperatura, comprobaron que estos combustibles de microemulsión formulados con alcoholes etoxilados son resistentes a la temperatura, y que las microemulsiones no se desestabilizaban a bajas temperaturas. También mostraron que sus propiedades son comparables a los formulados con surfactantes no iónicos [166].

Las microemulsiones preparadas de esta manera se llaman microemulsiones sin surfactante (o sin detergente), o ultraflexible microemulsión, que es otro sinónimo de este tipo de microemulsión. En nuestro caso se han utilizado para producir nuevos biocombustibles este tipo de microemulsión, microemulsión sin tensioactivo, utilizando alcoholes (butanol, pentanol, heptanol y octanol) como co-tensioactivos y aditivos oxigenados (MAG, TAG y DAG+TAG). Una de las razones principales para utilizar el método de microemulsión es debido a la nula miscibilidad entre el MAG, TAG o el DAG+TAG en el diésel.

### *9.3.2 TAG, diésel y alcohol*

En este caso las estructuras estarán constituidas por los siguientes componentes: El triacetín glicerol, el alcohol (como co-tensioactivo) y el diésel como parte apolar.

El tamaño del cristal en las microemulsiones tiene una alta influencia en muchas de las propiedades de las mismas, tales como la estabilidad física, el color, la textura, reología, etc. El tamaño será función de la composición de la microemulsión.

La determinación del tamaño del cristal normalmente se realiza mediante la técnica de dispersión de la luz (difracción láser) y mediante técnicas de microscopía electrónica. Lo que se muestra normalmente es una distribución de tamaños, dado que los cristales por norma general no son uniformes. El grado

de heterogeneidad del tamaño de una dispersión se denomina polidispersidad, magnitud que es proporcional a la desviación estándar de la distribución del tamaño de gotas.

Podemos definir como microemulsión estable a aquella que no presenta cambios químicos o de composición en el sistema. Normalmente la desestabilización de la misma se produce por acción de la luz solar y a diferentes procesos de oxidación. Para evitarla se emplean aditivos o se colocan en recipientes opacos. Los mecanismos de desestabilización más importantes son el cremado, floculación, coalescencia, sedimentación, maduración de Ostwald y la inversión de fase [152].

En este sistema de tres fases la fase continua es el diésel, la fase dispersa el triacetín glicerol mientras que un alcohol de cadena corta actúa como co-tensioactivo.

### *9.3.3 Diagrama de fases triangulares*

Alcoholes tales como n-butanol, n-pentanol, n-heptanol y n-octanol se seleccionaron para actuar como co-tensioactivo, por ser alcoholes de cadena corta y que ya han sido estudiados por otros autores como aditivos para los biocombustibles [167]. Para obtener las mezclas estables de los tres componentes se realizaron diagramas triangulares, en los que se obtendrán todas las formulaciones estables. El conocimiento de la región donde existe una única fase es esencial para los estudios de formulación de microemulsiones. La zona de microemulsión monofásica se obtuvo por el método de valoración a 25 °C [168], en donde a una mezcla de dos componentes (diésel/TAG) en diferentes proporciones se le añadió el tercer componente (n-butanol, n-pentanol, n-heptanol o n-octanol) utilizando un vórtex para su mezclado. Los alcoholes probablemente se sitúen en la fase polar del TAG, distribuyéndose en la interfaz TAG-diésel actuando como cosurfactantes, permitiendo mayor penetración del TAG en el diésel formando la microemulsión.

Los resultados se muestran en la Tabla RD40 y Figura RD35. De los resultados obtenidos se puede observar que la longitud de la cadena de estos cosurfactantes parece tener un efecto positivo: a mayor longitud de la cadena resultó un aumento de la capacidad de solubilización del TAG en el diésel. También se observa que un aumento de la concentración de alcoholes produce un aumento de la solubilidad.

Tabla RD40: Mezclas miscibles estables en el tiempo. B (butanol), P (pentanol), H (heptanol) y O (octanol).

Muestras	DIÉSEL (10%)	Alcohol (10%)	TAG (10%)
B1	5	31	64
B2	10	38	52
B3	20	40	40
B4	30	40	30
B5	40	36	24
B6	50	32	18
B7	60	27	13
B8	70	21	9
B9	80	15	5
B10	90	7	3
P1	5	33	62
P2	10	33	57
P3	20	38	42
P4	30	38	32
P5	40	37	23
P6	50	33	17
P7	60	27	13
P8	70	21	9
P9	80	15	5
P10	90	9	1
H1	5	25	70
H2	10	35	55
H3	20	40	4
H4	30	42	28
H5	40	41	19
H6	50	36	14
H7	60	30	10
H8	70	22	8
H9	80	15	5
H10	90	8	2
O1	5	27	68
O2	10	45	45
O3	20	60	20

O4	30	55	15
O5	40	47	13
O6	50	39	11
O7	60	31	9
O8	70	23	7
O9	80	15	5
O10	90	8	2

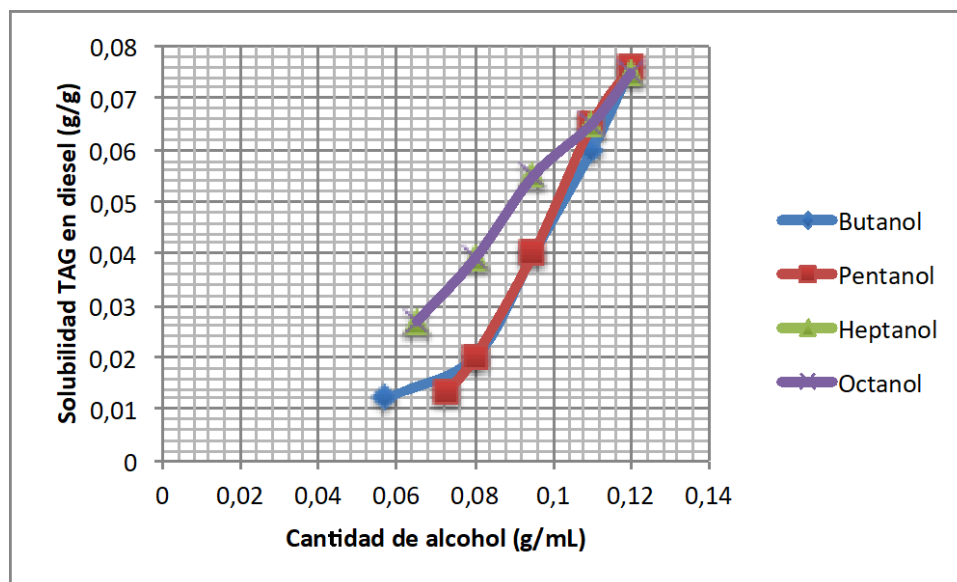


Figura RD35: Solubilidad de TAG en diésel en función del tipo de alcohol.

En la Figura RD36, se representan los diagramas triangulares, donde se muestran las cantidades máximas de disolución de TAG en diésel en la que existen mezclas homogéneas monofásicas, que son estables macroscópicamente en el tiempo. La zona por encima de la curva binodal representa el lugar en la que las tres fases se muestran transparentes (una sola fase), es decir, las cantidades de cada componente para las que se forman mezclas estables. Esta curva binodal se formó a partir de las composiciones donde las muestras se enturbiaban, por debajo de la curva las muestras presentaban enturbiamiento. Se puede observar que cuando se utiliza el octanol como co-tensioactivo se consiguen mezclas con las mayores proporciones de triacetín, pero menor zona monofásica.

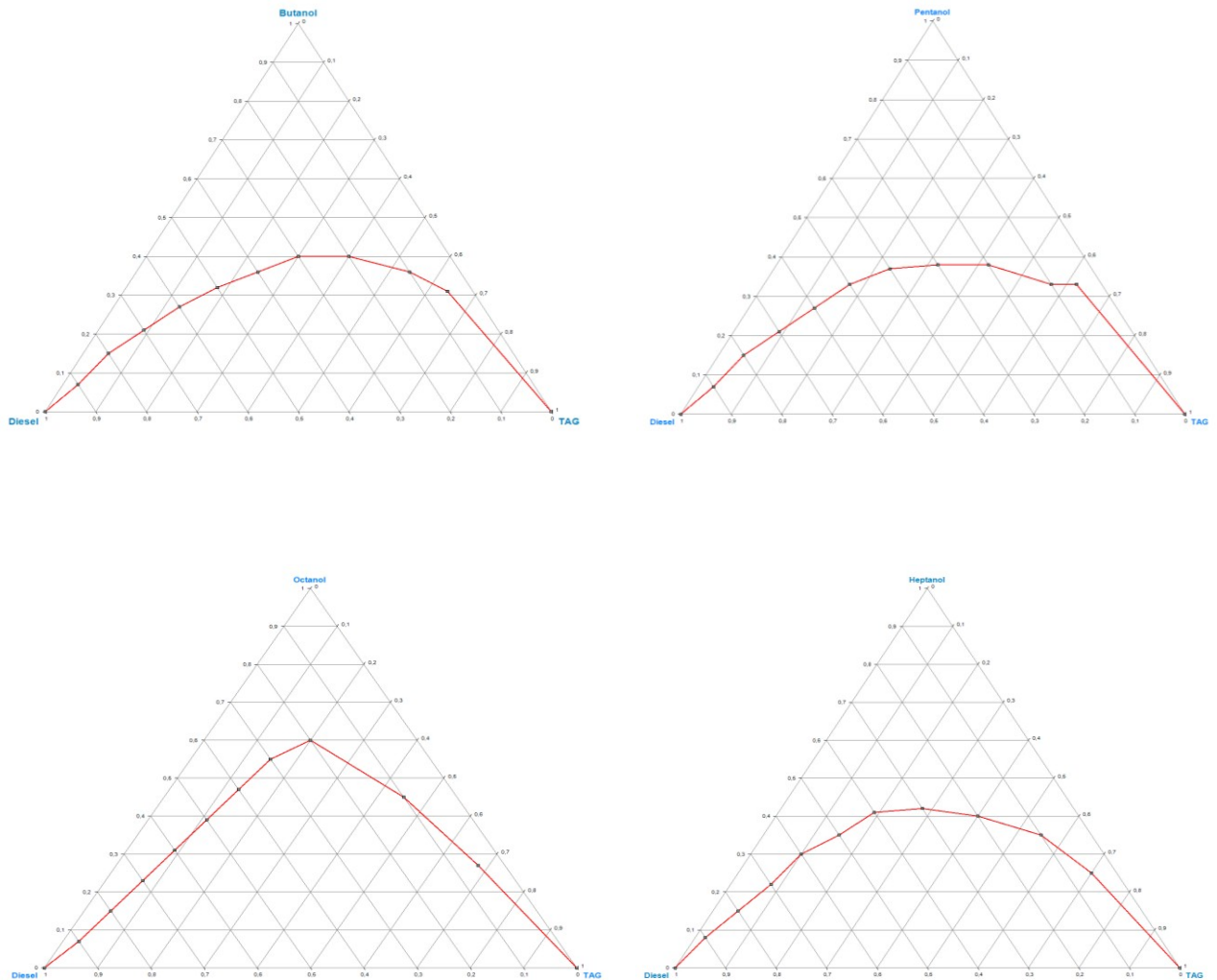


Figura RD36: Diagramas triangulares. Curva binodal.

Considerando una fracción de masa igual para TAG/diésel, el orden de la eficiencia para formar una amplia región monofásica disminuye de la siguiente manera 1-octanol > 1-heptanol > pentanol > butanol. Órdenes similares fueron obtenidos por otros autores utilizando sistema aceite vegetal/etanol [167].

Las distribuciones de tamaño de gota pueden influir significativamente en la estabilidad y la viscosidad cinemática de la microemulsión. Esta técnica es de uso limitado para la medir microemulsiones de fases inversas en un medio polar, debido a la baja diferencia de índice de refracción y pequeño tamaño de las micelas inversas. Sin embargo, la técnica es beneficiosa para la detección de microemulsiones reversas, como es nuestro caso, y nos da una información aproximada del tamaño de la microemulsión. Se determinó la distribución del tamaño medio de gota de la fase dispersa en muestras

y el potencial zeta usando luz dinámica a temperatura ambiente (25 °C). Las cubetas de cuarzo utilizadas se lavaron rigurosamente con el alcohol que correspondía a la prueba y se enjuagaron usando la muestra a medir antes de cada experimento.

Antes de realizar la medida de la distribución del tamaño de la microemulsión se midieron la viscosidad, densidad y el índice de refracción de las mezclas a 25 °C, necesarios para calcular el tamaño de partícula.

En la Tabla RD41 se muestran sus resultados. Las muestras se encuentran clasificadas según el alcohol empleado a la hora de preparar las microemulsiones: las que empiezan con B utilizan butanol, las que llevan P pentanol, H heptanol y O octanol, el resto de los compuestos es TAG y diésel. Se puede observar como al incrementar la cantidad de TAG (de abajo hacia arriba), se incrementan tanto la densidad como la viscosidad y disminuye el índice de refracción.

**Tabla RD41: Valores de la viscosidad dinámica, densidad e índice de refracción de las muestras.**

MUESTRA	$\mu$ (mPa s)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de refracción	MUESTRA	$\mu$ (mPa s)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de refracción
B1	6,33	1,03	1,418	P1	6,57	1,03	1,426
B2	5,71	0,99	1,421	P2	6,35	1,01	1,427
B3	5,16	0,95	1,422	P3	5,68	0,96	1,428
B4	4,72	0,92	1,426	P4	5,25	0,93	1,432
B5	4,52	0,9	1,427	P5	4,86	0,9	1,436
B6	4,32	0,88	1,429	P6	4,61	0,88	1,441
B7	4,17	0,87	1,435	P7	4,46	0,87	1,445
B8	4,09	0,86	1,449	P8	4,31	0,86	1,452
B9	4	0,84	1,454	P9	4,16	0,85	1,461
B10	4,03	0,84	1,461	P10	4,1	0,84	1,464
H1	7,5	1,06	1,429	O1	7,85	1,05	1,43
H2	7,03	1,01	1,431	O2	7,44	0,97	1,432
H3	6,46	0,96	1,433	O3	6,84	0,89	1,436
H4	5,98	0,92	1,438	O4	6,46	0,88	1,44
H5	5,57	0,89	1,44	O5	6,11	0,87	1,443
H6	5,26	0,87	1,445	O6	5,76	0,86	1,447
H7	4,98	0,86	1,45	O7	5,41	0,86	1,451
H8	4,75	0,86	1,453	O8	5,06	0,85	1,455
H9	4,49	0,85	1,458	O9	4,71	0,85	1,459
H10	4,23	0,84	1,461	O10	4,35	0,84	1,461

El diámetro hidrodinámico de los nanocristales se determinó mediante dispersión dinámica de luz utilizando el equipo Zetasizer NanoZS. Los resultados son el promedio  $z$ , que es el diámetro medio ponderado por la intensidad de la población en masa, y el índice de polidispersidad (PDI), que es una medida del ancho de la distribución de tamaños [169].

Se realizaron 25 tipos de microemulsiones, y se hizo el análisis de cada una de ellas por triplicado. Tan sólo representamos aquellas microemulsiones donde la fase dispersa es el TAG y la continua es el diésel. En las Tabla RD42 y RD43 se muestran las medias del diámetro de las partículas para cada microemulsión, así como el índice de polidispersión, diámetro medio del volumen (VM) y diámetro medio del número de partículas (NM). También se muestra la velocidad de conteo, los porcentajes de cada componente y el tiempo en que se hace la medida, es decir, de cada muestra se hicieron mediciones a los 5, 10 y 20 minutos. También se comparan las mismas muestras preapradas a 25°C. Los rangos de tamaño de partícula obtenidos se encuentran entre 0,005 y 380,5 nm. Los índices de polidispersidad (PDI) varían desde 0,13 a 1,00. Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de medida, aumenta el tamaño de partículas y esto ocurre en todas las experiencias. Esto puede ser debido a que al estar la muestra más tiempo expuesta a la luz dispersa del equipo, los cristales se agrupan desestabilizando la microemulsión. A mayor tamaño de partícula más inestable es el sistema. También se pudo observar que hay sistema con varios tamaños de partículas, principalmente cuando el alcohol que se utiliza es el butanol o el pentanol. Esto coincide con estudios realizados por otros autores utilizando trioleína y como alcoholes butanol, octanol y decanol [170]. También se puede observar que el tamaño de partícula disminuye cuando aumento la cadena del alcohol, indicándonos que las microemulsiones son más estables con alcoholes de cadena más larga.

Tabla RD 42 Valores medios de tamaño de partículas e índice de polidispersidad

Muestra	Z-Ave (d.nm)	PdI	NM (d.nm)	VM (d.nm)	Tasade recuento derivada (kcps)	TAG (%)	Butanol (%)	Tiempo (min)
B10	17,44	0,663	0,6826	0,7455	706,5	3	7	5
B10	133,3	0,374	0,6811	0,7503	732,8	3	7	10
B10	208,8	0,598	0,6732	0,7423	709,4	3	7	20
B10 25	216,1	0,889	0,7001	0,819	959,6	3	7	5
B10 25	308,5	0,75	0,6867	0,7603	815,7	3	7	10
B10 25	380,5	0,713	0,7009	0,7607	838,7	3	7	20
P10	40,22	0,627	0,6555	0,6848	649,3	1	9	5
P10	41,25	0,99	0,6419	0,6656	673,8	1	9	10
P10	70,37	0,548	0,6379	0,6751	662,4	1	9	20
P10 25	135,4	0,621	0,6369	0,7232	726,7	1	9	5
P10 25	181,7	0,636	0,6364	0,7099	778,2	1	9	10
P10 25	232,1	0,767	23,12	2402	749	1	9	20
H10	82,51	0,516	44,3	3764	642	2	8	5
H10	88,42	0,546	50,77	3988	661,6	2	8	10
H10 25	33,1	0,657	92,32	2412	583,3	2	8	5
H10 25	151	0,787	99,72	4753	623,9	2	8	10
O10	0,2668	1	0,6246	0,7627	1670,6	2	8	5
O10	0,7676	0,617	73,58	122,2	1320,1	2	8	10
O10	0,944	0,665	0,641	0,6502	1285,6	2	8	20
O10 25	58,75	0,555	44,77	1616	664,3	2	8	5
O10 25	59,28	0,547	46,28	2335	669,8	2	8	10
O10 25	59,96	0,472	44,4	1860	648,4	2	8	20
B9	3,207	0,166	0,6933	0,8544	1168,3	5	15	5
B9	22,64	0,29	0,6831	0,7793	630,4	5	15	10
B9	26,46	0,415	0,6967	0,801	667	5	15	20
B9 25	44,15	0,282	0,7004	0,8234	645,6	5	15	5
B9 25	178,5	0,428	0,682	0,833	1016,5	5	15	10
B9 25	180,45	0,368	0,69	0,845	1028,5	5	15	20
P9	0,4983	0,626	3166	4343	1455	5	15	5
P9	0,5598	0,45	3285	4388	1552,3	5	15	10
P9	0,5631	0,392	2918	4255	1579,6	5	15	20
P9 25	2,312	0,466	0,6797	0,7452	632,5	5	15	5
P9 25	37,44	0,336	0,6723	0,7375	603,7	5	15	10
P9 25	117,8	0,738	0,6517	0,8042	664,4	5	15	20

## Resultados y discusión

O9	0,795	1	12,7	14	2326,1	5	15	5
O9	1,827	1	1,472	1,551	13080,8	5	15	10
O9	7,507	1	3,14	3,333	12503,9	5	15	20
O9 25	50,57	0,415	0,6246	0,747	633,9	5	15	5
O9 25	59,94	0,473	52,15	3189	634,6	5	15	10
O9 25	67,17	0,658	51,69	3218	640,6	5	15	20
H9	45,63	0,576	0,6377	0,6668	838	5	15	5
H9	42,25	0,667	0,6351	0,664	861,1	5	15	10
H9	53,6	0,657	0,6347	0,6647	867	5	15	20
H9 25	47,47	0,574	46,12	1917	624,8	5	15	5
H9 25	87,8	0,658	56,75	3515	602,9	5	15	10
H9 25	106,3	0,599	52,98	3871	683,7	5	15	20
B8	21,83	0,231	2,074	2,979	910,3	9	21	5
B8	66,54	0,22	1,889	2,691	926,9	9	21	10
B8	139,2	0,533	1,793	2,366	958,3	9	21	20
P8	0,0291	0,76	0	0	1051,9	9	21	5
P8	0,03491	0,725	0	0	962,8	9	21	10
P8	0,1039	0,661	0	0	1040,8	9	21	20
P8 25	58,52	0,759	0,6708	0,8574	676	9	21	5
P8 25	69,63	0,319	0,6742	0,8469	696,1	9	21	10
P8 25	148,6	0,588	0,6675	0,8674	717,9	9	21	20
H8	0,0166	1	0	0	917,2	8	22	5
H8	0,2509	0,807	0	0	957,7	8	22	10
H8	0,3048	0,913	3863	4618	863,4	8	22	20
H8 25	70,3	0,51	0,53	0,709	563,1	8	22	5
H8 25	76,89	0,612	0,6392	0,7183	562,3	8	22	10
H8 25	81,8	0,519	0,6341	0,7249	556,1	8	22	20
O8	0,06049	0,602	0	0	965,9	7	23	5
O8	0,07365	0,577	0	0	949,1	7	23	10
O8	0,08761	0,835	0	0	1016	7	23	20
O8 25	36,66	0,694	35,26	2502	673	7	23	5
O8 25	45,09	0,464	33,47	1542	656,9	7	23	10
O8 25	52,44	0,425	39,43	3096	644,2	7	23	20
B7	2,869	0,182	0,6816	1,05	710,5	13	27	5
B7	3,468	0,179	0,6847	1,1	733,2	13	27	10
B7	4,345	0,151	1,501	1,986	736,2	13	27	20
B7 25	36,84	0,24	1,465	1,989	754,7	13	27	5
B7 25	127,9	0,391	1,403	1,7	788	13	27	10
B7 25	453,1	1	0,6693	0,9109	803,6	13	27	20
P7	0,00472	0,358	0	0	1037,3	13	27	5
P7	0,00472	0,294	0	0	1045,8	13	27	10
P7	0,02974	0,291	0	0	1033,2	13	27	20
P7 25	11,85	0,275	0,6851	0,8476	606,5	13	27	5
P7 25	19,31	0,234	0,6767	0,8654	606,7	13	27	10

<b>P7 25</b>	22,67	0,268	0,6769	0,8803	627,3	13	27	20
<b>H7</b>	0,1851	0,825	0	0	933,6	10	30	5
<b>H7</b>	0,2672	0,681	0	0	986,9	10	30	10
<b>H7</b>	0,404	0,939	4510	4928	1045,7	10	30	20
<b>H7 25</b>	69,51	0,706	0,6442	0,7597	811,2	10	30	5
<b>H7 25</b>	85,88	0,545	0,6358	0,7284	645,1	10	30	10
<b>H7 25</b>	123,7	0,775	0,6399	0,7951	742,4	10	30	20
<b>O7</b>	0,07232	1	0	0	956,8	9	31	5
<b>O7</b>	0,07767	0,583	0	0	965,8	9	31	10
<b>O7</b>	0,1271	0,858	4697	5026	1000,7	9	31	20
<b>O7 25</b>	87,84	0,72	125,4	4046	671,4	9	31	5
<b>O7 25</b>	180,3	1	127,2	4842	691,4	9	31	10
<b>O7 25</b>	186,4	0,791	103,7	4266	902,1	9	31	20
<b>B6</b>	7,359	0,259	5,13	7,313	1673,6	18	32	5
<b>B6</b>	7,482	0,221	5,33	6,733	1732,6	18	32	10
<b>B6</b>	7,529	0,218	5,024	6,482	1730	18	32	20
<b>P6</b>	0,005025	0,322	0	0	859,6	17	33	5
<b>P6</b>	0,04417	0,269	0	0	795,2	17	33	10
<b>P6</b>	0,06014	0,283	0	0	855,2	17	33	20
<b>H6</b>	0,1091	0,688	0	0	775,8	14	36	5
<b>H6</b>	0,1252	0,637	0	0	754,2	14	36	10
<b>H6</b>	0,1418	0,571	0	0	753,2	14	36	20
<b>H6 25</b>	26,85	0,368	0,6409	0,6587	434,5	14	36	5
<b>H6 25</b>	35,35	0,324	0,6403	0,6634	449,6	14	36	10
<b>H6 25</b>	51,66	0,535	0,6296	0,6746	476,4	14	36	20
<b>O6</b>	0,07495	0,597	4214	4781	1196,6	11	39	5
<b>O6</b>	0,1424	1	3612	4513	1459,3	11	39	10
<b>O6</b>	0,2134	0,703	3944	4657	1603,2	11	39	20
<b>O6 25</b>	9,491	0,325	0,653	0,6701	456,5	11	39	5
<b>O6 25</b>	16,9	0,452	0,6537	0,6805	472,9	11	39	10
<b>O6 25</b>	34,72	0,377	0,6462	0,6803	453,5	11	39	20
<b>B5</b>	5,312	0,282	3,082	4,338	882,6	24	36	5
<b>B5</b>	10,59	0,145	3,167	4,708	889,8	24	36	10
<b>B5</b>	130,6	0,396	2,663	3,132	879,3	24	36	20
<b>B5 25</b>	20,95	0,182	0,6757	0,9357	700,2	24	36	5
<b>B5 25</b>	28,75	0,161	2,12	3,102	695,4	24	36	10
<b>B5 25</b>	159,7	0,479	0,6623	0,9157	727,8	24	36	20
<b>P5</b>	0,08054	0,657	5097	5255	1157,7	23	37	5
<b>P5</b>	0,09327	0,624	5136	5279	1155,9	23	37	10
<b>P5</b>	0,1267	0,541	0	0	1226,3	23	37	20
<b>P5 25</b>	25,22	0,289	2,314	2,815	668,5	23	37	5
<b>P5 25</b>	69,63	0,393	2,362	3,403	720,7	23	37	10

## Resultados y discusión

<b>P5 25</b>	1992	1	2,284	2,397	832,2	23	38	20
<b>H5</b>	0,3612	0,823	4450	4896	955	19	41	5
<b>H5</b>	0,3939	0,811	4037	4699	902,3	19	41	10
<b>H5</b>	0,4143	0,949	3622	4516	903,1	19	41	20
<b>H5 25</b>	13,78	0,147	10,6	12,61	2409,2	19	41	5
<b>H5 25</b>	14,12	0,13	11,23	13,1	2539	19	41	10
<b>H5 25</b>	14,24	0,15	10,67	12,82	2570,4	19	41	20
<b>O5</b>	0,04211	0,447	0,6418	0,6505	446,3	13	47	5
<b>O5</b>	0,04606	0,388	0,6337	0,6381	469	13	47	10
<b>O5</b>	0,06265	0,511	0,6246	0,6246	484,9	13	47	20
<b>O5 25</b>	285,5	1	287,5	4072	677,6	13	47	5
<b>O5 25</b>	340,2	1	236,9	2709	672,8	13	47	10
<b>O5 25</b>	408,2	1	262,4	3366	802,6	13	47	20

Si tomamos como criterio las microemulsiones con un Pdl menor a 0,4, dado que por encima de este valor existirán partículas de tamaños diversos y el equipo mostrará picos en aquellos valores en los que se encuentre la mayoría, esto podría incrementar el error que pueda tener el equipo al dar la medida. Los resultados de las microemulsiones para las que hayamos obtenido una buena polidispersión se muestran en la Tabla RD43.

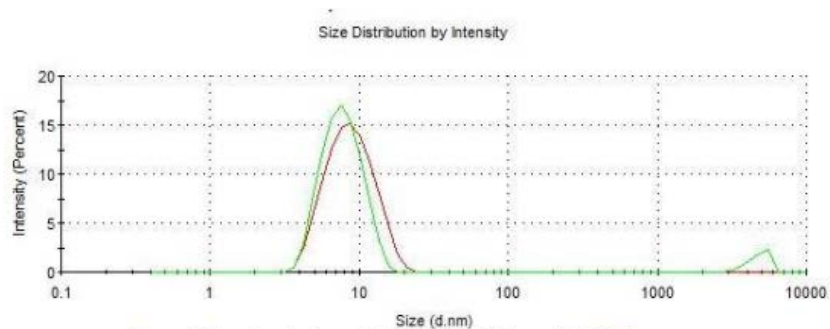
**Tabla RD 43 Muestras con un índice de polidispersidad inferior a 0,4**

<b>Muestra</b>	<b>Z-Ave (d.nm)</b>	<b>Pdl</b>	<b>NM (d.nm)</b>	<b>VM (d.nm)</b>	<b>Tasa de recuento derivada (kcps)</b>	<b>TAG (%)</b>	<b>Butanol (%)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>B9</b>	3,207	0,166	0,6933	0,8544	1168,3	5	15	5
<b>B9 25</b>	44,15	0,282	0,7004	0,8234	645,6	5	15	5
<b>B8</b>	21,83	0,231	2,074	2,979	910,3	9	21	5
<b>B7</b>	2,869	0,182	0,6816	1,05	710,5	13	27	5
<b>B7 25</b>	36,84	0,24	1,465	1,989	754,7	13	27	5
<b>P7</b>	0,00472	0,358	0	0	1037,3	13	27	5
<b>P7 25</b>	11,85	0,275	0,6851	0,8476	606,5	13	27	5
<b>B6</b>	7,359	0,259	5,13	7,313	1673,6	18	32	5
<b>P6</b>	0,005025	0,322	0	0	859,6	17	33	5
<b>B5</b>	5,312	0,282	3,082	4,338	882,6	24	36	5
<b>B5 25</b>	20,95	0,182	0,6757	0,9357	700,2	24	36	5

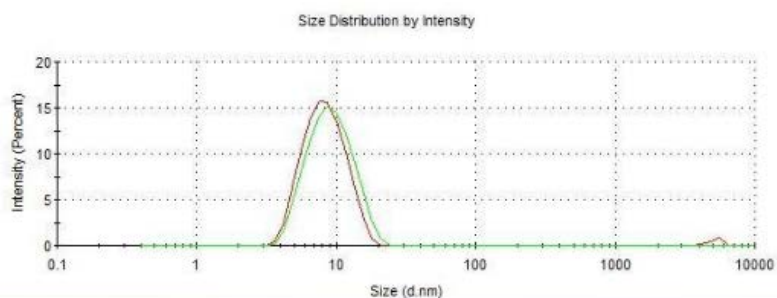
<b>H5</b>	0,3612	0,823	4450	4896	955	19	41	5
<b>H5 25</b>	13,78	0,147	10,6	12,61	2409,2	19	41	5

Las microemulsiones B9, B8, B7, P7, B6, P6, B5 y H5, todas ellas preparadas a 25 °C, son las que presentan una baja polidispersión, lo cual es indicativo de su estabilidad. De hecho, fueron las más estables, estudiándose su estabilidad mediante dos métodos: por centrifugación y por almacenamiento a largo plazo. En la prueba de almacenamiento a largo plazo, las muestras preparadas fueron almacenado en el laboratorio a temperatura ambiente durante siete meses (marzo de 2016–octubre 2016). Después de este período de tiempo todas las muestras se desestabilizaron excepto las B9, B8, B7, P7, B6, P6, B5 y H5, que mostraban dispersiones isotrópicas transparentes. Además, estas muestras estables se seguían centrifugando periódicamente, a 4000 rpm durante 30 min, después de siete meses de almacenamiento para comprobar su estabilidad, sin que aparecieran separación de fases.

En la B7 se presentan varios nódulos, es decir, tiene varias distribuciones de tamaño de partícula. Son menores que en el caso de la muestra B6 y con mayor intensidad. En cuanto a la mezcla H5 preparada a 25 °C podemos observar como al realizar las medidas por triplicado obtenemos un solo nódulo y todas nos ofrecen una distribución de tamaño de partícula igual, con la misma intensidad y bajo índice de polidispersión.



a)



b)

Figura RD 24: Distribución de tamaño de partículas de la mezcla B6 a) a 25 °C y b) a 40 °C.



a)



b)

Figura RD25: Microfotografía de los cristales de la muestra B6 a) a 25 °C y b) a 40 °C.

En la Figura RD25 a) se muestra microfotografía de la muestra B6 a 25 °C, se puede observar una estructura cristalina alargada con tamaño de partícula del orden al obtenido con el ZetaSizer nano ZS y con una baja polidispersidad y una alta intensidad

en el tamaño de partícula alrededor de los 10 nm, quedando demostrado que son microemulsiones. En la Figura RD25 b) se ve que a 40°C se forma un cristal más limpio y homogéneo como también indica su tamaño medido en el ZetaSizer nano ZS en la Figura RD 24 b).

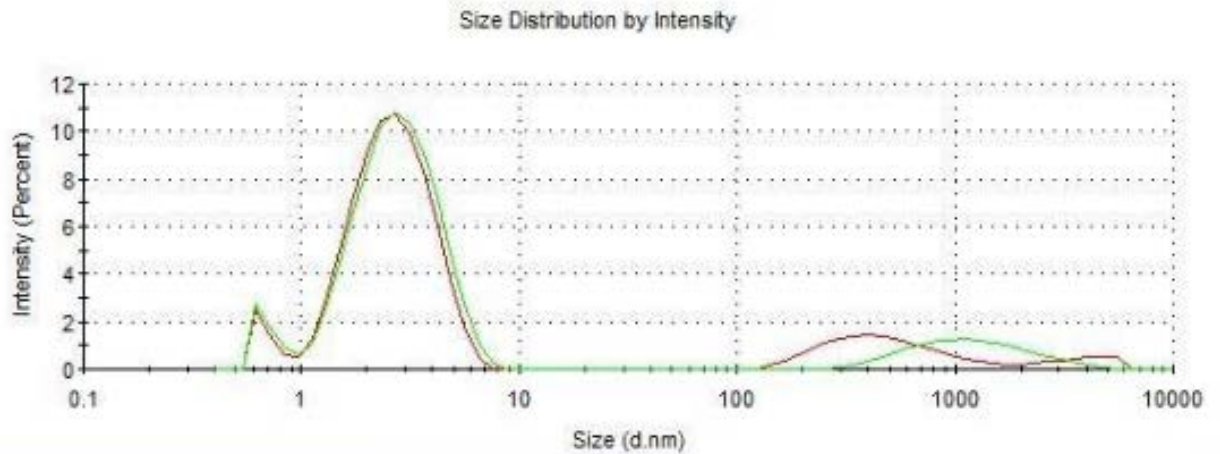


Figura RD 26 Distribución de tamaño de partícula de la mezcla B7 a 25 °C

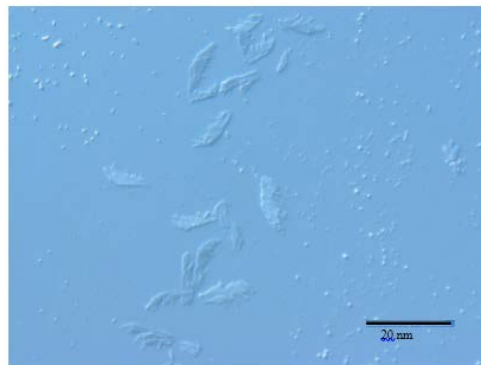
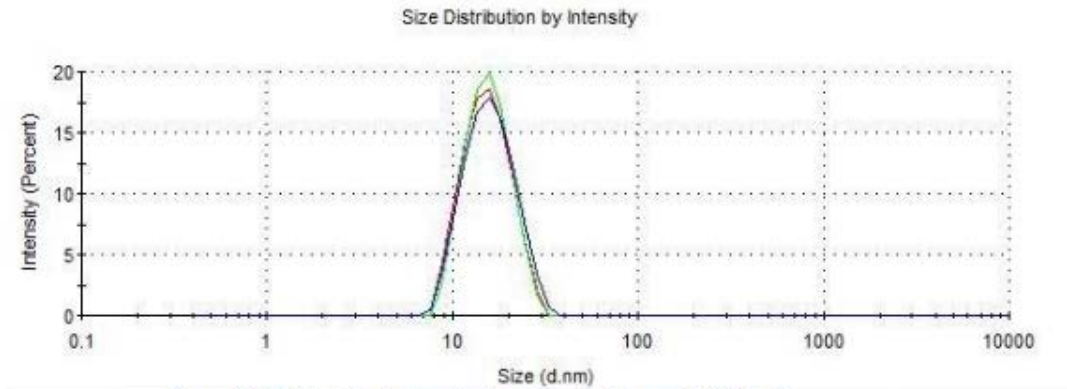


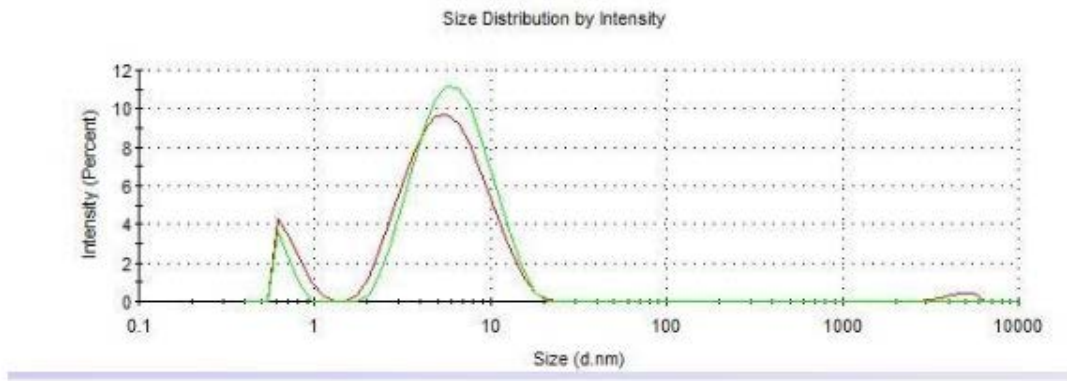
Figura RD 27 Microfotografía de los cristales de la muestra B7 a 25 °C

La imagen de la Figura RD27 corresponde a la mezcla B7 25 °C. En ella se observan cristales de diferentes tamaños, como se puede comprobar con la distribución

de tamaños obtenidas con el ZetaSizer (Figura RD26), siendo la intensidad más alta para tamaños de aproximadamente 3 nm.



a)



b)

Figura RD28: Distribución de tamaño de partícula de las mezclas a) H5 y b) P4.

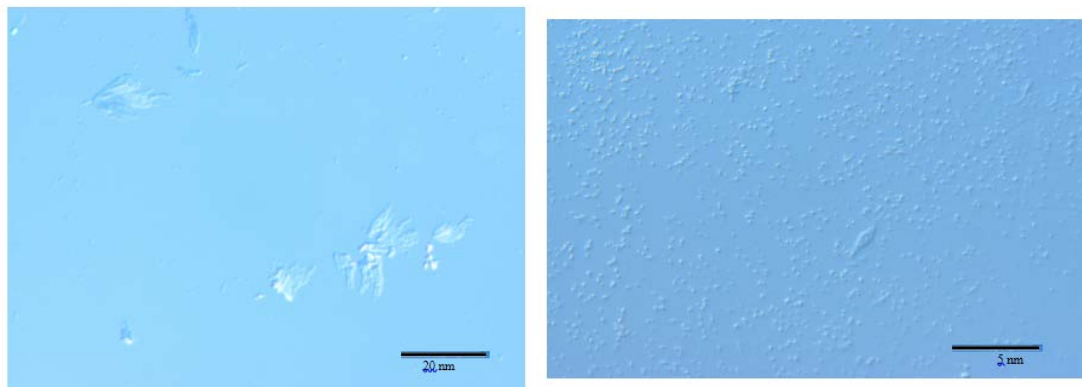


Figura RD29: Microfotografía de los cristales de las mezclas a) H5 y b) P4.

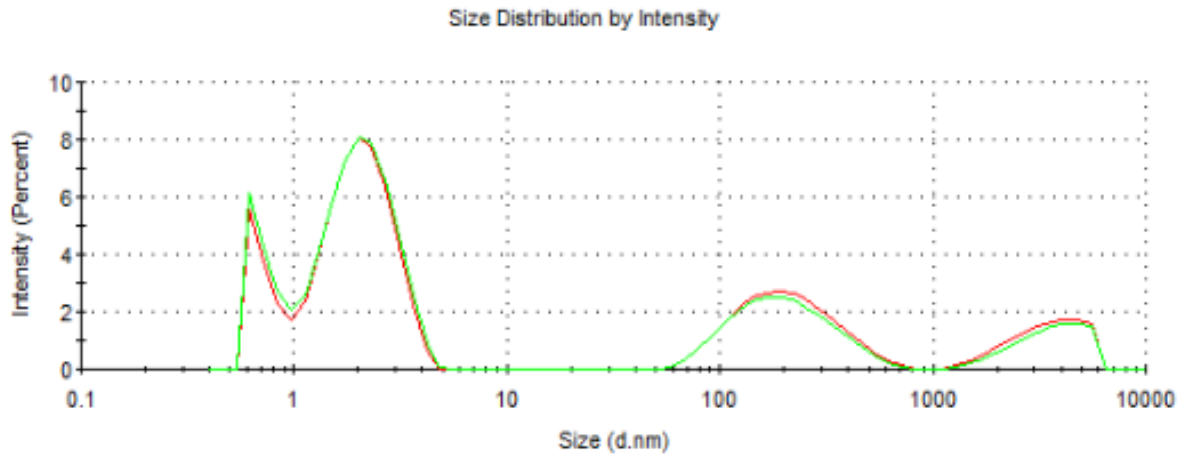


Figura RD30: Distribución de tamaño de partícula de la mezcla P7.

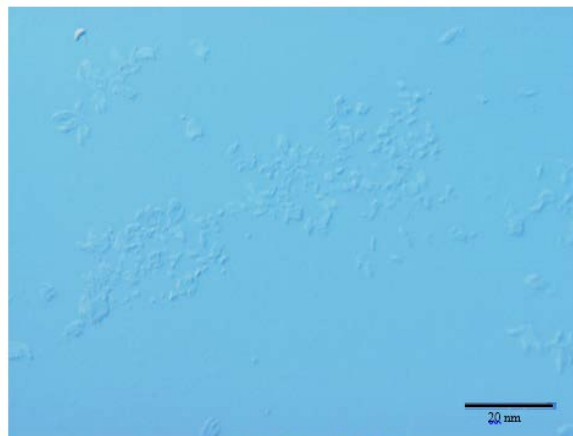


Figura RD31: Microfotografía de los cristales de la mezcla P7.

Las Figuras RD30 y RD31 muestran la distribución de tamaños de partículas con el ZetaSizer y la microfotografía, respectivamente, de la muestra P7. En ellas podemos observar partículas de pequeño tamaño y aglomeraciones de cristales, pero presenta Pdl bajo.

Para ver si influía en el tamaño de partículas la temperatura de preparación, se eligieron dos pruebas al azar, y se repitió la prueba B6 a 40 °C. Los resultados se muestran en la Tabla RD44.

Tabla RD44: Datos ZetaSizer muestras a 40 °C.

Muestra	T (°C)	Z-Ave d.nm	Pdl
B6	40	8,885	0,191
B6	40	7,529	0,218
P4	40	3,501	0,410
P4	40	2,770	0,383

Todas las mezclas que aparecen en la Tabla RD44 muestran una buena polidispersión y en un rango menor que aquellas microemulsiones a las que se le realizó un tratamiento térmico. Para mezclas como la B6 preparadas a 25 °C se observa un mayor Pdl en comparación con la misma mezcla preparada a 40 °C, aunque no hay una diferencia significativa. Presenta similares tamaños de partícula, teniendo curvas y estructuras cristalinas similares. Se puede concluir que la temperatura a la que se realiza la microemulsión no influye en las características de la misma, lo cual coincide con estudios realizados por otros autores [190].

Para la microemulsión P7 a 25 °C, tras realizarle las medidas del tamaño de partícula por duplicado, obtenemos gráficamente cuatro picos y más alta polidispersidad. Esto es representativo de baja estabilidad, por lo que, aunque en un principio macroscópicamente hablando dicha microemulsión parecía estable. Tras realizarle el análisis mediante el Zeta Sizer, descartamos la mezcla.

Se podría concluir que los alcoholes podrían distribuirse preferentemente en la fase del TAG polar hasta que las micelas se acerquen hinchadas y luego podrían distribuirse en la interfaz TAG-diésel que actúa como cosurfactantes, permitiendo mayor penetración del alcoholes en la fase polar del TAG.

Se puede observar que tanto el heptanol como el octanol son los dos alcoholes que aumentan la solubilidad del TAG en diésel, los que presentan menor tamaño de partículas y menor Pdl. Sin embargo, por razones económicas, se elige el heptanol para hacer las mezclas de biocombustibles.

Por último, se caracterizaron las mezclas estables, comparándolas con los valores

del diésel comercial, sus valores se muestran en la tabla RD45.

**Tabla RD45: Determinación del número de cetano, flash point, cool point y poder calorífico inferior.**

Muestra	Flash Point (°C)	Cloud Point (°C)	Número de cetano	PCI (MJ/kg)
P7 25°C	156 ± 1,3	-4 ± 0,4	43,3 ± 0,2	43,78 ± 1,3
H5 25°C	148 ± 1,3	-3 ± 0,3	43,3 ± 1,4	41,41 ± 0,8
B6 25°C	144 ± 0,8	-3 ± 0,2	40,4 ± 0,8	39,03 ± 0,3
B6 40°C	134 ± 0,9	-1 ± 0,1	41,1 ± 1,3	39,03 ± 0,4
Butanol	35 ± 2,2	-	17,0 ± 0,3	33,09 ± 0,5
Pentanol	49 ± 1,4	-	18,2 ± 0,1	34,65 ± 0,7
Heptanol	65 ± 0,4	-	30,0 ± 0,2	41,00 ± 0,4
Diésel	55 ± 0,7	-4 ± 0,1	52,0 ± 0,2	42,49 ± 0,6
Biodiésel	178 ± 1,8	16 ± 0,2	58,3 ± 0,8	39,70 ± 0,3
TAG	138 ± 1,8	-	53,7 ± 0,4	40,00 ± 0,7

P7 (60% diesel, 27% propanol y 13% TAG)

H5 (40% diesel, 41% Heptanol y 19% de TAG)

B6 25°C (50% diesel, 34% Butanol y 16% TAG)

B6 40°C (50% diesel, 32% Butanol y 18% TAG)

Las microemulsiones H5 y P7 son las que presentan características más cercanas al diésel, sin embargo y por características más próximas al diésel se va a utilizar el heptanol como cosurfactante en las siguientes formulaciones de los nuevos biocombustibles.

#### **9.3.4 Mezclas diésel, biodiésel, MAG, DAG+TAG y alcohol**

Debido a la toxicidad del AH, los problemas para su adquisición y su coste económico, se produjeron aditivos oxigenados a partir de la glicerina purificada con AA comercial en el reactor de 12 L de capacidad nominal. Al estar este aditivo constituido principalmente por DAG y en menor proporción TAG y MAG, hubo que hacer un nuevo estudio de estabilidad de las microemulsiones. Se hicieron formulaciones de diésel-aditivo-heptanol, biodiésel-aditivo, diésel-biodiésel-aditivo y diésel-biodiésel-aditivo-heptanol, el alcohol utilizado siempre fue el

heptanol, pues se demostró con anterioridad que era el que mejores resultados obtenía. En la Tabla RD46 se muestran los resultados obtenidos del estudio de estabilidad de las mezclas variando las cantidades de diésel, biodiésel, heptanol y aditivo. Se muestran las diferentes mezclas llevadas a cabo en un volumen total de 10 mL con las diferentes proporciones indicadas de cada sustancia.

Tabla RD46: Estudio de estabilidad

95% DIÉSEL	HEPTANOL-ADITIVO 5%		ESTABLE
9,5 mL	0,25 mL (50%)	0,25 mL(50%)	Si
9,5 mL	0,20 mL (40%)	0,30 mL(60%)	No
9,5 mL	0,15 mL (30%)	0,35 mL(70%)	No
9,5 mL	0,10 mL (20%)	0,40 mL(80%)	No
9,5 mL	0,05 mL (10%)	0,45 mL(90%)	No

90% DIÉSEL	HEPTANOL-ADITIVO 10%		ESTABLE
9 mL	0,5 mL (50%)	0,5 mL(50%)	No
9 mL	0,4 mL (40%)	0,6 mL(60%)	No
9 mL	0,3 mL (30%)	0,7 mL(70%)	No
9 mL	0,2 mL (20%)	0,8 mL(80%)	No
9 mL	0,1 mL (10%)	0,9 mL(90%)	No

85% DIÉSEL	HEPTANOL-ADITIVO 15%		ESTABLE
8,5 mL	0,75 mL (50%)	0,75 mL(50%)	No
8,5 mL	0,60 mL (40%)	0,90 mL(60%)	No
8,5 mL	0,45 mL (30%)	1,05 mL(70%)	No
8,5 mL	0,30 mL (20%)	1,20 mL(80%)	No
8,5 mL	0,15 mL (10%)	1,35 mL(90%)	No

95% BIODIÉSEL	5% ADITIVO	ESTABLE
9,5 mL	0,5 mL	Si

90% BIODIÉSEL	10% ADITIVO	ESTABLE
9,0 mL	1,0 mL	Si

85% BIODIÉSEL	15% ADITIVO	ESTABLE
8,5 mL	1,5 mL	Si

80% DIÉSEL	15% BIODIÉSEL	5% ADITIVO	ESTABLE
8 mL	1,5 mL	0,5 mL	No

75% DIÉSEL	15% BIODIÉSEL	10% ADITIVO	ESTABLE
7,5 mL	1,5 mL	1 mL	No

70% DIÉSEL	15% BIODIÉSEL	15% ADITIVO	ESTABLE
7 mL	1,5 mL	1,5 mL	No

<b>65% DIÉSEL</b>	<b>30% BIODIÉSEL</b>	<b>5% ADITIVO</b>	<b>ESTABLE</b>
6,5 mL	3 mL	0,5 mL	No
<b>60% DIÉSEL</b>	<b>30% BIODIÉSEL</b>	<b>10% ADITIVO</b>	<b>ESTABLE</b>
6 mL	3 mL	1 mL	No
<b>55% DIÉSEL</b>	<b>30% BIODIÉSEL</b>	<b>15% ADITIVO</b>	<b>ESTABLE</b>
5,5mL	3 mL	1,5 mL	No

<b>B15</b>	<b>80% DIÉSEL</b>	<b>15% BIODIÉSEL</b>	<b>2,5% ADITIVO</b>	<b>2,5% HEPTANOL</b>	<b>ESTABLE</b>
B15	8 mL	1,5 mL	0,25 mL	0,25 mL	NO
<b>B30</b>	<b>65% DIÉSEL</b>	<b>30% BIODIÉSEL</b>	<b>2,5% ADITIVO</b>	<b>2,5% HEPTANOL</b>	<b>ESTABLE</b>
B30	6,5 mL	3 mL	0,25 mL	0,25 mL	NO
<b>B100</b>	<b>0% DIÉSEL</b>	<b>95% BIODIÉSEL</b>	<b>2,5% ADITIVO</b>	<b>2,5% HEPTANOL</b>	<b>ESTABLE</b>
B100	0 mL	9,5 mL	0,25 mL	0,25 mL	NO

	<b>DIÉSEL</b>	<b>BIODIÉSEL</b>	<b>HEPTANOL</b>	<b>ADITIVO</b>	<b>ESTABLE</b>
<b>D 5%</b>	9,5 mL	-----	0,25 mL	0,25 mL	NO
<b>D 5%</b>	9,5 mL	-----	0,20 mL	0,30 mL	NO
<b>D 10%</b>	9,0 mL	-----	0,50 mL	0,50 mL	NO
<b>D 10%</b>	9,0 mL	-----	0,40 mL	0,60 mL	NO
<b>D 15%</b>	8,5 mL	-----	0,75 mL	0,75 mL	NO
<b>D 15%</b>	8,5 mL	-----	0,60 mL	0,90 mL	NO
	<b>DIÉSEL</b>	<b>BIODIÉSEL</b>	<b>HEPTANOL</b>	<b>ADITIVO</b>	<b>ESTABLE</b>
<b>BD 15 5%</b>	8,0 mL	1,5 mL	0,25 mL	0,25 mL	NO
<b>BD 15 5%</b>	8,0 mL	1,5 mL	0,20 mL	0,30 mL	NO
<b>BD 15 10%</b>	7,5 mL	1,5 mL	0,50 mL	0,50 mL	NO
<b>BD 15 10%</b>	7,5 mL	1,5 mL	0,40 mL	0,60 mL	NO
<b>BD 15 15%</b>	7,0 mL	1,5 mL	0,75 mL	0,75 mL	NO
<b>BD 15 15%</b>	7,0 mL	1,5 mL	0,60 mL	0,90 mL	NO
<b>BD 30 5%</b>	6,5 mL	3,0 mL	0,25 mL	0,25 mL	NO
<b>BD 30 5%</b>	6,5 mL	3,0 mL	0,20 mL	0,30 mL	NO
<b>BD 30 10%</b>	6,0 mL	3,0 mL	0,50 mL	0,50 mL	NO
<b>BD 30 10%</b>	6,0 mL	3,0 mL	0,40 mL	0,60 mL	NO

## Resultados y discusión

<b>BD 30</b> 15%	5,5 mL	3,0 mL	0,75 mL	0,75 mL	<b>NO</b>
<b>BD 30</b> 15%	5,5 mL	3,0 mL	0,60 mL	0,90 mL	<b>NO</b>

Se vuelven a repetir las mezclas, en este caso dejando fija la cantidad de alcohol, aditivo y variando la cantidad de diésel y biodiésel (Tabla RD47).

**Tabla RD47: Biocombustibles con cantidad constante de heptanol.**

DIESEL	BIODIÉSEL	HEPTANOL	ADITIVO	ESTABLE
1,5 mL (37,5%)	1,5 mL (37,5%)	0,5 mL (12,5%)	0,5mL (12,5%)	<b>SI</b>
1,7 mL (27,4%)	1,5 mL (24,2%)	1,5 mL (24,2%)	1,5mL (24,2%)	<b>SI</b>
3,0 mL (37,5%)	3 mL (37,5%)	1 mL (12,5%)	1 mL (12,5%)	<b>SI</b>
2,95 mL (29,53%)	2,61 mL (26,07%)	2,61 mL (26,07%)	1,83 mL (18,32%)	<b>SI</b>
4,3 mL (43%)	4,0 mL (43%)	0,7 mL (7%)	0,7 mL (7%)	<b>NO</b>
4,4 mL (44%)	4,4 mL (43%)	0,6 mL (6%)	0,6 mL (6%)	<b>NO</b>
4,0 mL (40%)	4,0 mL (40%)	1,0 mL (10%)	1,0 mL (10%)	<b>NO</b>

De todas las formulaciones realizadas, las que fueron estables macroscópicamente y al cabo de los seis meses a temperatura 25°C son las mostradas en la tabla RD48.

**Tabla RD48: Microemulsiones estables en el tiempo con el aditivo DAG+TAG.**

MECLA	% DIÉSEL	% BIODIÉSEL	%HEPTANOL	% ADITIVO
<b>1</b>	-----	<b>95%</b>	-----	<b>5%</b>
<b>2</b>	-----	<b>90%</b>	-----	<b>10%</b>
<b>3</b>	-----	<b>85%</b>	-----	<b>15%</b>
<b>4</b>	<b>95%</b>	-----	<b>2,5%</b>	<b>2,5%</b>
<b>5</b>	<b>37,5%</b>	<b>37,5%</b>	<b>12,5%</b>	<b>12,5%</b>
<b>6</b>	<b>27,4%</b>	<b>24,2%</b>	<b>24,2%</b>	<b>24,2%</b>
<b>7</b>	<b>29,53%</b>	<b>26,07%</b>	<b>26,07%</b>	<b>18,32%</b>
<b>8</b>	-----	<b>100%</b>	-----	-----

Se enviaron 15 litros de cada una de estas 8 microemulsiones al Grupo de Emisiones Contaminantes del CIEMAT, dirigido por la Dra. Carmen Cecilia Barrios Sánchez, para las posteriores pruebas en el banco motor.

### 9.3.5 Pruebas en motores

El objetivo del trabajo es estudiar las emisiones contaminantes que producirían estas 8 formulaciones de estos nuevos biocombustibles y compararlas con las emisiones del diésel comercial, todas las pruebas se realizaron en un motor diésel de automoción equipado con un sistema para medir el efecto que tiene en las emisiones contaminantes y otras variables de operación del motor funcionando en un banco de pruebas instrumentado. Las condiciones operativas fueron estacionarias y siguieron las 13 condiciones de par y régimen de giro del motor, definidas en el ciclo WHSC (World Harmonized Stationary Cycle), según la Regulación CE 595/2009, que son a plena carga y a carga parcial.

El conjunto experimental utilizado para la realización de los ensayos consistió en un banco de pruebas motor y los equipos de medida de emisiones.

Para los ensayos se utilizó un banco de pruebas instalado en una celda insonorizada y ventilada, equipado con un freno dinamométrico electromagnético Schenck W 450 con medida de par y régimen de giro. El banco está equipado también con la instrumentación necesaria para medir: caudales de aire y de combustible, así como temperaturas y presiones en diversas partes del motor. El sistema de refrigeración del motor es por mezcla de agua con aditivos, mediante un cambiador de calor externo, y se utilizaron la bomba de refrigerante y el termostato del propio motor.

Las emisiones contaminantes se midieron en el escape y se utilizaron: un analizador de gases de escape con medida de CO<sub>2</sub> y CO por sistema NDIR, un analizador de hidrocarburos, en caliente por sistema FID y un analizador de NO<sub>x</sub>, por quimioluminiscencia. Para las medidas del número de partículas se utilizó un EEPS 3090.

Se utilizó un motor Nissan 2.5 dCi con las siguientes características:

- Norma Euro 5
- Cilindros: 4
- Cilindrada: 2488 cm<sup>3</sup>
- Potencia máxima: 140 kW a 4000 r/min
- Par máximo: 450 Nm a 200 r/min
- Inyección: directa “common rail”
- Alimentación: turbo de geometría variable con postenfriador bañado en agua
- Refrigeración del aceite por cambiador de calor con el refrigerante del motor

### *9.3.6 Metodología de los ensayos*

Para la consecución de los objetivos se realizaron ensayos de medida de emisiones de gases y partículas con los equipos propuestos. El banco de pruebas motor utilizado estaba compuesto por un motor diésel y un dinamómetro (SCHENK W150) controlado por un sistema de control electrónico. Los datos de distribución del tamaño de partícula se midieron usando un Engine Exhaust Particle Sizer 3090 (EEPS, comercialmente disponible de TSI Inc.) y un diluidor de gases de escape de disco rotatorio Diluter MD19-2E. Se realizó una primera dilución de los gases de escape en caliente (150 °C con factor de dilución de 1: 1695) y una segunda dilución en frío (factor de dilución 1: 2). Los combustibles utilizados fueron diésel convencional y 3 mezclas de diésel/biodiésel (75/15, 70/30 y 0/100), biodiésel con 3 proporciones de aditivos oxigenados (5, 10 y 15%), diésel convencional con 5% de aditivo (2,5 bioaditivo, 2,5 heptanol) y una última mezcla de todos los componentes utilizados (37,5% diesel, 37,5% biodiésel, 12,5% aditivo y 12,5% heptanol). Las emisiones reguladas y las emisiones de partículas en cantidad y tamaño se midieron en el ciclo de estado estable europeo (conocido por sus siglas en inglés ESC). El ciclo de prueba ESC se ha introducido, junto con las pruebas ETC (European Transient Cycle) y ELR

(European Load Response), para la certificación de emisiones de motores diésel pesados.

El motor se prueba en una secuencia de modos de estado estable (Figura RD39). El motor debe funcionar durante el tiempo prescrito en cada modo, completando la velocidad del motor y los cambios de carga en los primeros 20 segundos. La velocidad especificada se mantendrá dentro de  $\pm 50$  rpm y el par especificado se mantendrá dentro de  $\pm 2\%$  del par máximo a la velocidad de prueba. Las emisiones se miden en cada modo y se promedian a lo largo del ciclo utilizando un conjunto de factores de ponderación. Los resultados finales de emisión se expresan en g/kWh.

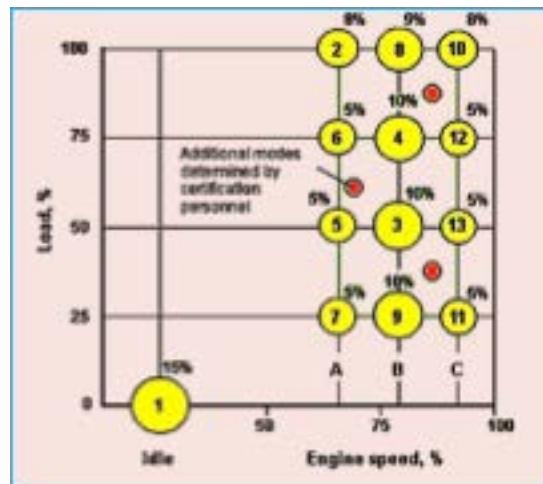


Figura RD 32 Condiciones operativas estacionarias y las 13 condiciones de par y régimen de giro del motor.

De los ensayos de medida de emisiones realizados sobre un motor 2.5 dci funcionando 9 mezclas de diésel/biodiésel/aditivo en el ciclo 13 modos ESC pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- No hay diferencias muy significativas en términos de la emisión de  $\text{NO}_x$ . Se observa que cuando se supera el umbral de 10% de aditivo (sólo o en su mezcla con heptanol) aumenta entre un 10 y un 20% (dependiendo de la proporción de aditivo) las emisiones de  $\text{NO}_x$ . Esto es debido principalmente a dos motivos, al

aumento de temperatura en la cámara de combustión y al mayor número de oxígeno susceptible de unirse a las moléculas de nitrógeno del aire.

- La emisión de hidrocarburos inquemados disminuye con el uso de biodiésel en ralentí. En cambio, y debido al menor poder calorífico de los aditivos, aumenta cuando estos son añadidos. Este hecho es muy relevante para condiciones urbanas, donde los autobuses pasan elevados tiempos en ralentí.
- El uso de biodiésel disminuye el número total de partículas, siendo su uso especialmente beneficioso en proporciones inferiores al 30% ya que no aumenta el número de partículas más pequeñas (<22 nm). El uso de aditivo en proporciones inferiores al 10%, aunque aumenta las partículas en modo nucleación, no incrementa el número total de partículas. En cambio, la adición de aditivo en proporciones mayores del 10% (tanto con diésel comercial como con biodiésel), aumenta el número tal de partículas en un 50%, siendo estas en su mayor proporción partículas en modo nucleación.
- El consumo y las emisiones de CO<sub>2</sub> sólo se ven perjudicados con proporciones de aditivos superiores al 10% (aumentos de consumo del 20% con una reducción de potencia significativa).

## ***CONCLUSIONES***

---

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral permiten concluir que se ha diseñado un esquema de producción de biodiésel que cumple toda la normativa vigente respecto a biocombustibles. Este biodiésel es un biocombustible de alta pureza y calidad y que, el estudio de las mejores condiciones de operación y las pruebas en banco motor con o sin adición de aditivos oxigenados, se ha conseguido describir un proceso eficaz, más rápido, más económico y con altas expectativas de futuro para su desarrollo a escala industrial.

El uso del RFPO para la transesterificación del AU proporcionó un mayor rendimiento en biodiésel (72,5%) que RTA (63,5%) en las mismas condiciones de operación. Además, el RFPO requirió la mitad del tiempo (30 min) que el RTA (60 min). Los biodiésels obtenidos por ambos reactores tenían una composición similar en ésteres metílicos y mismas propiedades fisicoquímicas (número de cetano, densidad, punto de ebullición, poder calorífico inferior y viscosidad), porque las propiedades del biodiésel dependen únicamente del aceite utilizado para la transesterificación. Las condiciones operativas más adecuadas para las pruebas realizadas con el RFPO de 15 L

fueron 2 kg de carga de AU, relación molar 6:1 de metanol:AU, frecuencia de oscilación de 0,67 Hz y tiempo de reacción de 30 minutos, alcanzándose en estas condiciones un rendimiento máximo de biodiésel del 78,8%. El uso de metanol reciclado o comercial no marcó una diferencia significativa en el rendimiento de biodiésel.

Cuando se aplica a los motores de los vehículos en forma de B50 y B100, el biodiésel aumentó el consumo específico de combustible, en comparación con el diésel comercial, principalmente debido a un menor poder calorífico inferior de biodiésel. Por lo tanto, se encontró el mayor consumo de combustible específico para B100. Además, el biodiésel aumentó las emisiones de NO<sub>x</sub>. Por el contrario, el número total de partículas y el diámetro medio geométrico disminuyeron con el aumento del porcentaje de biodiésel en el combustible debido al aumento de oxígeno en la mezcla de combustible. Curiosamente, B50 fue el combustible más efectivo para reducir la concentración total del número de partículas (38% menos que el DC en el rango de tamaño 5,6-560,0 nm). Debido a esto, y dado que las emisiones de NO<sub>x</sub> y el consumo específico de fuel de B50 fueron más bajas que las de B100, se puede concluir que B50 fue el combustible más adecuado para motores diésel entre los dos biocombustibles analizados (B50 y B100) producidos a partir de AU en RFPO.

En cuanto a las mezclas con diesel (microemulsionadas), a mayor longitud de la cadena y mayor concentración de alcoholes aumenta la capacidad de solubilización del TAG en el diésel y disminuye el tamaño de partícula lo que indica que las microemulsiones son más estables con alcoholes de cadena larga. Esto conlleva una disminución de la polidispersidad y en contraposición un aumento de la viscosidad.

En relación a las pruebas en las que se añadieron aditivos oxigenados (MAG, DAG y TAG), no se encontraron diferencias muy significativas en términos de la emisión de NO<sub>x</sub>. Se observa que cuando se supera el umbral de 10% de aditivo en la mezcla (sólo o en su mezcla con heptanol) las emisiones de NO<sub>x</sub> aumentan entre un 10 y un 20% (dependiendo de la proporción de aditivo). Esto es debido principalmente a dos motivos, al aumento de temperatura en la cámara de combustión y al mayor número de oxígeno susceptible de unirse a las moléculas de nitrógeno del aire.

La emisión de hidrocarburos inquemados disminuye con el uso de biodiésel en ralentí. En cambio, y debido al menor poder calorífico de los aditivos, aumenta cuando

estos son añadidos. Este hecho es muy relevante para condiciones urbanas, donde los autobuses pasan elevados tiempos en ralentí.

El uso de biodiésel disminuye el número total de partículas, siendo su uso especialmente beneficioso en proporciones inferiores al 30% ya que no aumenta el número de partículas más pequeñas (<22 nm). El uso de aditivo en proporciones inferiores al 10% no incrementa el número total de partículas, aunque aumenta las partículas en modo nucleación. En cambio, la adición del aditivo en proporciones mayores del 10% (tanto con diésel comercial como con biodiésel), aumenta el número de partículas en un 50%, siendo estas en su mayor proporción partículas en modo nucleación.

Por último, el consumo y las emisiones de CO<sub>2</sub> sólo se ven perjudicados con proporciones de aditivos superiores al 10% (aumentos de consumo del 20% con una reducción de potencia significativa).

Para finalizar, y como parte más importante del trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral, se ha demostrado, mediante la construcción y puesta en funcionamiento de una planta piloto con capacidad de producción de 120 L por turno de trabajo de 8 h, que es posible diseñar una planta industrial de producción de biodiésel utilizando un reactor oscilatorio, mejorando las prestaciones de los reactores tipo tanque agitado utilizados actualmente en la industria de biocombustibles. No obstante, el funcionamiento de la planta piloto necesita ser optimizado, ya que en las condiciones de trabajo ensayadas se obtuvo un rendimiento en biodiésel del 85% (p/p), con una riqueza en ésteres metílicos del 91% (p/p).

## ***BIBLIOGRAFÍA***

---

- [1] BP Statistical Review of World Energy, 2017.
- [2] International Energy Agency, "World Energy Outlook", 2017.
- [3] Exxon Mobil, "The Outlook for Energy", Irving, Texas 75039-2298, 2009.
- [4] International Energy Agency, "CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion", 2016.
- [5] Rothengatter W., "Climate change and the contribution of transport: Basic facts and the role of aviation", *Transportation research Part D* 2015, 15, 5-13.
- [6] *Directiva 2003/30/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, 8 de mayo de 2003.
- [7] *Orden ITC/2877/2008* del 9 de octubre de 2008.
- [8] IDAE, "Biocarburantes en el transporte", Madrid, 2008.
- [9] APPA, "España debe multiplicar por 16 el consumo de biocarburantes hasta 2010", 2006.
- [10] Timilsina G. R., y Shrestha A., "How much hope should we have for biofuels?", *Energy* 2011, 36, 2055-2069.
- [11] BP Statical Review of Word Energy 2019.
- [12] *Directiva 2015/1513/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009.
- [13] <https://www.appa.es/appa-biocarburantes/balances-del-mercado-espanol/> (8/1/2020).
- [14] RD459, *Real Decreto 459/2011*, de 1 de abril de 2011.
- [15] RD1088, *Real Decreto 1088/2010*, de 3 de septiembre de 2010.
- [16] L53, *Ley 53/2002*, de 30 de diciembre de 2002, de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social.
- [17] RD1700, *Real Decreto 1700/2003*, de 15 de diciembre de 2003.
- [18] RD1739, *Real Decreto 1739/2003*, de 19 de diciembre de 2003.
- [19] RD61, *Real Decreto 61/2006*, de 31 de enero de 2006.

- [20] Real Decreto 1597/2011, de 5 de noviembre de 2011 publicado en el «BOE» núm. 267, de 5 de noviembre de 2011, páginas 115899 a 115966.
- [21] Real Decreto 1085/2015 de 4 de noviembre publicado en el BOE núm. 291, de 5 de diciembre de 2015, páginas 115433 a 115445.
- [22] L2, *Ley 2/2011*, de 4 de marzo de 2011 de Economía Sostenible.
- [23] PANER, *Plan de Acción Nacional de Energías Renovables 2010-2020*, 2010.
- [24] *Directiva 2009/28/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, 23 de abril de 2009.
- [25] *Decreto 169/2011*, de 31 de mayo publicado en BOJA núm. 112, Jueves 9 de junio de 2011
- [26] [https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/sites/default/files/documentos/los\\_biocarburantes\\_en\\_andalucia\\_diciembre\\_17.pdf](https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/sites/default/files/documentos/los_biocarburantes_en_andalucia_diciembre_17.pdf) (diciembre 2019).
- [27] Cuellar A. D. Y Webber M. E., “Cow power: the Energy and emissions benefits of converting manure to biogas”, *Environ. Res. Lett.* 2008, 3, 034002.
- [28] (Batstone D., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S., Pavlovstathis S., Rozzi A., Sanders W., Siegrist H. y Vavilin V. (2002). *Anaerobic Digestion Model 1. Scientifically and Technical Report N.º 13*. IWA Publishing.
- [29] S. Chattopadhyay, R. Sen, Fuel properties, engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a Green process, *Appl. Energy* 2013, 105, 319-326.
- [30] J. Xue, T.E. Grift, A.C. Hansen, Effect of biodiesel on engine performances and emissions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15(2), 1098-1116.
- [31] <https://es.slideshare.net/COBER4/316-isabel-quispe-analisis-de-ciclo-de-vida-de-los-biocombustibles-en-el-per>.
- [32] Vicente G., Bautista L. F., Rodríguez R., Gutiérrez F. J., Sádaba I., Ruiz-Vázquez R. M., Torres-Martínez S., Garre V., “Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus”, *Biochem. Eng. J.* 2009, 48, 22-27.
- [33] A. Khalid, N. Azman, H. Zakaria, B. Manshoor, I. Zaman, A. Sapit, A.M. Leman, Effects of storage duration on biodiesel properties derived from waste cooking oil, *Appl. Mech. Mater.* 2014, 554, 494-499.
- [34] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Mazaheri, A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Appl. Energy* 2013, 104, 683-710

- [35] A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Convers. Manag.* 2009, 50 (1), 14-34.
- [36] asociación de Empresas de Energías Renovables, 2014.
- [37] Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, enero de 2018.
- [38] Agencia Andaluza de la Energía, 2019.
- [39] <https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/es/biocarburantes> (diciembre 2019).
- [40] Ley 22/2011, de 29 de julio 2011, de residuos y suelos contaminados. <<BOE>> núm.181, 29 de julio 2011, 85650-85705 (BOE-A-2011-13046).
- [41] Ministerio de Agricultura y Medio Ambiente (MAGRAMA). Calidad y evaluación ambiental: R. Domésticos, aceites de cocina usados. Enero 2017.
- [42] Agencia Andaluza de la Energía. Consejería de Empleo, Empresa y Comercio. Los biocarburantes en Andalucía. Octubre 2015.
- [43] Xavier E., "Reciclaje de Residuos Industriales. Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora", (2ª Edición). Madrid: *Ediciones Díaz de Santos S.A*, 2009.
- [44] Costa N., Rossi L, Zagonel G, Ramos L. 2000. "Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras". *Química Nova*, 2000, 23, 531–537.
- [45] Dobarganes M. C. and Márquez Ruiz G., "Formation and analysis of oxidized monomeric, dimeric and higher oligomeric triglycerides. In Deep Frying: Chemistry Nutrition and Practical Applications". 2nd edition. Ed. by M.D. Erickson. *American Oil Chemists' Society* (Champaign, Illinois), 2006, 87-110.
- [46] Ruiz Méndez, M.V., Marmesat, S., Liotta, A., and Dobarganes, M.C., "Analysis of used frying fats for biodiesel production". *Grasas y Aceites*, 2008, 59, 45-50.
- [47] ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por lo que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y las listas europeas de residuos. <<BOE>> núm. 43, de 19 de febrero 2002, 6494-6515 (BOE-A-2002-3285).
- [48] Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre residuos y por la que derogan determinadas Directivas. <<DOUE>>núm. 312, de 22 de noviembre de 2008, 3-30 (BOUE-L-2008-82319).

[49] Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. <<BOE>> núm. 96, de 22 de abril de 1998, 13372-13384 (BOE-A-1998-9478).

[50] Resolución de 16 de noviembre de 2015, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros de 6 de noviembre de 2015, por el que se aprueba el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022. «BOE» núm. 297, de 12 de diciembre de 2015, 117395-117397 (BOE-A-2015-13490).

[51] RESOLUCIÓN de 13 de enero de 2000, de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de Consejo de Ministros, de 7 de enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos. «BOE» núm. 28, de 2 de febrero de 2000, 4810-4829 (BOE-A-2000-2110).

[52] <https://www.autobild.es/noticias/por-que-europa-gusta-diesel-eeuu-gasolina-268927> (20 julio 2020).

[53] J. M. Encinar J. F. González and Rodríguez-Reinares, “Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization,” *Fuel Process. Technol.* 2007, 88(5), 513–522.

[54] X. Meng G. Chen and Y. Wang, “Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test”. *Fuel Processing Technology* 2008, 89(9), 851–857.

[55] Fazal M. A., Haseeb A. S. M. A., Masjuki H. H., “Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011, 15(2), 1314-1324.

[56] Agencia Internacional de Energía (AIE). World Energy Outlook, 2014.

[57] Dhar A., Kevin R., & Agarwal A. K., “Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIClengine”. *Fuel Processing Technology*, 2009, 97, 118-129.

[58] Calero J., Luna D., Sancho E. D., Luna C., Bautista F. M., Romero A., Verdugo-Escamilla C., “An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines”. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42, 1437-1452.

- [59] Knothe G., Krahl J., Gerpen J. V., "The Biodiesel Handbook", Ed. AOCS Press, 2<sup>o</sup> Ed., 2010.
- [60] Mittelbach M. Y Renschmidt C., "Biodiesel: el manual completo", Ed. Boersdruck Ges. M. B. H, Viena, 2007.
- [61] De Oliveira D., Luccio M. D., Faccio C., Dalla Rosa C., Bender J. P., Lipke N., Menoncin S., Amroginski C., De Oliveira J. V., "optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent médium", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2004, 113-116, 771-780.
- [62] Shah S., Sharma S., Gupta, "Biodiesel preparation by lipase-catalized transesterification of Jatropha oil", *Energy Fuels* 2004, 18, 154-159.
- [63] Fröhlich A., Rice B., Vicente G., "The conversión of low grade tallow into Biodiesel-grade Methyl ester", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2010, 87, 825-833.
- [64] Predojevic Z. J., "The production of biodiesel from waste friying oils: A comparison of different purification steps", *Fuel* 2008, 87, 3522-3528.
- [65] EN 14214, "Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel. Requisitos y métodos de ensayo", 2009.
- [66] ASTM D6751, "Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels", 2010.
- [67] Borges M. E. and Diaz L., "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review". *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2012, 16(5), 2839-2849.
- [68] Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Fernando W. J. N., Kim J., "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review". *Fuel Processing Technology* 2009, 90(12), 1502 - 1514.
- [69] Yusuf N. N. A. N., Kamarudin S. K. and Yaakub Z., "Overview on the current trends in biodiesel production". *Energy Conversion and Management* 2011, 52(7), 2741-2751.
- [70] Felizardo P., Neiva Correia M.J., Raposo I., Mendes J.F., Berkemeier R., Moura Bordado J., "Production of biodiesel from waste frying oils". *Waste Management* 2006, 26, 487-494.

- [71] Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J. G., "Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis". *Journal of catalysis* 2006, 243, 221-228.
- [72] Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E., "Heterogeneous catalysts for biodiesel production". *Energy Fuels* 2008, 22, 207-217.
- [73] Melero J. A., Bautista L. F., Morales G., Iglesias J., Sánchez-Vázquez R., "Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts", *Chemical Engineering Journal* 2010, 161, 323-331.
- [74] Demirbas, A. "Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification". *Energy Conversion and Management* 2009, 50, 923-927.
- [75] Knothe G., "Analyzing biodiesel: standards and other methods" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 823-833.
- [76] Dorado M. P., Ballesteros E., Almeida J. A., Schellet C., Lohrlein H. P., Krause R., "An alkalically catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils", *Trans. ASAE*, 2002, 45(3), 525-529.
- [77] Vicente G., Martínez M., Aracil J., "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems", *Bioresour. Technol.* 2004, 92, 297-305.
- [78] Ma F. and Hanna M. A., "Biodiesel production: a review", *Bioresour. Technol.* 1999, 70, 1-15.
- [79] Stidham W. D., Seaman D. W., Danzer M. F., "Method for preparing a lower alkyl ester product from vegetable oil", US 6.127.560, 2000.
- [80] Assman G., Blasey G., Gutsche B., Jeromin L., Rigal J., Armengand R., Cormary B., "Continuous process for the production of lower alkyl esters", US 5.514.820, 1996.
- [81] Mittelbach M. and Koncar M., "Method for the preparation of fatty acid alkyl esters", US 5.849.939, 1998.
- [82] Viinikainen T. S., Karinen R. S., Krause A. O. I., "Catalysis for renewable: from feedstock to energy production", Ed. Wiley-VCH, 2007.
- [83] Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D. A., Goodwin J. G., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44(14), 5353-5363.

- [84] Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E., "Heterogeneous catalysts for biodiesel production", *Energy Fuels* 2008, 22, 207-217.
- [85] Helwani Z., Othman M. R., Aziz N., Kim J., Fernando W. J. N., "Solid heterogeneous catalyst for transesterification of triglycerides with methanol: A review", *Appl. Catal. A-Gen.* 2009, 363, 1-1.
- [86] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge, J. A., "New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and value of the crude glycerine produced by biodiesel plants", *Catal. Today* 2005, 106, 190-192.
- [87] Bloch M. (Axens), "Improved glycerine quality via solid catalyst transesterification technology: the Esterfip-H process", Bio-oil International Conference, Vigo, Febrero 2006.
- [88] Corma A., Rodriguez M., Sanchez N., Aracil J., "Process for the selective production of monoesters of diols and triols using zeolitic catalysts", WO 9.413.617, 1994.
- [89] Corma A., Garcia H., "Organic reactions catalysed over solid acids", *Catal. Today* 1997, 38, 257-308.
- [90] Steinigeweg S. and Ghmeling J., "Esterification of a fatty acid by reactive distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 3612-3619.
- [91] Lopez D. E., Goodwin Jr. J. G., "Transesterification of triacetin with methanol on Nafion acid resins", *J. Catal.* 2007, 245, 381-391.
- [92] Shu Q., Zhang Q., Xu G., Nawaz Z., Wang D., Wang J., "Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst", *Fuel Process. Technol.* 2009, 90, 1002-1008.
- [93] Melero J. A., Bautista L. F., Morales G., Iglesias J., Sanchez-Vazquez R., "Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts", *Chem. Eng. J.* 2010, 161, 323-331.
- [94] Melero J. A., Iglesias J., Morales G., "Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges", *Green Chem.* 2009, 11, 1285-1308.
- [95] Saka S., Kusdiana D., Minami E., "Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies", *J. Sci. Ind. Res.* 2006, 65(5), 420-425.

- [96] Demirbas A., "Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics", *Energy Conv. Manag.* 2006, 47, 2271-2282.
- [97] Mazubert A., Poux. M., Aubin J., "Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review", *Chemical Engineering Journal* 2013, 233, 201-223.
- [98] Brady J. E., "General chemistry principal and structure", 5<sup>a</sup> ed., 2007.
- [99] (<https://www.ebb-eu.org/stats.php> enero 2020).
- [100] <http://www.srsbiodiesel.com/technologies/glycerin-purification/glycerin-specifications/>.
- [101] <http://www.knowledgevalley.com/valorizacionGlicerina.aspx>.
- [102] Posada J. A., Cardona C. A., Cetina D. M., "Bioglicerol como materia prima para la obtención de productos de valor agregado. En Cardona, C. A. Avances investigativos en la producción de biocombustibles". Manizales: Artes Gráficas Tizán 2009, 103-127.
- [103] Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Della Pina C., "From Glycerol to Value-Added Products", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4434-4440.
- [104] Saxena, R., P. Anand, S. Saran, J. Isar. "Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities." *Biotechnol Adv* 2009, 27, 895–913.
- [105] Wall J. "Comparison of methods for the purification of biodiesel". Unpublished Master's thesis 2009, University of Idaho.
- [106] Manosak R., Limpattayanate H. S., "Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil Methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption". *Fuel Processing Technology* 2011, 92, 92–99.
- [107] F. Schaffner, P.Y. Pontalier, V. Sanchez, F. Lutin, Bipolar electrodialysis for glycerinproduction from diester wastes, *Filtra. Separ.* 2003, 40, 35–39
- [108] Kongjao S, Damronglerd S, Hunsom M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. *Korean J Chem Eng* 2010. doi:10.1007/s11814-010-0148-0.

- [109] Ooi T. L., Yong K. C., Hazimah A. H., Dzulkefty K., Wan-Yunus W. M. Z., "Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant". *Journal of Oil Palm Research* 2001, 13, 16–22.
- [110] Pagliaro M. and Rosi M., "The Future of Glycerol", 2<sup>a</sup> ed., RSC Green Chemistry Book Series, 2010.
- [111] Ribeiro N. M., Pinto A. C., Quintella C. M., "The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review", *Energy Fuels* 2007, 21, 2433–2445.
- [112] Miyamoto N, Ogawa H, Nabi MN, Obata K, Arima T. Smokeless, Low NO<sub>x</sub>, highthermal efficiency, and low noise diesel combustion with oxygenated agents as main fuel. SAE technical paper; 1998 [980506]
- [113] Ogawa H, Nabi MN, Minami M, Miyamoto N, Bong-Seok K. Ultra low emissions and high performance diesel combustion with a combination of high EGR, three-way catalyst, and a highly oxygenated fuel, dimethoxy methane (DMM). SAE Tech Pap Ser; 2000, 2000-01-1819.
- [114] Nabi MN, Minami M, Ogawa H, Miyamoto N. Ultra low emission and high performance diesel combustion with highly oxygenated fuel. SAE Tech Pap Ser; 2000, 2000-01-0231.
- [115] Norhasyimi R., A. Ahmad Zuhairi and M. Abdul Rahman. "Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2010, 14(3), 987-1000.
- [116] Klepáčová K., Mravec D., Kaszonyi A., Bajus M., "Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene", *Applied Catalysis* 2007. A-General. 328 (1), 1-13.
- [117] Carmen C. Barrios, Carlos Martín, Aida Domínguez-Sáez, Paloma Álvarez, Manuel Pujadas, Jesus Casanova. Effects of the addition of oxygenated fuels as additives on combustión characteristics and particle number and size distribution emissions of a TDI diesel engine. *Fuel* 2014, 132, 93–100.
- [118] Deutsch J., Martin A., Lieske H., "Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals", *Journal Catalysis* 2007, 245, 428-435.
- [119] Kesling S., Karas L. J., Liotta F. J., "Diesel fuel containing glycerol ether additive", US 5.308.365, 1994.

- [120] Nouredini H., "Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below 32 °F", US 6.015.440, 2000.
- [121] Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Moreno J.M., Roldán R., Ezquerro A., Pérez C., "Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas", *Appl. Catal A: Gen.*, 2008, 346, 44-51
- [122] Melero J. A., van Grieken R., Morales G., "Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials", *Chem. Rev.*, 2006, 106, 3790-3812
- [123] Delgado J., "Procedimiento para producir combustibles biodiésel con propiedades mejoradas a baja temperatura", Patente ES 2.201.894, 2004
- [124] Vicente G., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Martín E., "Acetalisation of bioglycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas", *Green Chem*, 2010, 12, 899-901
- [125] Wessendorf R., "Derivates of glycerol as components of fuels", *Petrochemical* 1995, 48, 138-143.
- [126] Delfort B., Durand I., Jaecker A., "Diesel fuel compositions containing glycerol acetals for particulate emission reduction", US 6.890.364, 2005
- [127] Weirauch W., "HP Impact: 2000 to be tough for methanol producers", *Hydrocarbon Processing* 1999, 21 - 22.
- [128] Yadav G. D. and Thathagar M. B., "Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resin catalysts", *Reactive and Functional Polymers* 2002, 52, 99-110.
- [129] Liao X., Zhu Y., Wang S., Chen H., Li Y., "Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride", *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 94, 64-70.
- [130] Silva L. N., Gonçalves V. L. C., Mota C. J. A., "Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride", *Catalysis Communications* 2010, 11, 1036-1039.
- [131] Jerábek K., "The effect of inhomogeneity of the polymer structure on catalytic activity of ion exchangers", *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1979, 44, 2612-2618.

- [132] Kirumakki S. R., Nagaraju N., Narayanan S., "A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H beta, HY and HZSM5", *Applied Catalysis A: General* 2004, 273, (1-2), 1-9.
- [133] Okuhara T., "Water-tolerant solid acid catalysts", *Chemical Reviews* 2002, 102, 3641-3666.
- [134] Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J. G., "Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis", *Journal Catalysis* 2006, 243, 221-228.
- [135] Gonçalves V. L. C., Pinto B. P., Silva J. C., Mota C. J. A., "Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids", *Catalysis Today* 2008, 133-135, 673 - 6777.
- [136] Rezayat M. and Ghaziaskar H. S., "Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15<sup>®</sup>", *Green Chemistry* 2009, 11, 710-715.
- [137] Zhou L., Nguyen T. H., Adesina A. A., "The acetylation of glycerol over Amberlyst-15: Kinetic and product distribution". *Fuel Processing Technology* 2012, 104, 310-318.
- [138] Luque R., Budarin V., Clark J. H., Macquarrie D. J., "Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials", *Appl. Catal. B: Env.* 2008, 82, 157-162
- [139] Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., "Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite", *Catal. Commun.* 2009, 10, 481-4
- [140] Ferreira P., Fonseca I. M., Ramos A. M., Vital J., Castanheiro J. E., "Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst", *Appl. Catal. B-Env.* 2009, 91, 416-422
- [141] Balaraju M., Nikhitha P., Jagadeeswaraiah K., Srilatha K., Prasad P.S.S., Lingaiah N., "Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts", *Fuel Process. Technol.* 2010, 91, 249-253
- [142] Jagadeeswaraiah K., Balaraju M., Sai Prasad P. S., Lingaiah N., "Selective esterification of glycerol to bioadditives over heteropoly tungstate supported on Cs-containing zirconia catalysts", *Appl. Catal. A-Gen.* 2010, 386, 166-170

- [143] Reddy P. S., Sudarsanam P., Raju G., Reddy B. M., "Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts", *Catal. Commun.* 2010, 11, 1224–1228
- [144] Silva C. X., Gonçalves V. L. C., Mota C. J., "Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol", *Green Chem.* 2009, 11, 38-41
- [145] Dubé D., Rat M., Béland F., Kaliaguine S., "Sulfonic acid functionalized periodic mesostructured organosilicas heterogeneous catalyst", *Microporous Mesoporous Mat.* 2008, 111, 596-603.
- [146] Melero J. A., Van Grieken R., Morales G., "Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials", *Chem. Rev.* 2006, 106, 3790-3812.
- [147] Melero J. A., van Grieken R., Morales G., Paniagua M. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energy and Fuels* 2007, 21: 782–1791.
- [148] Solans Marsa, C., Sanchez-Dominguez, M., Boutonnet, M. (2008). Procedimiento para la obtención de nanopartículas por reacción en microemulsiones de tipo aceite en agua. Patente ES2331866A1.
- [149] Solans, C., Esquena, J., Azemar, N. y García Celma, M. J. Sistemas tensioactivos coloidales: microemulsiones y sus aplicaciones como medios de solubilización y reacción *Química e Industria* 2001, 522, 423-430
- [150] Mota C.J.A; da Silva C.X.A; Rosenbach N; Costa J.J; da Silva F. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glicerol/acetone ketal(solketal) in gasolines. *Energy Fuels* 2010, 24, 2733-2736
- [151] Lijian Leng, Xingzhong Yuan, Guangming Zeng, Xiaohong Chen, Hou Wang, Hui Li, Lihuan Fu, Zhihua Xiao, Longbo Jiang, Cui Lai, Rhamnolipid based glycerol-in-diesel microemulsion fuel: Formation and characterization, *Fuel*, 2015, 147, 76-81.
- [152] Lizarraga, M.S; Pan, L.G; Añon, M.c; Santiago, L.G; (2008). Stability of concentrated emulsions measured by optical Rheological methods. Effects of processing condition, 22, ISSN 0868-875.

- [153] García-Martín, J.F., Barrios, C.C., Alés-Álvarez, F.-J., Domínguez-Sáez, A., Álvarez-Mateos, P. "Biodiesel production from waste cooking oil in an oscillatory flow reactor. Performance as a fuel on a TDI diesel engine", *Renewable Energy*, 2018, 125, 546-556.
- [154] Lama-Muñoz, A., Álvarez-Mateos, P., Rodríguez-Gutiérrez, G., Durán-Barrantes, M.M., Fernández-Bolaños, J. "Biodiesel production from olive-pomace oil of steam-treated alperujo", *Biomass and Bioenergy* 2014, 67, 443-450.
- [155] M. Zheng, R.L. Sketon, M.R. Mackley, Biodiesel reaction screening using oscillatory flow meso reactors, *Process Saf Environ* 2007, 85(5), 365-371.
- [156] J.Y. Oldshue, Power correlations and effects of mixing environment, in: *Fluid Mixing Technology*, Chemical Engineering McGraw-Hill Pub. Co., New York, 1983, pp. 51e63.
- [157] C.J. Geankoplis, *Transport processes and unit operations*, Prentice-Hall Int (1993) 1-937.
- [158] P.J.P. Marín, F.B. Mateos, Álvarez P. Use of residual soapstock from therefining of edible vegetable oils to make biodiesel, *Grasas Aceites* 2003, 54, 130-137.
- [159] A.P. Harvey, M.R. Mackley, T. Seliger, Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003, 78,338-341.
- [160] Bamgboye y Hansen A.C. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. *Int Agrophys* 2008, 160, 22(1), 21–29.
- [161] García-Martín, J.F.; Ales, F.J.; Azancor Luque, L.; Barbosa Marín, M.M.; Álvarez-Mateos, P. Synthesis of triacetylgllycerol from residual glycerine using biocatalysts from *Jatropha curcas* L. En: 2nd International Conference on Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability. Sitges, Barcelona, España, 2018.
- [162] Barrios, C.; Domínguez-Sáez, A.; Martín, C.; Álvarez, P. Effects of animal fat based biodiesel on a TDI diesel engine performance, combustion characteristics and particle number and size distribution emissions. *Fuel* 2014, 117, 618–623.
- [163] Kayali, I.; Jyothi, C. K.; Qamhie, K.; Olsson, U. Surfactant-free alternative fuel: Phase behavior and diffusion properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2016, 463, 173–179.
- [164] Zemb, T. N.; Klossek, M.; Lopian, T.; Marcus, J.; Schöettl, S.; Horinek, D.; Prevost, S. F.; Touraud, D.; Diat, O.; Marčelja, S.; Kunz, W. How to explain microemulsions formed

by solvent mixtures without conventional surfactants. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2016, 113 (16), 4260.

**[165]** Lijian Leng, Xingzhong Yuan, Guangming Zeng, Xiaohong Chen, Hou Wang, Hui Li, Lihuan Fu, Zhihua Xiao, Longbo Jiang a, Cui Lai. Rhamnolipid based glycerol-in-diesel microemulsion fuel: Formation and characterization, *Fuel* 147 (2015) 76–81.

**[166]** Attaphong, C.; Sabatini, D. A. Phase behaviors of vegetable oilbased microemulsion fuels: the effects of temperatures, surfactants, oils, and water in ethanol. *Energy Fuels* 2013, 27 (11), 6773–6780.

**[167]** Toktam Shenavaei Zare, Ali Khoshsima, and Bahman ZareNezhad Production of New Surfactant-free Microemulsion Biofuels: Phase Behavior and Nanostructure Identification. *Energy and Fuels* 2020, 34(4), 4643–4659.

**[168]** Najjar, R.; Heidari, S.; Tazerout, M. Formulation of an economical microemulsion of diesel/colza oil fuel and investigation of some physical parameters for its stability. *Environ. Prog. Sustainable Energy* 2018, 37 (5), 1762–1769.

**[169]** Nanocrystals for dermal penetration enhancement – Effect of concentration and underlying mechanisms using curcumin as model Lucie Vidlářová<sup>a,b,1</sup>, Gregori B. Romero<sup>a,1</sup>, Jaroslav Hanuš<sup>b</sup>, František Štěpánek<sup>b</sup>, Rainer H. Müller<sup>a</sup> *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2016, 104, 216-225.

**[170]** Noulkamol Arpornpong Chodchanok Attaphong Ampira Charoensaeng David Sabatini Sutha Khaodhiar. Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size, *Fuel* 2014, 132, 101-106.