

Universidad de **Cádiz**

Proyectos fin de carrera de Ingeniería Técnica Industrial en Química

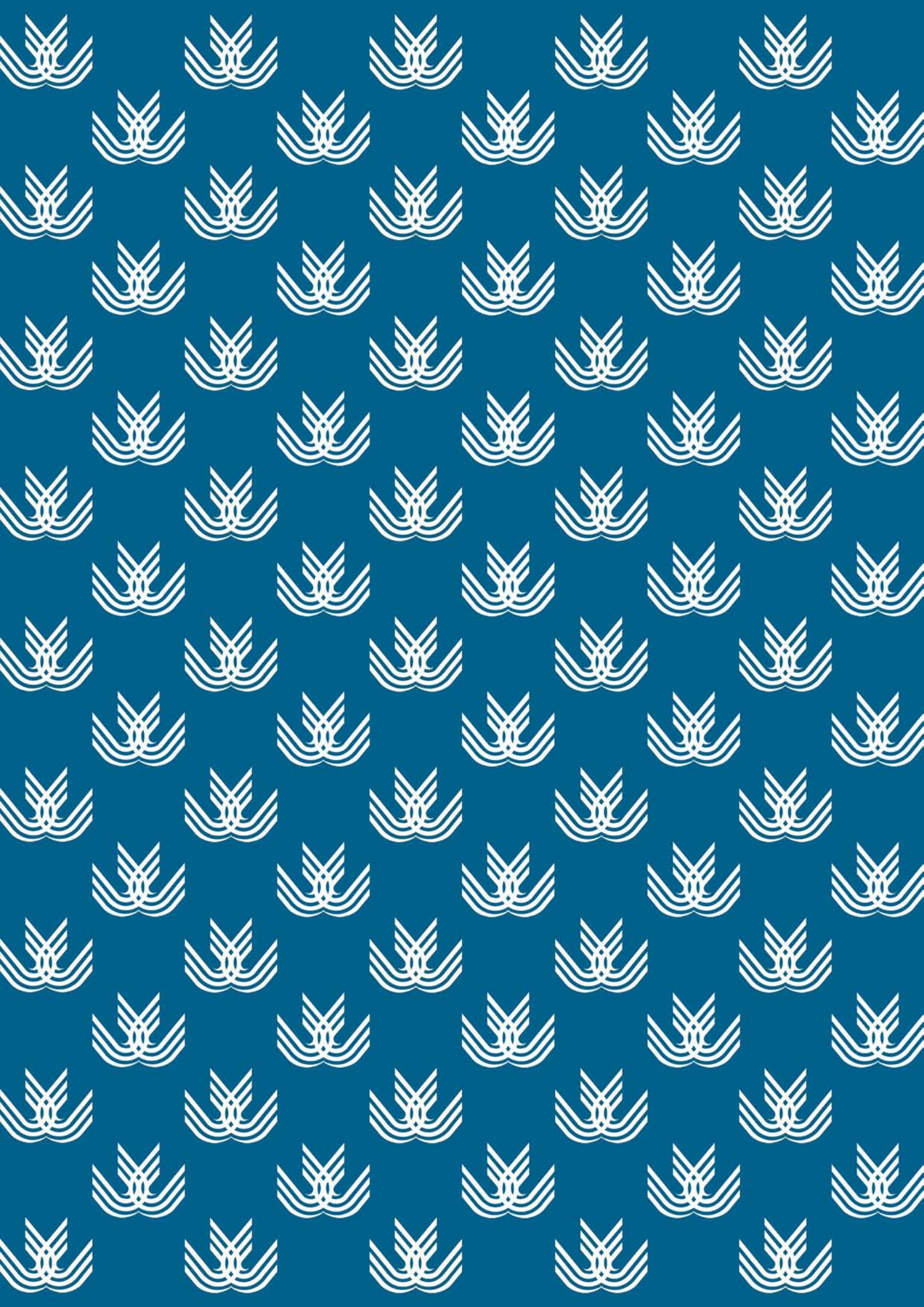
Centro: ESCUELA POLITÉCNICA
SUPERIOR DE ALGECIRAS

Titulación: INGENIERÍA TÉCNICA
INDUSTRIAL EN QUÍMICA

Título: Evaluación experimental
sobre el uso de catalizadores
alternativos para la síntesis de
biodiésel

Autor: Ángel ORDÓÑEZ HERRERA

Fecha: Marzo 2009



**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE
ALGECIRAS**

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL SOBRE
EL USO DE CATALIZADORES
ALTERNATIVOS PARA LA SÍNTESIS DE
BIODIÉSEL**

TOMO I

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial

Alumno: Ángel Ordóñez Herrera

Marzo 2009

Ángel Ordóñez

Herrera

I.T.I.Q.I.

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL SOBRE EL USO
DE CATALIZADORES ALTERNATIVOS PARA LA
SÍNTESIS DE BIODIÉSEL**

TOMO I



ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALGECIRAS

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL SOBRE EL USO DE CATALIZADORES ALTERNATIVOS PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

TOMO I

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial

Alumno: Ángel Ordóñez Herrera

Tutor: Dr. León Cohen Mesonero

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	6
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Introducción a las fuentes de energía.	8
1.2. Fuentes de energía globales y situación actual de la energía.	10
1.3. Fuentes de energía renovables.	17
1.4. Introducción, ¿qué es el biodiésel?.	21
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	25
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	28
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS	30
4.1. Ensayo I.	31
4.2. Ensayo II.	40
4.3. Ensayo III.	40
4.4. Ensayo con metóxido sódico.	44
4.5. Cromatografía de gases.	45
CAPÍTULO 5. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL	49
5.1. Principios de la reacción de transesterificación.	50
5.2. Materias primas y tecnologías alternativas para la producción de biodiésel.	65
CAPÍTULO 6. PROPIEDADES COMO COMBUSTIBLE	83
6.1. Número de cetano - Calor de combustión – Porqué los aceites vegetales y sus derivados son susceptibles de funcionar como combustible diésel.	84

6.2. Viscosidad del biodiésel.	87
6.3. Propiedades a baja temperatura y rendimiento del biodiésel.	88
6.4. Estabilidad a la oxidación del biodiésel.	120
6.5. Lubricidad del biodiésel.	123
6.6. Biodegradabilidad del biodiésel.	127
6.7. Desventajas del biodiésel como combustible.	129
CAPÍTULO 7. EMISIONES DE ESCAPE	133
7.1. Efecto del biodiésel en las emisiones contaminantes de motores diésel.	134
7.2. Influencia del biodiésel y diferentes combustibles diésel en emisiones de escape y efectos sobre la salud.	145
CAPÍTULO 8. ESTADO ACTUAL DE LA INDUSTRIA DEL BIODIÉSEL	155
8.1. Estado actual del biodiésel en los Estados Unidos.	156
8.2. Estado actual del biodiésel en la Unión Europea.	162
8.2.1. Situación actual en Europa, España y Andalucía.	170
8.3. Estado del biodiésel en Asia, las Américas, Australia y Sudáfrica.	181
CAPÍTULO 9. OTROS USOS DEL BIODIÉSEL	188
CAPÍTULO 10. GLICERINA	191
CAPÍTULO 11. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	202
11.1. Ensayo I.	203
11.2. Ensayo II.	230
11.3. Ensayo III.	242
11.4. Ensayo con metóxido sódico.	249

11.5. Densidad del biodiésel.	255
11.6. Viscosidad del biodiésel.	257
APÉNDICE A: TABLAS	261
APÉNDICE B: NORMAS	279
BIBLIOGRAFÍA	296

AGRADECIMIENTOS

Quería agradecer, con especial atención, la labor de mi tutor *Dr. León Coben Mesonero*, que me ofreció la posibilidad de realizar este proyecto en las instalaciones de la Escuela Politécnica Superior de Algeciras, en un momento donde no tenía claro qué tema escoger, ni con quién realizar mi PFC.

También quisiera tener unas palabras de agradecimiento a *Manuel González Pajarón* como técnico durante largas horas en el laboratorio, ayudándome en momentos de duda y dificultad; y por su gran labor en las tareas de solicitud y recepción del material de trabajo.

No quisiera olvidar a toda mi *familia*, y en especial a los ocho miembros que somos, empezando por mis padres, sobre todo mi *madre*; mis tíos y mis tres primos, y con todo mi corazón este proyecto va dirigido para mi prima *María*, que desde el fondo de la bahía vislumbra tal obra, culminada con su ayuda desde el más allá.

También tener unas palabras para *Pedro Luis Guerrero Santos*, que me ha ayudado, más como amigo que como profesor de Dibujo, a salir adelante en momentos difíciles, recibiendo buenos consejos de este gran compañero.

También dar las gracias a *Fernando Soto* por su labor explicativa de diversos aparatos e instrumentación empleados en el análisis empírico del proyecto.

Y para terminar, destacar los grandes compañeros y amigos que he hecho a lo largo de estos cuatro años en la Escuela. Gracias a todos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

- 1.1. Introducción a las fuentes de energía.
- 1.2. Fuentes de energía globales y situación actual de la energía.
- 1.3. Fuentes de energía renovables.
- 1.4. Introducción, ¿qué es el biodiésel?.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción a las Fuentes de Energía

La *energía* es definida como la habilidad para realizar un trabajo. La energía se encuentra en diferentes formas, tales como calor, luz, movimiento o sonido. Hay muchas formas de energía, pero todas ellas se pueden clasificar en dos categorías: cinética y potencial. Las energías eléctrica, radiante, térmica, movimiento y sonido son cinéticas; las energías química, mecánica, nuclear y gravitacional son formas de energía potencial. Hay muchas formas diferentes en las que la abundancia de energía alrededor de nosotros puede ser almacenada, convertida, y amplificada para nuestro uso. La energía no puede ser vista, solo los efectos de esta son experimentados, y a pesar de ello es un tema difícil de asimilar. Por ejemplo, la transferencia de energía térmica por radiación y conducción ocurre por diferentes procesos, pero las diferencias esenciales (es decir, con respecto a las velocidades del proceso) son raramente apreciadas. De forma similar, las energías eléctricas y luminosas transferidas por ondas, pero estos son procesos diferentes.

Las fuentes de energía pueden clasificarse en tres grupos: fósil, renovable y fisible. El término *fósil* se refiere a una edad geológica muy temprana. Los combustibles fósiles fueron formados hace muchos años y no son renovables. Las fuentes de energía fósiles son el petróleo, carbón, bitúmenes, gas natural, pizarras de aceite y arenas impregnadas de brea. Las principales fuentes de energía fisibles son el uranio y el torio. La Tabla 1.1.1 muestra las reservas mundiales, y la Figura 1.1.1 muestra el consumo mundial en 2005 de energías fósil, nuclear y renovable. En todo el mundo, el petróleo es la fuente de energía más extendida, a continuación el carbón, gas natural, nuclear, energía hidráulica, y renovable.

Tabla 1.1.1. Reservas mundiales de energía (2)

Deuterio	Uranio	Carbón	Aceite de Pizarra	Petróleo Crudo	Gas Natural	Arenas Impregnadas de Brea
$7,5 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^5$	320,0	79,0	37,0	19,6	6,1

Unidades: $1 \cdot 10^{15}$ MJ = $1,67 \cdot 10^{11}$ bbl de petróleo crudo

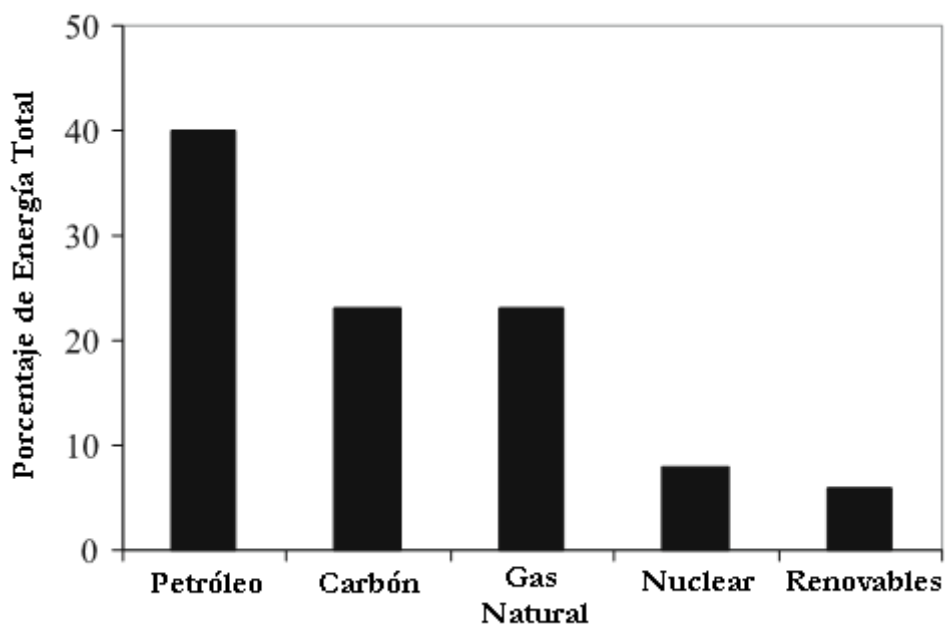


Figura 1.1.1 Consumo mundial de energía (2005) (2)

El término *fisible* se aplica a los materiales que son fisionables por neutrones con cero energía cinética. En la ingeniería nuclear, un material fisible es aquel capaz de sostener una reacción en cadena de una fisión nuclear. Los reactores nucleares funcionan principalmente con uranio, el elemento más pesado que se encuentra en la naturaleza en cantidades superiores a trazas. Los principales materiales fisibles son uranio-235, plutonio-239 y uranio-233.

Hoy en día, la mayoría de la energía que usa la sociedad proviene de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural. Mientras que los combustibles fósiles están siendo todavía creados por presiones y temperaturas subterráneas, están siendo consumidos a una velocidad superior a su propio ritmo de generación. Por este motivo, los combustibles fósiles son considerados como no renovables.

Las fuentes de energía *renovables* tales como biomasa, hidráulica, eólica, solar (térmica y fotovoltaica), geotérmica, marina e hidrógeno jugarán un papel importante en el futuro. Hacia el 2040 aproximadamente la mitad de la energía suministrada procederá de fuentes de energía renovables, y la generación de energía eléctrica procedente de renovables será más del 80% del suministro de electricidad mundial.

Las energías solar y geotérmica pueden ser usadas directamente para calentamiento. Otras fuentes de energía no son útiles directamente, se necesita algún tipo de proceso para convertirlas en energía. Las energías fósiles y renovables pueden ser convertidas en fuentes de energía secundarias como electricidad e hidrógeno.

Las fuentes renovables están más distribuidas que los recursos fósiles y nucleares, y los flujos energéticos procedentes de recursos renovables son más de tres órdenes de magnitud mayores que el uso de energía actual en el mundo. Actualmente el sistema de energía es insostenible debido a las cuestiones de equidad, tales como los aspectos ambientales, económicos y geopolíticos que tienen implicaciones en el futuro.

1.2. Fuentes de Energía Globales y Situación Actual de la Energía

Los combustibles fósiles representan todavía más del 80% del suministro de energía mundial a día de hoy, pero la tendencia futurista hacia nuevas fuentes de energía está clara gracias al nuevo desarrollo tecnológico.

El *petróleo* es el combustible fósil que está en una mayor situación de peligro. La zona de Oriente Medio (Medio Este) es la región dominante a nivel mundial, con un 63% de las reservas mundiales. La Figura 1.2.1 muestra los argumentos sobre la producción de crudo basados en la producción actual. Un pico en la producción de crudo global podría

ocurrir entre el 2015 y 2030. Los países de Oriente Medio y Rusia tienen el 70% de las reservas de crudo y gas a nivel mundial.

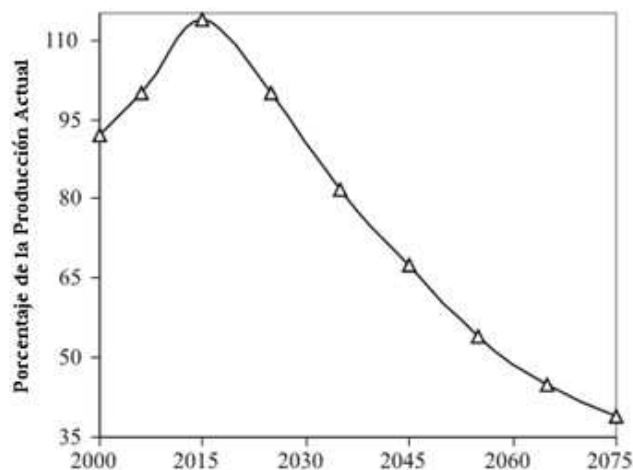


Figura 1.2.1. Argumentos sobre la producción global de crudo basados en la producción actual.

(2)

El término petróleo procede del Latín *petra*, “piedra”, y *óleum*, “aceite”. Es usado para describir un amplio intervalo de hidrocarburos que son encontrados en forma de gases, líquidos, o sólidos, presentes en la naturaleza. Las propiedades físicas del petróleo varían enormemente. El color varía desde amarillo pálido a rojo y marrón, y negro o grisáceo. Las dos formas más comunes son el petróleo crudo y el gas natural.

El *petróleo crudo* es una mezcla compleja que posee entre el 50 y 95% en peso de hidrocarburos. El primer paso en el refinado del crudo implica la separación del aceite en diferentes fracciones de hidrocarburos por destilación. Las fracciones principales de petróleo crudo están dadas en la Tabla 1.2.1. Debido a que hay un gran número de factores que influyen sobre el punto de ebullición de los hidrocarburos, estas fracciones de petróleo son mezclas complejas.

Tabla 1.2.1. Principales fracciones de petróleo crudo (2)

Fracción	Intervalo de Ebullición (K)	Número de átomos de carbono
Gas Natural	<295	C ₁ a C ₄
Petróleo éter	295 a 335	C ₅ a C ₆
Gasolina	315 a 475	C ₅ a C ₁₂ , pero mayormente C ₆ a C ₈
Queroseno	425 a 535	Mayormente C ₁₂ a C ₁₃
Diésel Fuel	475 a 625	Mayormente C ₁₀ a C ₁₅
Fuel oils	>535	C ₁₄ y superiores
Lubricantes	>675	C ₂₀ y por encima
Asfalto o coque	Residuo	Policíclicos

El *Gas Natural* (GN) consiste principalmente en alcanos de bajo peso molecular, con cantidades variadas de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, y en algunos casos sulfuro de hidrógeno y amonio. Una muestra típica de GN contiene un 80% de metano (CH₄), 7% de etano (C₂H₆), 6% de propano (C₃H₈), 4% de butano e isobutano (C₄H₁₀), y 3% de pentanos (C₅H₁₂).

El papel del GN en el suministro de energía mundial está creciendo rápidamente. El GN es la fuente de energía mundial primaria con el crecimiento más rápido. Las reservas y recursos de GN convencional son comparables en tamaño a las de crudo convencional, pero el consumo mundial de gas es considerablemente menor que el de crudo. Las reservas probadas de gas no están uniformemente distribuidas a lo largo del globo: el 41% de ellas están en Oriente Medio y el 27% en Rusia. Un pico en la producción de gas convencional podría ocurrir entre el 2020 y 2050. El GN cuenta

actualmente con un 25% de la producción mundial de energía. Las reservas mundiales de GN por país están dadas en la Tabla 1.2.2.

Tabla 1.2.2. Reservas mundiales de gas natural por país. (2)

País	Reservas (Pies Cúbicos)	País	Reservas (Pies Cúbicos)
Rusia	47.573	Pakistán	71
Irán	23.002	India	65
Qatar	14.400	Yugoslavia	48
Arabia Saudí	6.216	Yemen	48
Emiratos Árabes Unidos	6.000	Brunei	39
Estados Unidos	5.196	Hungría	37
Algeria	4.500	Tailandia	36
Venezuela	4.180	Papúa Nueva Guinea	35
Nigeria	3.500	Croacia	34
Iraq	3.100	Bangladesh	30
Turkeministán	2.860	Burma	28
Australia	2.548	Austria	25
Uzbekistán	1.875	Siria	24
Kazahstán	1.841	Irlanda	20

Holanda	1.770	Vietnam	19
Canadá	1.691	Eslovaquia	14
Kuwait	1.690	Mozambique	13
Noruega	1.246	Francia	11
Ucrania	1.121	Camerún	11
Méjico	835	Filipinas	10
Omán	821	Afganistán	10
Argentina	777	Turquía	9
Reino Unido	736	Congo	9
Bolivia	680	Sudán	9
Trinidad y Tobago	665	Túnez	8
Alemania	343	Taiwán	8
Indonesia	262	Namibia	6
Perú	246	Ruanda	6
Italia	229	Nueva Zelanda	6
Brasil	221	Bulgaria	6
Malasia	212	Israel	4
Polonia	144	Angola	4
China	137	Guinea Ecuatorial	4
Libia	131	Japón	4
Azerbaijan	125	Costa de Marfil	3

Colombia	122	Etiopía	3
Ecuador	105	Gabón	3
Rumanía	102	Ghana	3
Egipto	100	República Checa	3
Chile	99	Guatemala	3
Bahréin	91	Albania	3
Dinamarca	76	Tanzania	2
Cuba	71		

El *carbón* es básicamente carbono procedente de la descomposición de materias y plantas por la acción de bacterias en ausencia de oxígeno, usualmente bajo légamo y agua. El primer paso en la formación de carbón es la formación de turba, un material procedente de plantas comprimido que todavía contiene hojas y ramas. El segundo paso es la formación de carbón marrón o lignito. El lignito ha perdido ya la mayor parte de su humedad, oxígeno y nitrógeno. Es ampliamente usado como combustible para calefacción pero tiene bajo interés químico. En la tercera etapa, el carbón cambia sucesivamente a carbón subbituminoso, bituminoso y antracita.

No todos los depósitos de carbón han sido objeto del mismo grado de conversión. El carbón bituminoso es la forma más abundante de carbón y es la fuente de coque para la fusión, alquitrán de hulla, y otras muchas formas de combustibles químicamente modificados. Las propiedades químicas de las muestras típicas de carbón están recogidas en la Tabla 1.2.3.

Tabla 1.2.3. Propiedades químicas de muestras típicas de carbón. (2)

	Carbón de bajo rango	Carbón de alta volatilidad	Carbón de alto rango
Carbono, %	75,2	82,5	90,5
Hidrógeno, %	6,0	5,5	4,5
Oxígeno, %	17,0	9,6	2,6
Nitrógeno, %	1,2	1,7	1,9
Azufre, %	0,6	0,7	0,5
Humedad, %	10,8	7,8	6,5
Valor Calorífico, MJ/k	31,4	35,0	36,0

La producción mundial de carbón es aproximadamente igual a la producción de gas. El carbón es producido en minas profundas (carbón duro) y en minas superficiales (lignito). El carbón ha jugado un papel clave como fuente primaria de compuestos químicos orgánicos y fuente de energía. El carbón puede llegar a ser más importante como fuente de energía que como fuente de materiales con base de carbono, especialmente compuestos aromáticos, en el siglo XXI. El carbón representa el 26% del consumo de energía primaria a nivel mundial y el 37% de la energía consumida para la generación de electricidad.

La producción y consumo de carbón a nivel mundial en 1998 fue de 5.043 y 5.014 millones de toneladas, respectivamente. Las reservas mundiales recuperables y conocidas a nivel mundial de carbón en 1999 fueron de 1.087 miles de millones de toneladas. Las reservas de carbón están uniformemente extendidas a lo largo del globo: 25% en EEUU, 16% en Rusia y un 11,5% en China. Aunque el carbón es mucho más

abundante que el crudo y el gas a nivel mundial, las cuencas carboníferas pueden ser agotadas a escala regional.

Las *plantas nucleares* están basadas en uranio procedente de minas superficiales o por lixiviación. La energía nuclear ha sido usada para producir electricidad desde hace más de medio siglo. A nivel mundial, la energía nuclear representa el 6% de la energía, el 16% de la electricidad, y el 23% de la electricidad en países de la OECD. Los países de la OECD producen casi el 55% del uranio mundial. El consumo de energía nuclear a nivel mundial se incrementó rápidamente desde el 0,1% en 1970 al 7,4% en 1998. Este incremento fue especialmente alto en la década de 1980.

Las *fuentes de energía renovables* (RESs) contribuyeron con el 2% del consumo de energía mundial en 1998, incluyendo 7 exajulios de biomasa moderna y 2 exajulios de otras fuentes renovables. Las RESs están disponibles en la naturaleza. El aumento de los gases de efecto invernadero supone el aumento del calor atrapado (o descenso del calor radiado desde la superficie de la Tierra), con el consiguiente aumento de la temperatura terrestre. Las RESs son fuentes de energía primarias. La energía renovable es una energía limpia e inagotable como la energía de hidrógeno y la energía nuclear. El beneficio más importante de los sistemas de energía renovables es la disminución de la contaminación ambiental.

1.3. Fuentes de Energía Renovables

Las fuentes de energía renovables (RESs) son también llamadas fuentes de energía alternativas. Las RESs que usan recursos indígenas tienen el potencial para proveer de servicios energéticos con cero o casi cero emisiones de contaminantes del aire y gases de efecto invernadero. Las tecnologías para las energías renovables producen energías comerciales por conversión de materiales naturales en formas útiles de energía. Estas tecnologías usan la energía del sol y sus efectos directos e indirectos en la Tierra

(radiación solar, viento, saltos de agua y varias plantas, es decir, biomasa), fuerza gravitacional (mareas) y el calor del corazón de la Tierra (geotérmica) como recursos a partir de los cuales producir energía. Actualmente, las RESs suministran el 14% de la demanda mundial de energía. La energía hidráulica a gran escala suministra el 20% de la electricidad global. Las fuentes renovables están incluso más distribuidas que los recursos fósiles y nucleares. Las RESs están disponibles en la naturaleza, y son recursos primarios de energía.

Las RESs son derivadas de procesos naturales, mecánicos, térmicos y de crecimiento que se repiten entre sí a lo largo del ciclo de vida y se prevé que sean capaces de producir grandes cantidades de energía cuando sea necesario. Las tecnologías renovables como la fuerza del agua y del viento probablemente no ha experimentado el mismo rápido aumento en la productividad industrial como hicieron los combustibles fósiles. La parte de RESs se espera que aumente muy significativamente (del 30 al 80%) en 2100. La energía de la biomasa, viento y geotérmica son comercialmente competitivas y están haciendo progresos grandes. En 2005 la distribución del consumo de energía renovable como porcentaje del total de energía renovable en el mundo fue el siguiente: biomasa 46%, hidroeléctrica 45%, geotérmica 6%, viento 2% y solar 1%.

Los argumentos de las energías renovables dependen de la protección ambiental, la cual es una característica esencial del desarrollo sostenible. La producción de biomasa mundial está estimada en 146 miles de millones de toneladas métricas al año, situándose cuarta como fuente de energía y suministrando el 14% de las necesidades de energía mundiales. La biomasa representa ahora solo el 2% del consumo de energía primaria en países industrializados. Sin embargo, muchas de las poblaciones rurales en países en desarrollo, que representan el 50% de la población mundial, confían en la biomasa, principalmente en forma de madera, para combustible.

Sobre el 98% de las emisiones de carbono resultan de la combustión de combustibles fósiles. La reducción en el uso de combustibles fósiles reduciría considerablemente la cantidad de dióxido de carbono producido, al igual que los niveles de contaminantes. Muchos de los esfuerzos actuales para controlar tales emisiones se centran en tecnologías avanzadas que emitan menos carbono (es decir, una combustión más

eficiente) o nada de carbono tales como las energías nuclear, hidrógeno, solar, viento, geotérmica, u otras RESs. Las principales RESs y sus formas de uso son dadas en la Tabla 1.3.1.

Tabla 1.3.1. Principales energías renovables y sus formas de uso. (2)

Fuente de Energía	Conversión de la Energía y Opciones de Uso
Agua	Generación de energía
Biomasa	Generación de calor y energía, pirólisis, gasificación, digestión
Geotermia	Calefacción urbana, generación de energía, hidrotermia, rocas calientes
Solar	Sistemas solares caseros, desecadores solares, cocinas solares
Solar Directa	Fotovoltaica, generación de energía térmica, calentadores de agua
Viento	Generación de energía, generadores de viento, molinos de viento, bombas de agua
Olas	Numerosos usos
Mareas	Presas, corrientes de mareas

La energía renovable es una solución alternativa porque es limpia y respetuosa con el medio ambiente. Las RESs también producen niveles menores o nulos de gases de efecto invernadero y otros contaminantes en comparación con los combustibles fósiles a los que reemplaza. La Tabla 1.3.2 muestra la situación de la energía renovable global para el 2040.

Tabla 1.3.2. Situación de la energía renovable global para el 2040. (2)

	2001	2010	2020	2030	2040
Consumo total (millones de toneladas de crudo equivalentes)	10.038	10.549	11.425	12.352	13.310
Biomasa	1.080	1.313	1.791	2.483	3.271
Masas grandes de agua	22,7	266	309	341	358
Geotermia	43,2	86	186	333	493
Masas pequeñas de agua	9,5	19	49	106	189
Viento	4,7	44	266	542	688
Solar térmica	4,1	15	66	244	480
Fotovoltaica	0,2	2	24	221	784
Electricidad térmica solar	0,1	0,4	3	16	68
Marina (mareas/olas/océanos)	0,05	0,1	0,4	3	20
Fuentes de energía renovables totales	1.365,5	1.745,5	2.694,4	4.289	6.351
Contribución de las energías renovables (%)	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

Aproximadamente la mitad del suministro de energía mundial procederá de recursos renovables hacia el 2040, de acuerdo al European Renewable Energy Council (2006). El desarrollo más significativo en la producción de energía renovable será observado en las energías fotovoltaicas (de 0,2 a 784 Mtoe) y eólica (de 4,7 a 688 Mtoe) entre el 2001 y 2040.

1.4. Introducción: ¿qué es el Biodiésel?

La mayor parte de los componentes de aceites vegetales y grasas animales son los *triacilgliceroles* (TAG; comúnmente llamados *triglicéridos*). Químicamente, los TAG son ésteres de ácidos grasos (FA) con glicerol (1,2,3-propanotriol; el *glicerol* es a menudo también llamado *glicerina*). El TAG de aceites vegetales y grasas animales contiene típicamente diferentes tipos de FA. Así, de esta manera, diferentes FA pueden estar unidos a una cadena de glicerol. Los diferentes tipos de FA que están contenidos en el TAG comprenden las características o composición del FA del aceite vegetal o grasa animal. Porque aunque diferentes FA tienen diferentes propiedades físicas y químicas, el perfil del FA es probablemente el parámetro más importante que afecta en las correspondientes propiedades del aceite vegetal o grasa animal.

Para obtener *biodiésel*, el aceite vegetal o grasa animal es sometido a una reacción química denominada *transesterificación*. En esta reacción, el aceite vegetal o grasa animal se hace reaccionar en presencia de un catalizador (generalmente básico) con un alcohol (usualmente *metanol*, u otro alcohol de bajo peso molecular) para obtener los correspondientes *alquil ésteres* (o para metanol, metil ésteres) de la mezcla de FA presente en el aceite vegetal o grasa animal. La Figura 1.4.1 muestra la reacción de transesterificación.

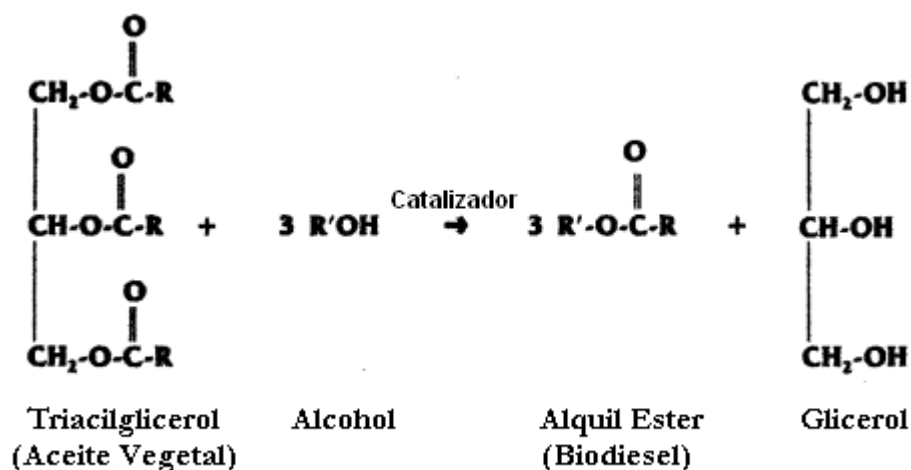


Figura 1.4.1. Reacción de transesterificación. R es una mezcla de varias cadenas de ácidos grasos. El alcohol usado para producir biodiésel es generalmente metanol ($\text{R}' = \text{CH}_3$). (3)

El biodiésel puede ser producido a partir de una gran variedad de materias primas. Estas materias primas incluyen los aceites más comunes (por ejemplo soja, palma, cacahuete, coco, colza, girasol) y grasas animales (usualmente sebo) al igual que aceites residuales (por ejemplo aceites de fritura usados). La elección de la materia prima depende enormemente de la orografía. Dependiendo del origen y calidad de la materia prima, el proceso de producción necesitará de cambios.

El biodiésel es miscible con el diésel obtenido del petróleo (petrodiésel) en todas las proporciones. En muchos países, esto ha permitido el uso de mezclas de biodiésel con petrodiésel en vez de biodiésel puro. Es importante tener en cuenta que estas mezclas con petrodiésel no son “biodiésel”. A menudo las mezclas con petrodiésel son denotadas con acrónimos tales como B20, que indica una mezcla del 20% de biodiésel con petrodiésel. Por supuesto los aceites vegetales y grasas animales no transesterificados no deberían ser llamados “biodiésel”.

El metanol es usado como alcohol para producir biodiésel porque es el alcohol más barato de todos, aunque otros alcoholes tales como etanol o iso-propanol pueden

generar un biodiésel con mejores propiedades. A menudo los productos resultantes son también llamados *metil ésteres de ácidos grasos* (FAMES) en vez de biodiésel.

El biodiésel tiene varias *ventajas* distintivas comparadas con el petrodiésel, además de ser totalmente competitivo con éste en la mayoría de los aspectos técnicos:

- Procede de una fuente renovable, evitando así la dependencia y conservación del petróleo.
- Es biodegradable.
- Reduce gran parte de las emisiones contaminantes (con excepción de los óxidos de nitrógeno, NO_x).
- Alto punto de inflamación, por lo tanto un manejo y almacenamiento más seguros.
- Excelente capacidad de lubricación, algo que es realmente importante frente al petrodiésel, con menor capacidad

Algunos *problemas* asociados al biodiésel son su alto precio inherente, el cual es, en muchos países, regulado por leyes e incentivos regulatorios en forma de impuestos; escape de emisiones de NO_x ligeramente superiores; estabilidad en presencia de aire (estabilidad a la oxidación), y propiedades del fluido a bajas temperaturas, que son especialmente relevantes en Norte América. El alto precio puede, en parte, ser reducido por el uso de materias primas más baratas, lo cual ha hecho surgir el interés en aceites residuales, como de fritura.

¿Por qué los aceites vegetales y grasas animales son transesterificados a alquil ésteres?

La principal razón por la que aceites vegetales y grasas animales son transesterificados a alquil ésteres (biodiésel) es que la viscosidad cinemática del biodiésel es muy próxima a la del petrodiésel. La alta viscosidad de los aceites y grasas sin transesterificar generan problemas operacionales en el motor diésel tales como depósitos en varias partes del mismo.

¿Por qué los aceites vegetales y grasas animales y sus derivados pueden ser usados como combustibles alternativos?

El hecho de que aceites vegetales y grasas animales, y sus derivados, sean tan adecuados y estén capacitados para funcionar como combustibles demuestra la similitud con el petrodiésel, o al menos con algunos de sus componentes. La propiedad que mejor muestra la aptitud es llamada *número de cetano*.

Además de las propiedades de ignición expresadas en el número de cetano, otras muchas propiedades son importantes para determinar la aptitud del biodiésel como combustible. Calor de combustión, punto de congelación, punto de turbiedad de un aceite, viscosidad cinemática, estabilidad a la oxidación y lubricidad son otros de los muchos parámetros importantes.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

Algunos estudios previos realizados sobre la materia de mi trabajo fin de carrera son los siguientes:

- a) Masato Kouzu, Takekazu Kasuno, Masahiko Tajika, Yoshikazu Sugimoto, Shinya Yamanaka, Jusuke Hidaka. (2008). "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production". Fuel 87 (2008) 2798-2806.

Se explican las diferencias en el estudio de catalizadores alternativos basados en compuestos cálcicos, tales como óxido de calcio, hidróxido de calcio y carbonato cálcico, comparando las actividades de cada uno de ellos y haciendo uso de varias materias primas diferentes.

- b) Mónica C.G. Albuquerque, José Santamaría-González, Josefa M. Mérida-Robles, Ramón Moreno-Tost, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonio Jiménez-López, Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr., Pedro Maireles-Torres. (2008). "MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes". Applied catalysis A: General 347 (2008) 162-168.

Se explica la actividad catalítica de varios catalizadores alternativos, esta vez basados en óxidos de MgM, siendo M = Al y Ca, en diversas relaciones molares Mg/M.

- c) Royon, D., Ellenrieder, G., Daz, M.y Locatelli, S. "Síntesis enzimática de biodiésel usando ter-butanol como solvente". Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa).

En este estudio ya se introduce el uso de enzimas y lipasas como catalizadores, empleando un solvente orgánico, e igualmente se comparan las conversiones logradas.

- d) Sung Ho Ha, Mai Ngoc Lan, Sang Hyun Lee, Sung Mi Hwang, Yoon-Mo Koo. (2007) "Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids". *Enzyme and Microbial Technology* 41 (2007) 480-483.

En este artículo se estudia la transesterificación empleando una lipasa (Novozym 435), con una gran variedad de solventes, entre los que se encuentran el tert-butanol; se comparan los resultados obtenidos en cada uno de los casos, tratando de averiguar el solvente más eficiente.

Para comentar las causas de la aparición del biodiésel hay que remontarse a 1997, cuando en la ciudad japonesa de Kyoto, los países industrializados (excepto Estados Unidos, que se negó porque tanto China como India no firmaban el tratado, debido a que sólo eran "países en vías de industrialización") se comprometían no solo a mantener, sino a rebajar en un 5,2% las emisiones de 6 gases causantes del efecto invernadero tomando como referencia el nivel en 1990, en el período 2008-2012. La Unión Europea encabezó dicha firma, comprometiéndose a bajar todavía más de lo pactado, aunque repartió las cargas entre los miembros según su grado de contaminación y sus posibilidades. Todo esto tras encargar un estudio, del que se dedujo que la U.E con los 25 países miembros gastaría el 38% mundial de los productos derivados del petróleo, y que, además, el parque automovilístico europeo aumentaría un 2% anual. Tras esto, se llegó a la conclusión de apostar por energías renovables y/o menos contaminantes que el petróleo. Para ello, se fomentaría el uso de biocombustibles, y energías fotovoltaica, solar y eólica, además de la investigación de las posibilidades del hidrógeno.

Con estos hechos, se empiezan a desarrollar dichas energías, y, entre ellas, el biodiésel...

Los objetivos del biodiésel son bien claros: actualmente el mundo necesita de nuevos recursos para combatir el uso desproporcionado del petróleo y sus derivados como fuente de energía.

CAPÍTULO 3

OBJETIVO

3. OBJETIVO

El *objetivo* de este trabajo fin de carrera consiste en llevar a cabo, desde el punto de vista experimental, un estudio sobre la eficacia y rendimiento de algunos catalizadores alternativos empleados en la obtención de biodiésel, analizando las ventajas e inconvenientes frente a los catalizadores homogéneos empleados hoy en día a nivel industrial.

Junto a ello se analizarán algunas propiedades del biodiésel, aquellas que sean factibles desde el punto de vista técnico y según el equipamiento del laboratorio.

Junto a este apartado empírico, se acompaña un extenso e importante estudio bibliográfico en el que se destacan los siguientes capítulos relacionados con el biodiésel:

- Materias primas utilizadas.
- Catalizadores empleados en la reacción química.
- Propiedades como combustible.
- Emisiones de escape.
- Estado actual de la industria del biodiésel.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y

MÉTODOS

4.1. Ensayo I.

4.2. Ensayo II.

4.3. Ensayo III.

4.4. Ensayo con metóxido sódico.

4.5. Cromatografía de gases.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y Métodos

Los materiales utilizados en los diferentes ensayos son:

4.1. Ensayo I:

- Aceite de soja más girasol (34%/66%).
- Novozym 435 (lipasa de *Candida antarctica* tipo B inmovilizada en resina acrílica).
- Metanol
- Tert-butanol como solvente.

Para llevar a cabo el ensayo usando la lipasa como catalizador, me he basado en algunos datos tomados de la referencia bibliográfica número 15, según la cual se utilizan:

- Recipiente con tapa a rosca a 50°C y 189 rpm.
- 9 g de aceite.
- 2,5 ml de metanol.
- 0,15 g de catalizador.

Para comenzar los ensayos, el primer paso consiste en medir la densidad del aceite que voy a utilizar, para hallar el volumen que he de añadir.

- Medición de la Densidad del Aceite ($\rho = \Delta m / v$)

El aceite empleado es un aceite comercial, marca Koipesol©, mezcla de aceite de soja (34 %) y aceite de girasol (66 %).

Para hallar la densidad, expresada por la letra ρ como medida de cuánta masa hay contenido en una unidad de volumen, utilizo la técnica de “diferencia de masas”: tomo un matraz de 5 ml; lo peso vacío; lo peso lleno de aceite; mido la diferencia de masas (Δm) y calculo la densidad. A continuación muestro un cuadro resumen de ello:

Tabla 4.1.1. Densidad del aceite.

Ensayo	m vacío (g)	m lleno (g)	Δm (g)	Volumen (ml)	Densidad (g/ml)
N° 1	10,606	15,170	4,564	5	0,9128
N° 2	10,589	15,137	4,548	5	0,9096
N° 3	10,584	15,091	4,507	5	0,9014

Densidad media =
0,90793 g/ml

4.1.1. Ensayo E1-1

Para este ensayo tomé las siguientes cantidades:

ACEITE = 9 g \equiv 9,91 ml \approx 10 ml

METANOL = 2,5 ml

CATALIZADOR = 0,15 g

TERT-BUTANOL = 1 ml

Con estos datos, la relación molar metanol:aceite es de 6:1, la considerada como estándar para la reacción de transesterificación.

- Cálculo del peso molecular del aceite ($P_{m,A}$)

Metanol: peso molecular ($P_{m,M}$) = 32,04 y $\rho_M = 0,792$ g/ml

Si tomamos 2,5 ml y usando la $\rho_M \rightarrow m_M = 1,98$ g

Moles metanol (n_M) = $m_M/P_{m,M} = 0,0618$ moles y si $n_M/n_A = 6:1$;

$n_A = n_M/6 = 0,0103$ moles

Usando la definición de $n = m/P_m \Rightarrow P_{m,A} = m_A/n_A = 9/0,0103 = 873,786$

Es importante destacar que, para eliminar del tert-butanol toda el agua posible, lo tuve puesto en la estufa a 60°C durante 24 h, eliminando uno de los factores más perjudiciales para el biodiésel: la presencia de agua, y de igual manera para el cromatógrafo, en el cual no se puede introducir agua por las características de la columna.

Este proceso de secado lo repetí siempre antes de cada ensayo, ya que el tert-butanol tiende a cristalizarse a temperatura ambiente, cuyo punto de fusión es de 25,69 °C.

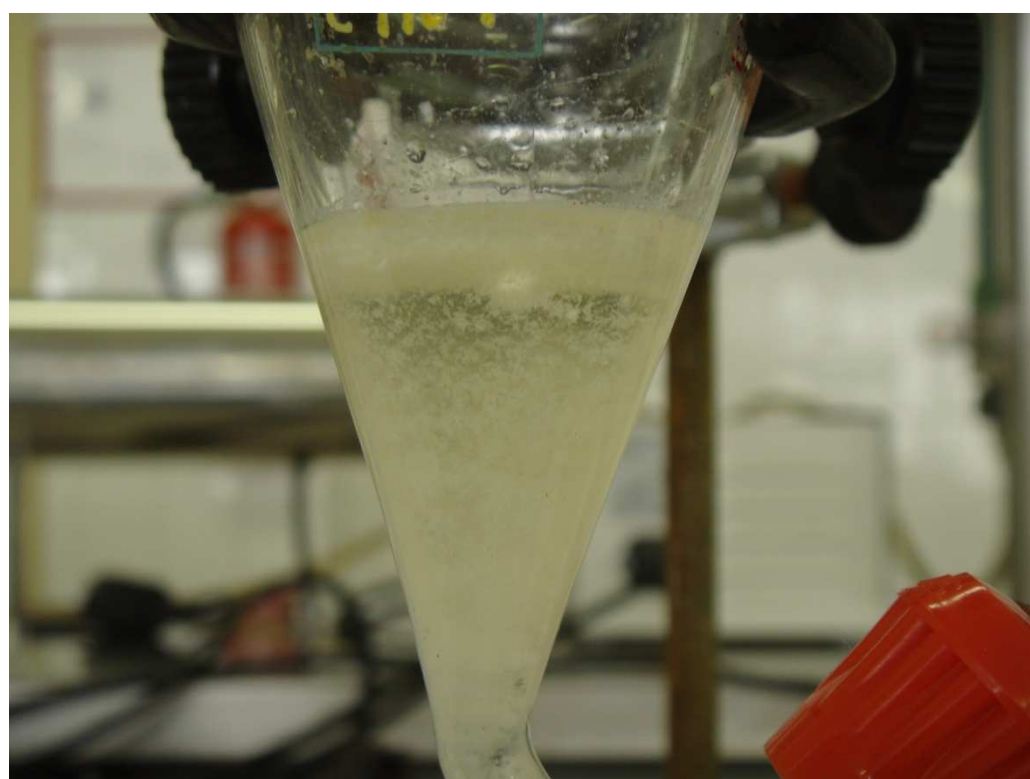


Tras llevar a cabo la reacción durante un período de 24 horas, garantizando la máxima conversión de los triacilgliceroles en FAMEs, realicé una decantación para separar la capa superior CS (metil ésteres y aceite sin reaccionar) de la capa inferior CI (glicerol, metanol y tert-butanol si hubiera). Para este ensayo, esta separación física no resultó satisfactoria (Ver Fotografías 4.1.2 y 4.1.3), quedando el resultado como una especie de emulsión:

Fotografía 4.1.1. Reacción de transesterificación.



Fotografía 4.1.2. Resultado del Ensayo E1-1.



Fotografía 4.1.3. Resultado del Ensayo E1-1, segunda imagen.

Este ensayo fue insatisfactorio y, por consiguiente, no se analizó en el cromatógrafo de gases.

4.1.2. Ensayo E1-2

Tomando como base el artículo bibliográfico con referencia número 18, tomé las siguientes cantidades:

- Aceite: 1,5 ml.
- Metanol: a diferentes relaciones molares.
- Tert-butanol: 1,5 ml.
- Catalizador: 2 % peso basado en peso de aceite.

Para este ensayo preparé dos sub-muestras, y cada una por duplicado:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{E1-2a : relación M:A = 4:1} \\ \text{E1-2b : relación M:A = 6:1} \end{array} \right\}$$

✓ Muestra E1-2a (R M:A = 4:1)

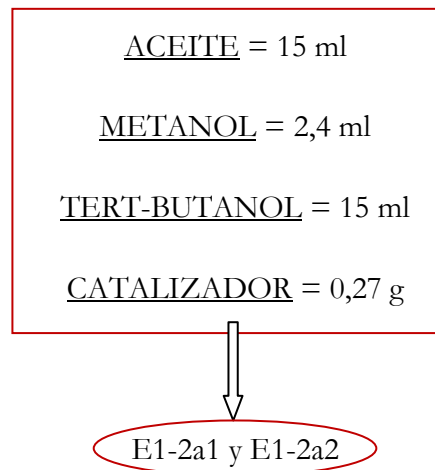
ACEITE: 1,5 ml \rightarrow m = 1,361895 \rightarrow n = 0,0015 moles

METANOL: n = 0,006 moles \rightarrow m = 0,19224 \rightarrow V = 0,24 ml

TERT-BUTANOL: V = 1,5 ml

CATALIZADOR: m = 0,02 \cdot m_A = 0,027 g

Para tomar mayores cantidades lo multipliqué todo por 10:



Las denotaciones de las muestras irán siempre acompañadas por las letras CS, referentes a “capa superior”, obtenida tras el post-tratamiento de decantación usado en cada una de ellas. (Ver Fotografías 4.1.4 y 4.1.5).



Fotografía 4.1.4. Ensayos con lipasa 1.



Fotografía 4.1.5. Ensayo con lipasa 2.

✓ Muestra E1-2b (R M:A = 6:1)

ACEITE : 1,5 ml \rightarrow m = 1,361895 \rightarrow n = 0,015 moles

METANOL : n = 0,09 moles \rightarrow m = 0,28836 g \rightarrow V = 0,364 ml

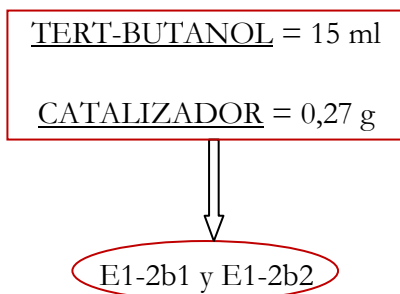
TERT-BUTANOL : 1,5 ml

CATALIZADOR : m = 0,02 \cdot m_A = 0,027 g

Para tomar mayores cantidades tomo un múltiplo de 10:

ACEITE = 15 ml

METANOL = 3,64 ml



Para apreciar mejor la decantación y separación de las fases adjunto la siguiente fotografía (Fotografía 4.1.7).

Lo que se consigue con la adición del solvente, en este caso tert-butanol, es que la reacción no se lleve a cabo en la interfase entre metanol y aceite, que son bastante inmiscibles, sino que haya una mejor interacción entre las fases y con ello una aceleración de la reacción.



Fotografía 4.1.7. Separación de fases en el proceso de decantación.

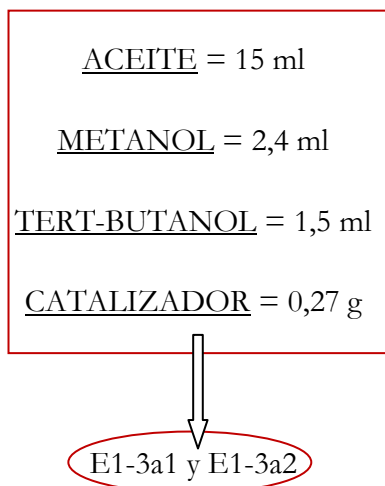
4.1.3. Ensayo E1-3

Para este tercer ensayo con la lipasa utilicé las mismas cantidades de aceite, metanol y catalizador que las empleadas en el ensayo E1-2, pero para el tert-butanol empleé solo 1,5 ml.

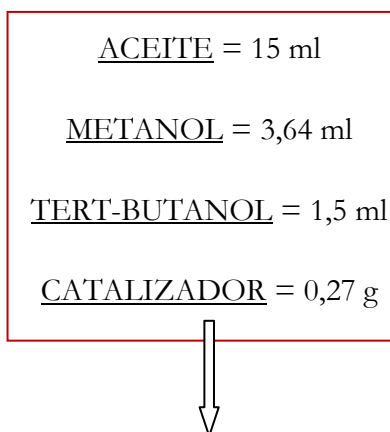
De igual manera voy a trabajar con dos relaciones molares M:A diferentes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{E1-3a : relación M:A = 4:1} \\ \text{E1-3b : relación M:A = 6:1} \end{array} \right\}$$

- ✓ Muestra E1-3a (R M:A = 4:1)



- ✓ Muestra E1-3b (R M:A = 6:1)



E1-3b1 y E1-3b2

4.2. Ensayo II y 4.3. Ensayo III

- Aceite de soja más girasol (34%/66%).
- Óxido de Calcio (CaO) e Hidróxido de Calcio (Ca(OH)₂).
- Metanol

Para este segundo y tercer ensayo tomé como referencia el artículo número 12 de la bibliografía, según el cual se toman:

- 100 ml de aceite
 - 50 ml de metanol
- } R M:A = 12:1
- 14 mmol de catalizador

Como tengo dos catalizadores distintos, las cantidades a emplear de cada uno de ellos son las siguientes:

➤ *Óxido de calcio (CaO)*

$P_{m\text{ CaO}} = 56 \text{ g/mol}$ Si se toman 14 mmol:

$$56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{10^3 \text{ mmol}} \cdot 14 \text{ mmol} = 0,784 \text{ g}$$

➤ *Hidróxido de calcio (Ca(OH)₂)*

$P_{m\text{ Ca(OH)}_2} = 76 \text{ g/mol}$ Si se toman 14 mmol:

$$76 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{10^3 \text{ mmol}} \cdot 14 \text{ mmol} = 1,064 \text{ g}$$

Con estos cálculos ya tengo las cantidades de catalizador necesarias para llevar a cabo la reacción.

4.2.1 Ensayo E2-1

En estos ensayos con óxido de calcio, hice tres muestras porque uno de los principales problemas del óxido cálcico es su facilidad para hidratarse estando simplemente en contacto con el aire. Tras varios ensayos inválidos tomé estos tres como representativos de la reacción de transesterificación catalizada por CaO.

✓ Muestra E2-1a

ACEITE = 100 ml

METANOL = 50 ml

CaO = 0,78 g

De igual manera estas muestras fueron sometidas a un proceso de decantación para separar el sistema bifásico, como se muestra en las tres siguientes fotografías:



Fotografía 4.2.1. Decantación con óxido de calcio 1.



Fotografía 4.2.2. Decantación con óxido de calcio 2.



Fotografía 4.2.3. Decantación con óxido de calcio 3.

✓ Muestra E2-1b

ACEITE = 100 ml

METANOL = 50 ml

CaO = 0,78 g

✓ Muestra E2-1c

ACEITE = 100 ml

METANOL = 50 ml

CaO = 0,78 g

4.3.1. *Ensayo E2-2*

En este tercer caso, utilicé hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como catalizador, llevando a cabo dos submuestras:

✓ Muestra E2-2a

ACEITE = 100 ml

METANOL = 50 ml

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ = 1,064 g

✓ Muestra E2-2b

ACEITE = 100 ml

METANOL = 50 ml

Ca(OH)₂ = 1,064 g

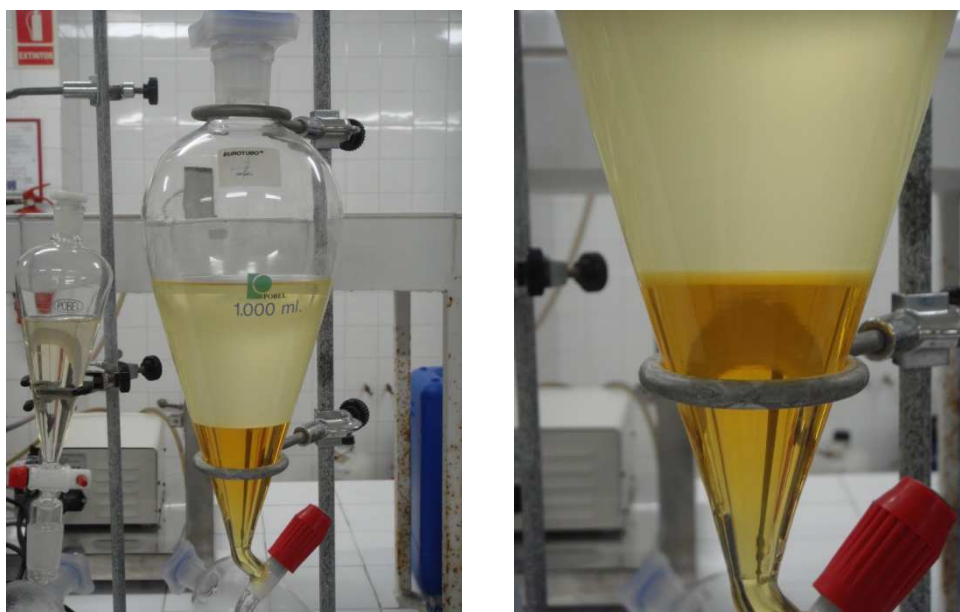
4.4. Ensayo con metóxido sódico

Tras realizar tres ensayos distintos con catalizadores alternativos para la síntesis de biodiésel, hice un nuevo ensayo según las pautas y materiales estándares a nivel industrial para la producción de biodiésel: aceite, metanol, hidróxido de sodio y tert-butanol.

Para ello seguí los siguientes pasos:

- 500 ml de aceite
- 2,5 g de NaOH
- 110 ml de metanol

Estos tres productos se mezclan y se ponen a calentar a una temperatura de 55-70°C, junto con agitación, durante 24 horas, con el fin de lograr la máxima conversión; tras ello se lleva a cabo una decantación posterior, para separar físicamente las fases (Ver Fotografías 4.4.1 y 4.4.2).



Fotografías 4.4.1 y 4.4.2. Decantación de la reacción con metóxido sódico.

4.5. Cromatografía de gases

Para analizar las muestras, en todos los ensayos, utilicé la *cromatografía de gases (CG)*, como técnica analítica cualitativa. El cromatógrafo empleado fue un Varian Star 3400 CX, con un detector de ionización de llama, una columna capilar de 30 m de longitud y $0,2 \mu$ de diámetro, con un relleno de sílice fundida. El programa de temperatura del análisis cromatográfico fue el siguiente:

- Temperatura inicial: 70 °C.
- Temperatura final: 280 °C.
- Rampa de velocidad: 3°C/min.

El cromatógrafo de gases utiliza tres gases: helio comprimido a 5 bar, aire sintético a 4 bar e hidrógeno comprimido a 4 bar. El helio actúa como gas transportador, mientras que el hidrógeno actúa como gas combustible para el funcionamiento de la llama.

La temperatura del inyector y del detector se sitúa, ambos, a 280°C. Algunas fotografías del equipo son las siguientes:



Fotografía 4.5.1.



Fotografía 4.5.2.



Fotografía 4.5.3.

El software utilizado para el análisis cromatográfico fue el Star Chromatography Workstation Version 4.51.

A la hora de llevar a cabo el análisis por cromatografía de gases, la muestra se introducía mediante una jeringa como la de la imagen (Fotografía 4.5.4), que toma una cantidad de un 1 μ l:



Fotografía 4.5.4. Jeringa de inyección.

Además las muestras se mezclan con hexano para extraer los FAMES, y que se percibe en el cromatograma por el primer gran pico que aparece en los primeros segundos del análisis, y de igual manera en el “report” o informe, que es un documento que registra todos los picos que detecta el cromatógrafo, junto a algunas propiedades de los mismos como: resultado, tiempo de retención, área y anchura.

CAPÍTULO 5

PRODUCCIÓN DE

BIODIÉSEL

- 5.1. Principios de la reacción de transesterificación.
- 5.2. Materias primas y tecnologías alternativas para la producción de biodiésel.

5. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

5.1. Principios de la reacción de transesterificación.

Introducción

Existen cuatro métodos para reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales con el fin de hacerlos útiles para la utilización en los motores diésel comunes sin problemas operacionales tales como la aparición de depósitos en el motor: mezcla con petrodiesel, pirólisis, microemulsión y transesterificación. La transesterificación es el método más común y es la única reacción de las que se obtienen unos productos a los que se denominan *alquil ésteres de aceites y grasas*, o *biodiésel*. Los otros métodos son tratados en capítulos posteriores.

Los ésteres comúnmente preparados son metil ésteres, porque el metanol es el alcohol menos caro, aunque hay excepciones en algunos países. En Brasil, por ejemplo, donde el etanol es menos caro, etil ésteres son usados como fuel. Además de metanol y etanol, ésteres de aceites vegetales y grasas animales con otros alcoholes de bajo peso molecular fueron investigados con fines productivos, junto a sus propiedades como biodiésel. Algunas propiedades de varios ésteres se encuentran listadas en las tablas del Apéndice A. La Tabla 5.1.1 de este capítulo contiene una lista de alcoholes C_1 - C_4 y sus propiedades más relevantes. La información sobre aceites vegetales y grasas animales usadas como materias iniciales en la reacción de transesterificación aparecen en el Apéndice A.

Tabla 5.1.1. Propiedades de alcoholes C₁-C₄. (3)

Compuesto	Peso Molecular	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/ml)
Metanol	32,042	65	-93,9	0,7914
Etanol	46,069	78,5	-117,3	0,7893
1-Propanol	60,096	97,4	-126,5	0,8035
2-Propanol (iso-Propanol)	60,096	82,4	-89,5	0,7855
1-Butanol (n-Butanol)	74,123	117,2	-89,5	0,8098
2-Butanol	74,123	99,5	-	0,8080
2-Metil-1-Propanol (iso-butanol)	74,123	108	-	0,8018
2-Metil-2-Propanol (tert-butanol)	74,123	82,3	25,5	0,7887

Además de aceites vegetales y grasas animales, otras materias tales como aceites de fritura usados pueden ser aptas para la producción de biodiésel; sin embargo, cambios en el procedimiento de la reacción tienen frecuentemente relación con la presencia de agua o ácidos grasos libres (FFA) en las materias. La presente sección trata la reacción de transesterificación en su aplicación más común en aceites vegetales. Materias primas alternativas y procesos, brevemente indicados aquí, serán tratados más adelante. El esquema general de la reacción de transesterificación fue presentado en la introducción y es dado de nuevo en la Figura 5.1.1.

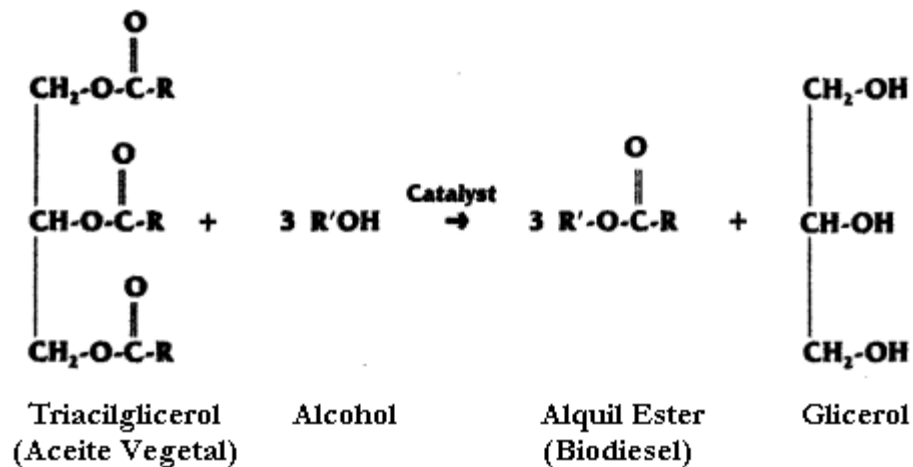


Figura 5.1.1. Reacción de transesterificación. R es una mezcla de varias cadenas de ácidos grasos. El alcohol usado para producir biodiesel es generalmente metanol ($\text{R}' = \text{CH}_3$). (3)

Di- y monoacilgliceroles son formados como intermedios en la reacción de transesterificación. La Figura 5.1.2 representa cualitativamente la conversión frente al tiempo de reacción para una reacción de transesterificación teniendo en cuenta los intermediarios di- y monoacilgliceroles. Algunos detalles reales en esta figura, tales como concentraciones finales de los glicéridos y concentraciones máximas para di- y monoacilgliceroles, pueden variar de reacción en reacción dependiendo de las condiciones. La escala de la figura puede variar si la concentración (mol/l) es representada frente al tiempo en vez de conversión.

Además del tipo de catalizador (básico o ácido), algunos parámetros de la reacción de transesterificación con catálisis básica que fueron estudiados incluyen la relación molar alcohol-aceite, temperatura, tiempo de reacción, grado de refinamiento del aceite y efecto de la presencia de humedad y FFA. Para lograr los mejores resultados en la reacción, el alcohol debe estar libre de humedad y el FFA presente en el aceite tener un valor inferior al 0,5%.

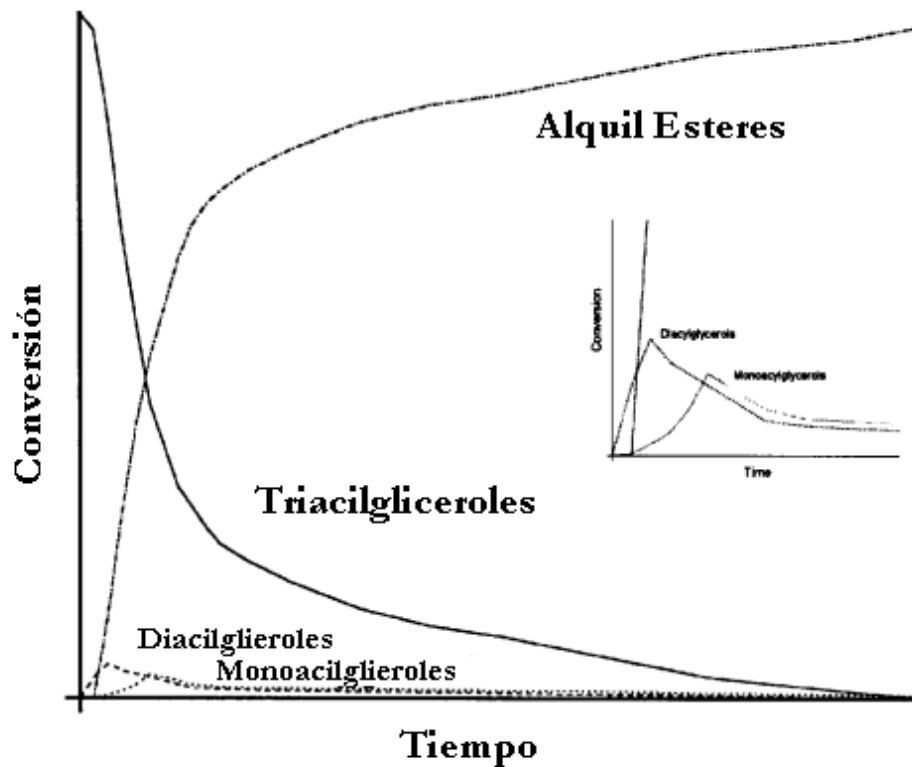


Figura 5.1.2. Gráfico cualitativo de conversión en una reacción de transesterificación indicando concentraciones relativas de aceite vegetal (triacilglicerol), intermedios di- y monoacilglicerol, al igual que el metil éster como producto. (3)

La ausencia de humedad en la reacción de transesterificación es importante porque de acuerdo a la ecuación (mostrada para metil ésteres),



La hidrólisis de los alquil ésteres formados a FFA puede ocurrir. Similarmente, porque los triacilglicerol son también ésteres, la reacción de los triacilglicerol con agua puede formar FFA. A 32°C, la transesterificación tiene una conversión del 99% en 4

horas usando un catalizador básico (NaOH o NaOMe). A temperaturas superiores a 60°C, usando una relación molar alcohol:aceite de al menos 6:1 y aceites totalmente refinados, la reacción se completa en una 1 hora, produciendo metil, etil, o butil ésteres. Estos parámetros (temperatura de reacción de 60°C y relación molar metanol:aceite de 6:1) se han convertido en un estándar para la transesterificación usando metanol. Otros alcoholes (etanol y butanol) requieren temperaturas mayores (75 y 114°C, respectivamente) para lograr óptimas conversiones. Los alcóxidos en solución con el correspondiente alcohol (obtenido por reacción directa del metal con alcohol o por electrólisis de sales) tienen la ventaja sobre los hidróxidos de que la reacción de formación de agua tiene lugar, conforme a la siguiente reacción:



Esta reacción, sin embargo, es la causante de la formación de alcóxidos cuando la reacción de transesterificación se cataliza usando NaOH o KOH. Los catalizadores son higroscópicos; algunas precauciones, tales como blanqueado con nitrógeno, deben ser tenidas en cuenta para prevenir el contacto con la humedad. El uso de alcóxidos también reportan la formación de glicerol de mayor pureza después de la reacción.

Efectos similares a estos fueron observados en estudios de transesterificación de sebo de vaca. FFA e, incluso más importantemente, agua, debían ser mantenidos en niveles los más bajos posibles. NaOH fue más efectiva que el alcóxido; sin embargo, esto podía haber sido resultado de las condiciones de la reacción.

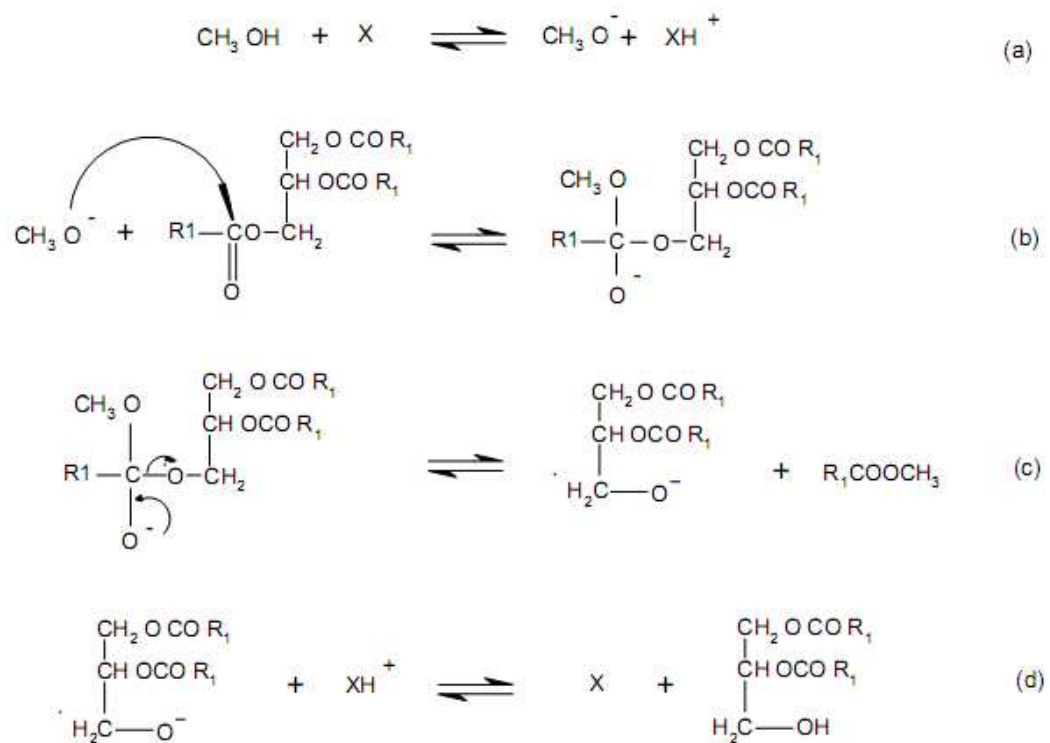
En principio, la transesterificación es una reacción reversible, aunque en la producción de alquil ésteres de aceites vegetales (biodiésel), la reacción inversa no ocurre o es despreciable porque el glicerol formado no es miscible con el producto, llegando a un sistema con dos fases. La transesterificación de aceite de soja con metanol o 1-butanol se considera una reacción cinética de pseudo primer orden o segundo orden, dependiendo de la relación molar alcohol:aceite (30:1 y 6:1 respectivamente; empleando NaOBu como catalizador), mientras que la reacción inversa fue de segundo orden.

La adición de cosolventes tales como tetrahidrofurano (THF) o metil tert-butil éter (MTBE) a la reacción de metanólisis supone una aceleración significativa de la reacción

de los aceites vegetales; pero algunos parámetros como relaciones molares pueden verse afectadas por estos cosolventes. Otras posibilidades de aceleración de la reacción de transesterificación son microondas o radiación ultrasónica. También destacar el uso de otros materiales como alquilguanidinas que, con un soporte de poliestireno o zeolitas, pueden también actuar como catalizadores.

Mecanismo de la reacción de transesterificación

El mecanismo de la reacción de transesterificación es el siguiente (Fuente: ¹⁸):



R1 = radicales alquilo. X = catalizador

En el paso (a) de la reacción el alcohol (CH₃OH) reacciona con el catalizador básico. R1 es el grupo alquilo que forma parte de la cadena del ácido graso del triglicérido. En el paso (b) el radical cargado negativamente (CH₃O⁻) reacciona con el doble enlace del

grupo carbonilo del triglicérido. En el paso (c) se forma una molécula del éster alquílico ($R_1COO CH_3$)-en nuestro caso específico se trata del metil éster. En el paso (d) se regenera el catalizador formándose un diglicérido. Los pasos (a) al (d) se repiten hasta la desaparición del triglicérido con la formación del monoalquil éster y glicerina como productos finales.

Producción Industrial

Los procesos usados para el refinado de la materia prima y posterior conversión a biodiésel determinan si el biodiésel obtenido cumple las especificaciones para usarse como combustible. Esta sección describe brevemente el proceso y producción de biodiésel y como esto afecta en la calidad del combustible. Vamos a tratar la cuestión según se realiza en Estados Unidos, donde la mayor parte del biodiésel se produce por reacción de aceite de soja o aceite de cocina usados con metanol, siguiendo el estándar de calidad ASTM D 6751-02.

Para la transesterificación catalizada por medios básicos, la Figura 5.1.3 muestra un diagrama esquemático del proceso de producción de biodiésel, empleando materias primas con bajos niveles de FFA. Estos son aceite de soja, aceite de colza y aceites residuales de cocinas.

Alcohol, aceite y catalizador son mezclados en un reactor y agitados durante aproximadamente una hora a $60^{\circ}C$. Plantas más pequeñas a menudo usan reactores por lotes pero plantas más grandes (producciones mayores a 4 millones de litros por año) usando procesos en continuo, emplean reactores de tanque agitado (CSTR) o reactores de flujo pistón. La reacción es algunas veces llevada a cabo en dos etapas, añadiendo aproximadamente el 80% de alcohol y catalizador al aceite en una primera fase del CSTR. Entonces, el producto resultante del reactor 1 pasa a través de una etapa para retirar el glicerol formado, antes de entrar en un segundo reactor. El 20% restante de alcohol y catalizador son añadidos en este segundo reactor. Este sistema proporciona un nivel de conversión de la reacción muy alto, mejor que llevarlo a cabo en una sola etapa.

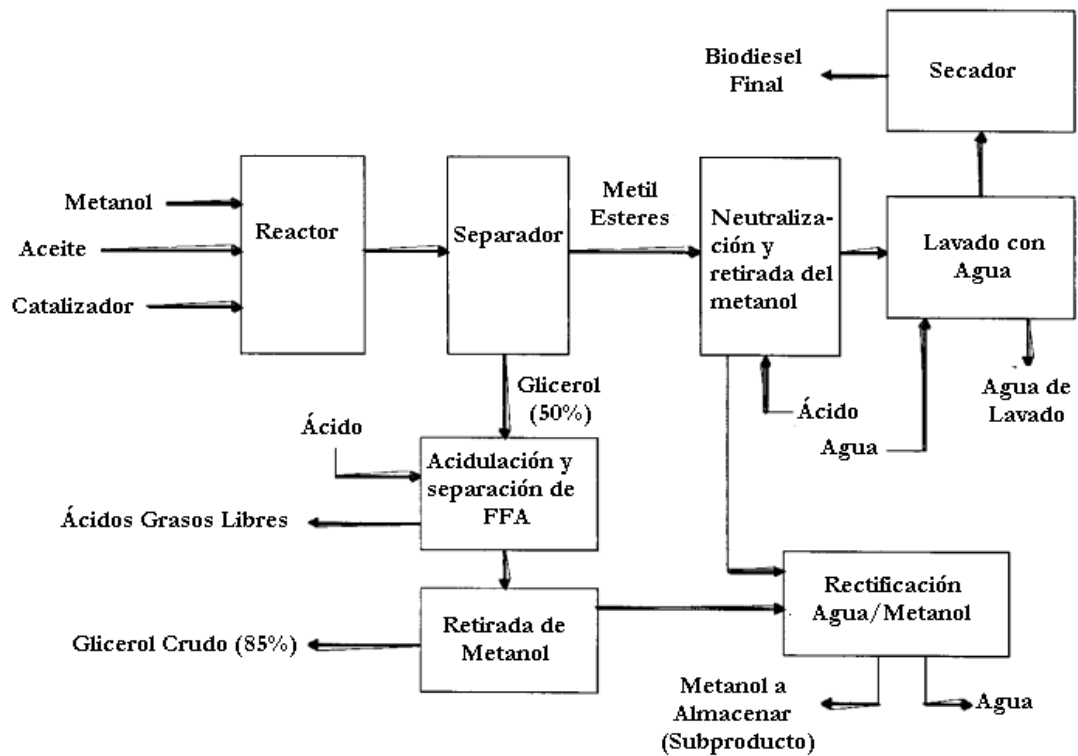
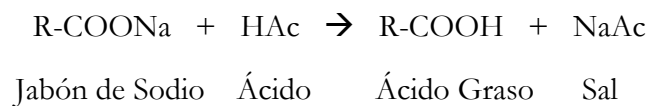


Figura 5.1.3. Diagrama de Flujo de Proceso para la Producción de Biodiesel. (3)

A continuación de la reacción, el glicerol es retirado de los metil ésteres formados. Debido a la baja solubilidad del glicerol en los ésteres, esta separación generalmente ocurre rápidamente, y puede realizarse en un decantador o un centrifugador. El exceso de metanol tiende a actuar como solubilizador y puede retrasar la separación. Sin embargo, este exceso de metanol es usualmente no retirado de la corriente de reacción hasta después que el glicerol y metil ésteres son separados, para tratar de evitar la reacción inversa de transesterificación. El agua debería ser añadida a la mezcla resultado de la reacción después de completarse la transesterificación para mejorar la separación del glicerol.

Algunos autores sostienen que es posible hacer reaccionar el aceite y metanol sin un catalizador, lo cual elimina la etapa de lavado con agua. Sin embargo, altas temperaturas y un enorme exceso de metanol son requeridos.

Después de la etapa de separación del glicerol, los metil ésteres entran en una etapa de neutralización y luego pasan a un stripper, para retirar el metanol, antes del lavado con agua. Ácido es añadido al biodiésel para neutralizar cualquier resto de catalizador y para romper cualquier jabón que podría haberse formado durante la reacción. Los jabones reaccionan con el ácido para formar sales solubles y FFA conforme a la siguiente reacción:



Las sales serán retiradas durante la etapa de lavado con agua y el FFA permanecerá en el biodiésel. La etapa de lavado con agua se realiza con el fin de retirar cualquier resto de catalizador, jabón, sales, metanol o glicerol libre del biodiésel. La neutralización anterior al lavado reduce la cantidad requerida y minimiza las posibilidades de emulsiones cuando se añade el agua al biodiésel. Después del proceso de lavado, cualquier resto de agua se elimina del proceso con una etapa de secado.

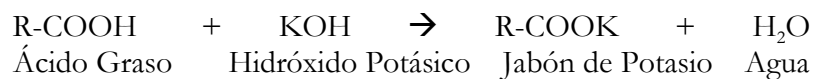
La corriente de glicerol saliente del separador contiene solo, aproximadamente, el 50%. Éste contiene algo de metanol en exceso y la mayor parte de catalizador y jabones. Según esto, el glicerol tiene un bajo valor y su venta sería difícil. El metanol contenido requiere que el glicerol sea tratado como residuo peligroso. La primera etapa en el refinado del glicerol consiste en añadir ácido para romper los jabones y convertirlos en FFA y sales. Los FFA no son solubles en el glicerol y tenderán a subir a la superficie donde podrán ser retirados y reciclados. Mittelbach y Koncar describieron un proceso para esterificar estos FFA y luego recircularlos a la corriente de la reacción de transesterificación. Las sales remanentes con el glicerol, aunque dependiendo de la composición química, precipitarán. Una opción bastante frecuente consiste en usar hidróxido potásico como catalizador y ácido fosfórico para la neutralización, con lo que las sales formadas son fosfatos potásicos, que pueden emplearse como fertilizantes. Tras la acidulación y separación de los FFA, el metanol presente en el glicerol es retirado por un proceso de evaporación. En este punto, el glicerol debería tener una pureza del 85% aproximadamente, y es habitualmente vendido para posterior refinado. El proceso de

refinado del glicerol lo lleva a alcanzar una pureza entre el 99,5-99,7% usando destilación a vacío o un proceso de intercambio iónico.

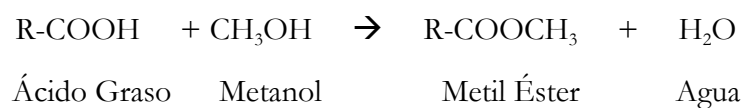
El metanol que es retirado de las corrientes de metil éster y glicerol tiene tendencia a llevar consigo agua que haya entrado en el proceso. Esta agua debería ser retirada en una columna de destilación antes de que el metanol sea recirculado al proceso. Esta etapa es más difícil si se emplean como alcoholes el etanol o isopropanol, formando un azeotropo con el agua. Entonces, un tamiz molecular es usado para retirar el agua.

Pretratamiento con catálisis ácida

Algunos procesos especiales son requeridos si el aceite o grasa contiene cantidades significativas de FFA. Aceites de cocina usados contienen habitualmente entre un 2 y un 7% de FFA, y las grasas animales entre un 5 y un 30% de FFA. Algunas materias primas de muy baja calidad pueden acercarse al 100% de FFA. Cuando un catalizador básico es añadido a estas materias primas, el FFA reacciona con el catalizador para formar jabón y agua, tal y como es mostrado en la siguiente reacción:



Para niveles de ácidos grasos del 5%, la reacción puede todavía ser catalizada con un catalizador básico, pero una cantidad adicional de catalizador debe ser añadido para compensar la pérdida por los jabones. Cuando la concentración de FFA es mayor al 5%, los jabones impiden la separación del glicerol y metil ésteres, contribuyendo a la formación de emulsiones durante el lavado con agua. Para estos casos, un catalizador ácido, tal como ácido sulfúrico, puede ser usado para esterificar el FFA a metil ésteres según la siguiente reacción:



Este proceso puede ser usado como un pretratamiento para convertir los FFA en metil ésteres (Figura 5.1.4). Entonces, el aceite pretratado con bajo nivel de FFA puede ser transesterificado con un catalizador básico para convertir los triglicéridos en metil ésteres. Como se muestra en la reacción, se forma agua y, si se acumula, puede llegar a parar la reacción antes de completarse. Una propuesta consiste en separar el alcohol del aceite o grasa pretratada después de la reacción, consiguiendo retirar el agua y permitiendo llevar a cabo una segunda esterificación. Hay que tener en cuenta que la mezcla metanol-agua también contendrá aceite disuelto y FFA que deberían ser recuperados y reprocesados posteriormente.

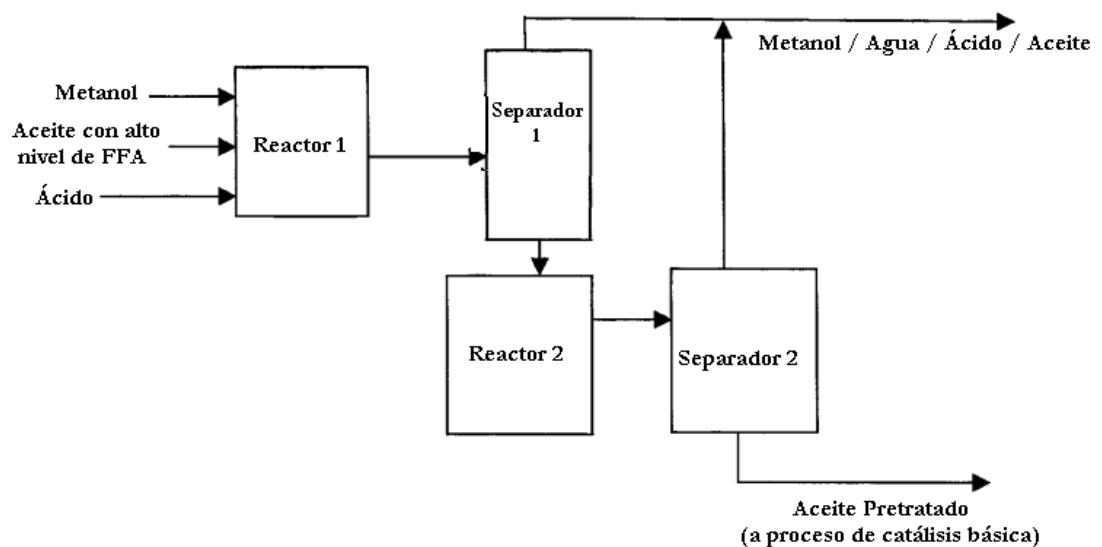


Figura 5.1.4. Proceso de Pretratamiento para materias primas con altos niveles de FFA. (3)

Calidad del Combustible

El primer criterio para la calidad del biodiésel es la adhesión a la norma apropiada. Las normas están listadas en el Apéndice B. Generalmente, la calidad del biodiésel como combustible se ve influenciado por varios factores, incluyendo la calidad de las materias primas, la composición en ácidos grasos presentes en los aceites vegetales o grasas animales, el proceso productivo, las otras sustancias y compuestos usados a lo largo del proceso y los parámetros postproductivos.

Cuando se cumplen las especificaciones, el biodiésel puede ser usado en la mayoría de motores modernos sin modificaciones, conservando la durabilidad y fiabilidad del motor. Incluso cuando se usan mezclas de bajo nivel con petrodiesel, el biodiésel se espera que cumpla con las normas antes de ser mezclado. Aunque algunas propiedades presentes en las normas, tales como número de cetano o densidad, reflejan las propiedades de la composición química del biodiésel, otras propiedades reflejan aspectos sobre la calidad seguida a lo largo del proceso productivo. Generalmente, los parámetros dados en la norma ASTM D 6751 están definidos por normas ASTM y las presentes en la norma EN 14214 por normas europeas o internacionales (ISO). Sin embargo, otros métodos de testeo, tales como los desarrollados por organizaciones oleoquímicas profesionales, como la American Oil Chemists' Society (AOCS), podrían ser aptas (o incluso más apropiadas porque están desarrolladas para grasas y aceites y no para materiales derivados en el petróleo).

Factores en el Proceso de Producción

La cuestión más importante durante el proceso de producción de biodiésel es llegar a completar la reacción de transesterificación. El proceso básico que ocurre durante la reacción se indica en la Figura 5.1.2 con el mecanismo de reacción para pasar de los triacilglicérols a glicerol y alquil ésteres, produciendo en cada etapa un alquil éster de ácido graso.

Incluso tras llevar a cabo una reacción de transesterificación “completa”, pequeñas cantidades de tri-, di-, y monoacilglicérols seguirán presentes en el biodiésel obtenido como producto. La porción de glicerol de los acilglicérols está referido a un *glicerol obligado*. Cuando ese glicerol obligado se añade al glicerol libre sobrante en el producto, la suma es conocida como *glicerol total*. Los valores para el glicerol obligado y total están generalmente incluidos en las normas para biodiésel. Por ejemplo, la norma ASTM D 6751 exige menos de un 0,24% de glicerol total en el producto final de biodiésel, medido por cromatografía de gases (GC), según el método descrito en la norma ASTM D 6584. Porque la porción de glicerol obligado presente en el aceite es usualmente de un 10,5% aproximadamente, este nivel de glicerol total corresponde a un 97,7% de

conversión de la reacción. Otros métodos pueden ser usados para medir el glicerol total tales como la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) (recomendado por la AOCS) o un procedimiento químico descrito en el AOCS Official Method Ca 14-56 (Método Idométrico para Glicerol Total, Libre y Obligado). Sin embargo, solo la GC está aceptada por las normas.

Glicerol Libre. El glicerol es esencialmente insoluble en el biodiésel, así que la mayor parte del glicerol es fácilmente retirado por decantado o centrifugado. El glicerol libre queda como gotitas disueltas o como una pequeña cantidad disuelta en el biodiésel. Los alcoholes pueden actuar como cosolventes para incrementar la solubilidad del glicerol en el biodiésel. La mayor parte del glicerol debería ser retirado del biodiésel producto durante el proceso de lavado con agua. El combustible ya pasado por el lavado con agua contiene una mínima cantidad de glicerol libre, especialmente si se emplea agua caliente durante el lavado. El biodiésel destilado tiende a tener un serio problema con el glicerol libre debido a que el glicerol es arrastrado durante la destilación. Un combustible con excesivo glicerol libre tendrá, por lo general, problemas con el depósito del glicerol en tanques de almacenamiento, creándose una mezcla muy viscosa que puede saturar los filtros de combustible y causar problemas de combustión en el motor.

Alcohol y Catalizador Residuales. Porque los alcoholes tales como metanol y etanol, al igual que los catalizadores básicos, son más solubles en la fase polar del glicerol, la mayor parte será retirada cuando el glicerol es separado del biodiésel. Sin embargo, el biodiésel contiene típicamente un 2-4% de metanol tras la separación, lo cual constituye como mucho un 40% del exceso de metanol de la reacción. En muchos procesos el metanol se recupera usando un proceso de extracción por vacío. Cualquier resto de metanol sobrante tras el proceso de extracción debería ser retirado por el proceso de lavado con agua. De este modo, el nivel de alcohol residual presente en el biodiésel debería ser muy bajo. Un valor concreto para el nivel permitido de metanol está especificado en las normas Europeas para el biodiesel (0,2% en EN 14214), pero no está incluido en las normas ASTM; sin embargo, los límites para los valores del punto de inflamación en

ambas normas limitan el nivel de alcohol. Las pruebas muestran que una pequeña cantidad de un 1% de metanol en el biodiésel puede llegar a reducir el punto de inflamación desde 170°C a menos de 40°C. De este modo, con incluir una especificación para el punto de inflamación de 130°C, las normas ASTM limitan la cantidad de alcohol a un nivel muy bajo (<0,1%). El alcohol residual presente en el biodiésel será generalmente muy bajo para minimizar efectos negativos en el rendimiento del combustible. No obstante, reducir el punto de inflamación presenta un importante peligro porque el combustible tendría que ser tratado más como gasolina (que tiene un bajo punto de inflamación) que como combustible diésel.

La mayor parte del catalizador residual es retirado con el glicerol. Como el alcohol, el catalizador remanente en el biodiésel debería ser retirado durante el proceso de lavado con agua. Aunque un valor para el catalizador residual no se incluye en las normas ASTM, estará limitado por las especificaciones para las cenizas sulfatadas. Excesivas cenizas en el combustible puede generar depósitos en el motor y altos niveles de abrasión. La norma Europea EN 14214 pone límites para el calcio y magnesio, al igual que metales alcalinos como sodio y potasio.

Factores Postproductivos

Agua y Sedimentos. Estos dos elementos están gobernando las cuestiones y temas sobre el biodiésel. El agua se puede presentar de dos formas, disuelta o suspendida en gotitas. Aunque el biodiésel es generalmente insoluble en agua, tiene mayor apetencia por el agua que el petrodiésel. El biodiésel puede contener como mucho 1500 ppm de agua disuelta, mientras que el petrodiésel solo contiene unas 50 ppm aproximadamente. Las normas para el petrodiésel (ASTM D 975) y biodiésel (ASTM D 6751) limitan la cantidad de agua a 500 ppm. Para el petrodiésel, supone una mínima cantidad de agua suspendida. Sin embargo, el biodiésel debe permanecer seco. Esto es un reto porque muchos depósitos de combustible tienen agua en el fondo debido a la condensación. El agua suspendida es un problema en los equipos de inyección del combustible porque contribuye a la corrosión de las distintas partes de los inyectores. El agua también puede contribuir al crecimiento de microbios en el combustible. Este problema puede ocurrir

en ambos, tanto biodiésel como petrodiesel, y puede resultar en un combustible más ácido y formación de lodos que pueden saturar los filtros de combustible.

Los sedimentos pueden consistir en óxidos y partículas de suciedad suspendidas, originadas durante la oxidación del combustible, siendo compuestos insolubles. Algunos usuarios de biodiésel han notado que al cambiar de petrodiesel a biodiésel se provoca un incremento en los sedimentos localizados en las paredes de los tanques de combustible, mayores que los ya presentes con el uso de petrodiesel. Esto se debe a que las propiedades como solvente del biodiésel son distintas a las del petrodiesel.

Estabilidad en el Almacenamiento. La estabilidad en el almacenamiento se refiere a la estabilidad del combustible a resistir cambios químicos durante largos períodos de almacenaje; es una cuestión fundamental en el biodiésel y se trata más profundamente en capítulos posteriores. El contacto con el aire (estabilidad a la oxidación) y agua (estabilidad al agua) son los principales factores que afectan a la estabilidad de almacenamiento. La oxidación suele ir acompañada por un aumento en el valor del pH y de la viscosidad del combustible. A menudo estos cambios van acompañados con un oscurecimiento del color del biodiésel desde amarillo a marrón, y con el desarrollo de un olor como a pintura. En presencia del agua, los ésteres pueden hidrolizarse en largas cadenas de FFA, las cuales pueden aumentar el valor del pH. Los métodos generalmente aplicados al petrodiesel para tratar este problema, tales como la norma ASTM D 2274, parecen ser incompatibles para el biodiésel, y esto supone una nueva búsqueda de soluciones. En capítulos posteriores se plantean varios métodos para tratar estas cuestiones en el biodiésel.

Aditivos antioxidantes tales como hidroxitolueno butílico y t-butilhidroquinina fueron descubiertos como componentes para fortalecer la estabilidad al almacenamiento del biodiésel. El biodiésel producido a partir de aceite de soja contiene, de manera natural, algunos antioxidantes. Cualquier combustible que vaya a permanecer almacenado durante un largo período de tiempo, ya sea petrodiesel o biodiésel, debería ser tratado con un aditivo antioxidante.

Control de Calidad. Todas las instalaciones dedicadas a la producción de biodiésel deberían estar equipadas con un laboratorio que monitoree y controle la calidad del producto final obtenido. Para monitorizar el nivel de conversión alcanzado en la reacción conforme a los niveles estándar de glicerol total se requiere de un análisis por cromatografía de gases. Los métodos analíticos, incluyendo la GC y otros procedimientos, son tratados más adelante.

Es importante controlar la calidad de las materias primas, destacando valores de pH y contenido en agua, siendo pruebas no muy caras. Otra estrategia seguida por varios productores consiste en hacer una toma de muestras del aceite o alcohol y fabricar con ello un biodiésel en el laboratorio. Esta prueba puede ser bastante rápida (1-2 horas) y puede detectar serios problemas que puedan ocurrir en la planta.

5.2 Materias Primas y Tecnologías Alternativas para la Producción de Biodiésel

Introducción

El propósito de este capítulo es examinar materias primas y tecnologías alternativas para la producción de biodiésel. Para comenzar, lo haremos con una consideración del status quo de la producción de biodiésel. Esto facilitará examinar los estudios que están encaminados hacia la elección de usar materias primas y tecnologías de conversión alternativas.

Producción de Biodiésel: el Status Quo

Reactante de Lípidos

A lo largo del mundo, las materias primas típicas para la producción de biodiésel son aceites vegetales refinados. Dentro de este grupo, la elección del aceite varía según la localización, de acuerdo a la viabilidad; el lípido más abundante es generalmente la materia prima más común. La razón de esto no es solo el deseo de tener un amplio

stock de materias primas, sino también por la relación inversa entre suministro y coste. Los aceites refinados pueden ser relativamente caros con las mejores condiciones posibles, comparado con los productos del petróleo, y la elección del aceite para la producción de biodiésel depende de la viabilidad local y la correspondiente posibilidad. Así, de este modo, los aceites de colza y girasol son usados en la Unión Europea, el aceite de palma predomina en la producción de biodiésel de países tropicales, y el aceite de soja y grasas animales son las materias primas más destacadas en los Estados Unidos. La producción de ésteres de ácidos grasos fue también demostrada a partir de una gran variedad de otras materias primas, incluyendo aceite de coco, fibra de arroz, nuez de palmera, *Jatropha curcas*, mostaza de Etiopía (*Brassica carinata*) y grasas animales, sebo y manteca. Es más, cualquier lípido animal o vegetal debería ser un sustrato preparado para la producción de biodiésel. Algunos factores como suministro, coste, propiedades de almacenamiento y rendimiento del motor determinarán si una materia prima particular es susceptible de ser realmente comerciable para la producción de combustible.

Las decisiones gubernamentales pueden afectar en esta elección de la materia prima, en eso que un programa de ayudas del gobierno favorece una u otra materia prima, pudiendo afectar seriamente dicha elección. De hecho, los programas de ayudas en los Estados Unidos favorecieron desde el principio el uso de aceite de soja refinado como materia prima. En cambio, aunque Brasil es la segunda productora mundial de soja, el gobierno está realizando un esfuerzo para acoger una industrial del biodiésel basada en el aceite de ricino porque la incorporación de ello traería consigo riquezas a ciertas zonas del país donde la soja no crece.

Para terminar adjunto un listado de las plantas más usadas para el biodiésel, expresadas en litros de biodiésel producidos por hectárea de cultivo plantada (Fuente: ²²):

- Soja (*Glicine max*): 420 litros
- Arroz (*Orizga sativa*): 770 litros
- Tung (*Aleurites fordii*): 880 litros
- Girasol (*Helianthus annuus*): 890 litros
- Maní (*Arachis hipogaea*): 990 litros

- Colza (*Brassica napus*): 1100 litros
- Ricino (*Ricinus communis*): 1320 litros
- Jatropha (*Jatropha curcas*): 1590 litros.
- Aguacate (*Persea americana*): 2460 litros
- Coco (*Cocos nucifera*): 2510 litros
- Cocotero (*Acrocomia aculeata*): 4200 litros
- Palma (*Elaeis guineensis*): 5550 litros

Alcohol como Reactante

El metanol es el alcohol que prevalece, globalmente, para la producción de ésteres de ácidos grasos para el uso como biodiésel. Los ésteres de ácidos grasos (FAME) son empleados en la inmensa mayoría de laboratorios, pruebas de testeado de motores, pruebas de campo y demostraciones dirigidas hacia el biodiésel. La razón de esta elección es que el metanol es de lejos el alcohol menos caro; en los Estados Unidos es la mitad de caro que el etanol, su competidor más cercano. En algunas regiones, más notablemente en Brasil, las materias primas y tecnologías disponibles permiten la producción económica de etanol por fermentación, resultando en un producto más barato que el metanol. En algunas áreas, el biodiésel de ésteres de etilo es un producto poderoso. El etanol fue también usado en simulaciones para obtención de biodiésel en los Estados Unidos. Sin embargo, un estudio económico detallado de este proceso no había sido hecho, y no está claro si la operación fue económicamente viable. La tecnología descrita a continuación para el uso de metanol puede ser usada para la producción de etil ésteres de ácidos grasos, aunque hay estudios que aseguran que estos etil ésteres son más difíciles de recuperar después de la purificación con el lavado de agua.

El uso de alcoholes de cadena larga, ramificadas o no, en la producción de biodiésel fue descrita, y se determinó que los ésteres de ácidos grasos de estos alcoholes ofrecen la ventaja de tener un punto de congelación más bajo que el biodiésel de metil ésteres. Los ésteres producidos incluyen los ésteres de sebo de isopropil e isobutil; los metil ésteres de sebo son sólidos a temperatura ambiente. Esta mejora de las propiedades es deseable

porque facilita el uso de combustibles basados en sebo a bajas temperaturas sin el peligro de que el combustible solidifique y el motor falle. La cuestión de la solidificación, sin embargo, sería más rentable de solucionar con el empleo de aditivos comerciales para combustibles. Además, los altos precios de los alcoholes de cadena larga hacen del biodiésel un combustible prácticamente inercial.

Tecnología Química

Un rasgo atractivo del uso de triglicéridos refinados como materias primas, y otro factor determinante para ser la materia prima más predominante, es la relativa facilidad con la que son convertidos a alquil ésteres (biodiésel) por una transesterificación química. Freedman *et al.* Publicaron diversos artículos caracterizando esta reacción, la cual está catalizada bajo condiciones suaves por hidróxido sódico en alcohol, o, por metóxido sódico (metilato) producido por disolución de sodio metálico en alcohol. Sus condiciones óptimas de reacción fueron el punto de partida de la tecnología moderna para la producción de biodiésel. Las reacciones por lotes implican típicamente el uso de un exceso de metanol con una relación molar alcohol aceite de 6:1, hidróxido sódico o metilato de sodio como catalizador, tiempos de reacción entre 2 y 4 horas, temperatura de reacción entre 60-65°C y presión atmosférica. Debido a que el agua hidroliza los ésteres de ácidos grasos, el sustrato debería ser, en cualquier caso, prácticamente anhidro (<0,1-0,3% de agua). Bajo tales condiciones, la reacción de transesterificación es un equilibrio, donde el rendimiento de los ésteres es solo un 75% del teórico, aproximadamente. Habitualmente, la capa de glicerol, que contiene alcohol y catalizador sin reaccionar, es retirada, metanol y catalizador frescos son añadidos, y la transesterificación se repite. Este proceso en dos etapas permite alcanzar altas conversiones (>98%), con nulas cantidades de acilgliceroles sin reaccionar. El producto final (éster) se separa de la fase líquida polar, que contiene alcohol sin reaccionar, el subproducto glicerol, y el catalizador.

El hidróxido potásico también puede ser usado como catalizador para la reacción de transesterificación. Es raramente usado en la industria de los Estados Unidos, pero es algo más común en Europa. La ventaja de este catalizador es que las corrientes

residuales tienen un cierto valor económico como fertilizantes, debido a su contenido en potasio. La mayor desventaja es el alto costo del hidróxido potásico, comparado con los catalizadores de sodio.

Para plantas más pequeñas (6 millones de galones de producto anuales), estas soluciones de hidróxido metálico en metanol son aceptadas como catalizadores. Las soluciones de alcóxidos metálicos, tales como metilato de sodio o potasio, también catalizan la reacción de transesterificación. Estos catalizadores cuestan más que los hidróxidos, pero ofrecen ventajas en términos de mayor seguridad y comodidad en la manipulación, y un subproducto como el glicerol más puro. Se usa en plantas europeas con producciones mayores a los 5 millones de galones/año y en algunas plantas americanas. En estos casos, el alcohol sin reaccionar, los acilgliceroles residuales, las trazas de glicerol, y el catalizador pueden ser retirados muy fácilmente del producto combustible, dando lugar a un fuel capaz de cumplir con las especificaciones y normas existentes en la región donde se produce. En cualquier caso, es obligatorio que el biodiésel que se comercializa cumpla con las normas y especificaciones.

Producción de Biodiésel: conductores para el cambio en Materia Prima y Catalizador

Incluso usando los aceites refinados menos caros como materias primas, el biodiésel tiene una dificultad a la hora de competir económicamente con el petrodiesel. La primera razón es el relativo alto coste de las materias primas grasas, que constituyen entre el 70 y el 85% de los costes de producción generales incluso usando las materias primas más baratas. Esto resulta en unos costes de producción totales que dan lugar a un biodiésel que pretende sustituir a un petrodiesel más rentable y económico. Esta diferencia de precio puede ser de cuatro veces más cuando el precio del petróleo está bajo. Aunque es importante buscar combustibles y tecnologías menos contaminantes, algo que está presente en la mentalidad de la población, no es rentable a estos elevados precios. En Europa, las altas tasas e impuestos sobre el petróleo sirven para reducir la diferencia entre los combustibles fósiles y renovables y promueve el uso del biodiésel. En los Estados Unidos, los grupos que promocionan y promueven el biodiésel

consideran aspectos como el medio ambiente y la seguridad en el uso de las energías, dando lugar a normas y regulaciones. Estos pensamientos son raramente una motivación suficiente para estimular un uso generalizado. Los enfoques legislativos, tales como la instauración de un pago a los productores o la eliminación de las tasas en el biodiésel como combustible, fueron tomadas en algunos países para inducir el uso de combustibles renovables.

El enfoque de la producción está orientado a mejorar la economía del biodiésel, incluyendo la investigación para la búsqueda de materias primas más baratas. La composición de estas materias primas, sin embargo, puede requerir la modificación de las tecnologías existentes para lograr su transformación en un biodiésel apto para ser combustible. Además, el deseo de reducir las corrientes de catalizador y otras materias residuales procedentes de los métodos tradicionales de la transesterificación catalizada por medios básicos ha estimulado la investigación para buscar nuevos métodos de catálisis. La alcoholólisis catalizada por medios ácidos de los triglicéridos para producir alquil ésteres (biodiésel), fue examinada, pero se requieren altas temperaturas y tiempos de reacción para lograr conversiones satisfactorias. En un reciente estudio, una serie de ácidos Bronsted fueron investigados para la conversión de aceite de soja en metil ésteres a alta temperatura llevando a cabo la metanólisis en depósitos sellados. Solo el ácido sulfúrico, sin embargo, fue efectivo para lograr buenas conversiones en metil ésteres. Este proceso, bastante efectivo a nivel de laboratorio, no ha sido adaptado a gran escala para la síntesis de biodiésel.

Materias Primas Alternativas

En el contexto de la producción de biodiésel, la consideración de las materias primas es más sencilla si están agrupadas de acuerdo a sus grados de pureza, especialmente referenciado a la cantidad o nivel de ácidos grasos libres (FFA). Éstos no son convertidos a ésteres por una transesterificación catalizada por medios básicos, el método convencional para la producción de FAME a partir de triacilglicerol. Debido a esto, las materias primas que contienen significantes niveles de FFA requieren diferencias en el procesado del biodiésel, en comparación a los aceites y grasas

refinados. Es importante que los FFA sean esterificados o retirados porque pueden ser perjudiciales para los sistemas de inyección de combustible y para los motores. Todas las especificaciones imponen estrictos límites en los niveles de FFA permitidos.

Los aceites vegetales refinados y las grasas animales de alta calidad pueden ser transesterificados directamente con gran eficiencia y buenos niveles de conversión a productos. Sin embargo, los esfuerzos aplicados para obtener y mantener esa alta pureza hacen de ellos materias primas con altos precios. De los dos, las grasas animales son generalmente menos caras que los aceites vegetales refinados, debido a una menor demanda que los aceites y porque se trata de productos secundarios dentro de la ganadería. Las grasas animales también contienen un cierto contenido en ácidos grasos saturados (SFA) mayores que en los aceites. Esto supone puntos de fusión relativamente altos, lo que supone un rendimiento bajo del motor en climas fríos. Por el lado positivo, el biodiésel derivado de las grasas animales, debido a su alto contenido en ésteres grasos contienen, de manera general, valores de cetano mayores que el biodiésel derivado de los aceites vegetales. Hay numerosos tipos de sebos, dependiendo del contenido en FFA. Solo los tipos con menores niveles de FFA son exitosos para llevar a cabo la reacción de transesterificación catalizada por medios básicos.

Consideraciones especiales no son requeridas cuando se usan materias primas con bajos niveles de FFA ($\leq 0,5\%$) en la producción de biodiésel. La producción a partir de aceites y grasas con tales niveles de FFA requiere de una especial atención en el manejo y procesado, y el material resultante es suficientemente bueno en calidad para ser clasificado como nivel aceptable. Durante la transesterificación alcalina, sales de sodio (o potasio) de los FFA (jabones) se formarán, y estas serán retiradas durante etapas posteriores de purificación del producto. La disociación del FFA protonado para formar un ácido libre que puede reaccionar con cationes para formar jabones deja libre un protón, el cual se combinará con iones hidroxilo en la solución para formar agua. Sin embargo, debido a los bajos niveles de FFA, la resultante reducción en catalizador hidroxilo disponible, y la acumulación de agua inhibidora, son pequeñas y no afectan negativamente a la eficiencia de la reacción. La reducción de la cantidad de biodiésel debido a la pérdida de FFA en jabones es una fracción insignificante a niveles bajos de FFA.

Aceites vegetales sin refinar de los cuales los fosfolípidos fueron retirados también son aceptados, y pueden ser unos 10-15% más baratos que los aceites altamente refinados. Los aceites no desgomados pueden tener niveles bajos de FFA, y ello sería favorable de cara a la transesterificación. Sin embargo, las gomas pueden complicar el lavado del biodiésel crudo producido por transesterificación, dando lugar a mayores gastos. Así, la aplicación del desgomado es esencial con materias primas de aceites vegetales, aunque el blanqueado y deodorización del aceite, otras dos etapas comunes en la producción de aceites aptos, no necesitan ser llevadas a cabo para lograr materias primas aptas para producir biodiésel. Las grasas animales no contienen suficiente cantidad de fosfolípidos para que sea requerido el desgomado.

Hay generalmente una relación directa entre calidad del lípido, medido como la inversa de la cantidad de FFA, y el coste. Así, hay varios motores económicos para la elección de materias primas con altos niveles de FFA. Sin embargo, su conversión a biodiésel es menos sencilla que en el caso de lípidos con bajos niveles de FFA. Para lípidos con niveles de FFA entre $\approx 0,5$ y 4%, la pérdida de catalizador acompañada a los jabones formados durante la transesterificación catalizada por medios básicos es suficiente para reducir el rendimiento de la reacción si no se compensa por la adición de álcali fresco a la reacción. El enfoque en estos casos consiste en llevar a cabo un pretratamiento con álcali para hacer precipitar los FFA a jabones antes de llevar a cabo la transesterificación. Esto supone un notable incremento en los costes de álcalis, pero convierte los FFA a una forma que pueden ser retirados y vendidos en el mercado. Los lípidos a los que se le han retirado los FFA son considerados para la transesterificación alcalina como materias primas con bajos niveles de FFA. Las materias primas susceptibles para este caso son aquellas que quedan fuera de las especificaciones y normas debido a los elevados niveles de FFA, grados intermedios de grasas de animales (blanco alto, todo el sector de la vaca, blanqueada de acuerdo al esquema de clasificación de los Estados Unidos, y el número 1 en sebos por el esquema Británico) y grasas de fritura ligeramente usadas.

En materias primas con niveles de FFA superiores al 4%, el objetivo es retirar estos ácidos grasos como jabones, algo que se hace impracticable debido al elevado consumo de álcali y la considerable pérdida de potencial del biodiésel. Aparte de los lípidos, en esta categoría se encuentran grasas animales de menor calidad, tales como primer sebo,

sebo especial, sebo “A”, grasas de aves de corral según las normas de EEUU, y grasas números 3-6 de la clasificación británica. Las grasas también pertenecen a este grupo de materias primas. En los EEUU, las grasas amarilla (FFA $\leq 15\%$) y marrón (FFA $>15\%$) están disponibles. Las normas Británicas identifican una categoría, “grasa”, con un contenido máximo de FFA del 20%. Las grasas son a veces referenciadas como “aceites vegetales recuperados” y son típicamente aceites vegetales parcialmente hidrogenados tras ser usados en frituras. Sus costes son entre la mitad y un tercio que los aceites refinados.

La estrategia con estas materias primas es convertir tanto los FFA como los acilglicerol en biodiésel. Generalmente, con estas materias primas, dos tipos de reacciones son llevadas a cabo seguidamente. La primera es la esterificación de los FFA a ésteres, seguido con una transesterificación alcalina convencional para producir alquil ésteres simples de los acilglicerol. Álcali es un catalizador pobre para la esterificación de los FFA, pero los ácidos minerales son eficientes en estos casos. Por lo tanto, protocolos multietapa, incluyendo la esterificación catalizada por medios ácidos seguida por una transesterificación alcalina son empleados. Este proceso multietapa es requerido porque la exposición de materias primas con alto contenido en FFA a las condiciones alcalinas de la transesterificación estándar causa la formación de jabones. Esto emulsifica y solubiliza otros materiales lipofílicos, incrementando la dificultad de separación de las corrientes de biodiésel y glicerol. Cuando las grasas son usadas como materias primas y tratadas usando el enfoque de las dos etapas secuenciales, se estima un ahorro en el costo por materias primas que puede ser de un 25-40% en comparación con el uso de aceite de soja virgen.

Debido a su bajo coste, el ácido sulfúrico es un catalizador típico usado en la etapa de esterificación llevada a cabo en el proceso de dos etapas. Agua, un subproducto de la esterificación, impide la síntesis cuantitativa de ésteres. Por llevar a cabo dos esterificaciones ácidas seguidas, con la retirada del agua acumulada después de la primera de ellas, aceptables y altos niveles de ácidos grasos esterificados pueden ser logrados. Finalmente se desean unos valores de FFA de $<0,5-1,0\%$. Habría que mencionar también que el sustrato de aceite o grasa es parcialmente convertido a glicéridos parciales y FAME durante las etapas de esterificación, lo cual facilita la conversión final

a FAME en la etapa de transesterificación. Un proceso de una sola etapa para convertir materias primas con contenido en FFA a metil ésteres para uso como biodiésel fue llevado a cabo usando un catalizador de acetato de calcio/bario, empleando temperaturas de 200-220°C y presiones de 400-600 psi (2,76-4,14 MPa).

Las especificaciones para el contenido de grasas son más tolerantes que aquellas para aceites, y pueden existir variaciones sustanciales de una fuente a otra. Esto puede poner en peligro la consistencia de la producción de biodiésel. La atención no solo debe ser prestada a los niveles de FFA, sino también a la composición de otros ácidos grasos como el contenido en SFA. Grasas animales, aceites vegetales hidrogenados, y grasas de fritura que contienen grasas de pollo añadidas tienen niveles de SFA superiores que los aceites vegetales a temperatura ambiente. Como ya se dijo, estos FFA pueden generar problemas en el rendimiento del motor. El uso de grasas residuales y grasas animales con altos niveles de FFA va a la zaga del uso de aceites vegetales en la producción de biodiésel. Austria y Alemania son más activas en esta área, con algunos tipos de alimentaciones también usados en los EEUU, particularmente por productores a baja escala.

Otras materias primas de baja calidad que contienen mezclas de FFA, acilglicerol y otros componentes están disponibles. Una de estas es el “soapstock”, un subproducto del refinado de aceites vegetales. La producción anual de los EEUU supera los 100 millones de libras. El “soapstock” es un ácido graso con un 12% de acilglicerol, 10% de FFA y un 8% de fosfolípidos. También contiene cerca de un 50% de agua y es bastante básico (pH generalmente >9). Debido al alto pH y al contenido sustancial de lípidos polares, los lípidos y agua presentes en el “soapstock” son totalmente emulsificados, formando una masa densa, estable y viscosa que es sólida a temperatura ambiente. Recuperar alguno de los componentes de esta materia prima no es sencillo; como consecuencia, su uso está limitado. Usando un catalizador inorgánico con presiones de al menos 400 psi (2,76 MPa), la producción de biodiésel es posible, pero no ha sido aplicado a nivel industrial debido a los equipos necesarios para alcanzar tales presiones.

Tecnologías Alternativas para la Síntesis de Esteres de Ácidos Grasos

La transesterificación alcalina de acilgliceroles como materias primas, con una fase de esterificación ácida por si hubiera FFA presentes, comprende las tecnologías predominantes actualmente para la producción de biodiésel a nivel industrial. Sin embargo, el deseo en reducir costos en catalizador, aguas residuales, o la necesidad de alcanzar productos más puros ha estimulado la investigación de métodos alternativos para esterificar los FFA. Estos métodos, descritos a continuación, están en fase de desarrollo, con poca o ninguna aplicación real a nivel industrial hasta la fecha.

Transesterificación Monofásica Catalizada por Medios Básicos (proceso BIOX). Una característica de la transesterificación convencional alcalina de acilgliceroles que reduce el ritmo de la transesterificación es el hecho de que el sustrato de aceite no es miscible con la fase alcohol-catalizador. La reacción ocurre en la interfase entre las dos fases, dando lugar a un ritmo menor que si la reacción tuviera lugar en una sola fase. En lo que se llama “metanólisis asistida por solvente”, los componentes y ritmos de la mezcla de reacción son alterados con el fin de superar esta limitación. La transesterificación es llevada a cabo en un medio que contiene aceite, metanol, álcali, y un solvente orgánico tal como tetrahidrofurano (THF). Además del uso del solvente para estimular la miscibilidad del metanol y aceite, una alta relación molar metanol:aceite (27:1) es empleada, aumentando la polaridad del medio lo suficiente para permitir un sistema monofásico. Las ventajas de esta técnica son el uso de un proceso de una etapa, metil ésteres puros >98%, tiempos de reacción <10 minutos, y menor temperatura de reacción. Los inconvenientes son la necesidad de recuperar el THF y el enorme exceso molar de metanol sin reaccionar, y los peligros asociados con solventes inflamables. No obstante, la adopción de esta tecnología para producción de biodiésel a nivel comercial fue dada a conocer recientemente.

El proceso BIOX es un nuevo proceso canadiense desarrollado originalmente por el Profesor David Boocok de la Universidad de Toronto que ha atraído bastante la atención. El Dr. Boocock ha transformado el proceso de producción a través de la selección de cosolventes inertes que generan una sola fase rica en aceite. BIOX es una

compañía desarrolladora de tecnología que es empresa conjunta de la University of Toronto Innovations Foundation y Madison Ventures Ltd.

En la Figura 5 se recoge un diagrama del proceso.

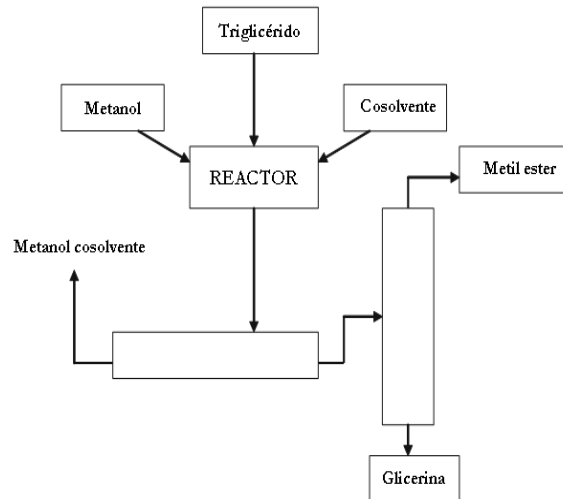


Figura 5.2.1. Proceso BIOX. (3)

Conversión Enzimática de Aceites y Grasas en Alquil Ésteres. Aunque el biodiésel es en estos momentos exitoso producirlo químicamente, hay algunos problemas asociados que impiden su crecimiento continuado, tales como la recuperación del glicerol y la necesidad de usar aceites refinados y grasas como materias primas primarias. La desventaja de usar catálisis química puede superarse usando lipasas como catalizadores para la síntesis de ésteres. Algunas de las ventajas de las lipasas sobre los métodos químicos son: la capacidad de esterificar acilgliceroles y FFA a la vez en una sola etapa; producción de una corriente de glicerol con mínimo contenido de agua y poco o ningún resto de material inorgánico; y la reutilización del catalizador. A todo esto se acompaña el uso de catalizadores enzimáticos que incluyen elevados costes en lipasas en comparación con los catalizadores inorgánicos, inactivación de la lipasa por contaminación de las materias primas, y la inactivación por el uso de alcoholes polares de cadena corta.

La aplicación de enzimas para la síntesis de biodiésel fue llevada a cabo recientemente usando aceite de girasol como materia prima y varias lipasas para realizar la reacción. De las lipasas usadas, solo tres fueron capaces de funcionar, inmovilizadas sobre un preparado de *Pseudomonas*. La máxima conversión (99%) se logró con etanol. Cuando se repitió la reacción sin el solvente, solo un 3% del producto se logró con metanol como alcohol, un 96% con etanol y entre un 70 y 82% con 1-butanol. Se llegó a la conclusión de que, si no se agrega agua a la reacción que emplea metanol, se logra la máxima conversión de la reacción, algo que no sucede para el etanol y butanol, que si se agrega sufre un aumento de dos a cinco veces más.

En estudios posteriores, Linko *et al.* Estudiaron la alcoholólisis catalizada con lipasas de aceite de semilla de colza sin solvente orgánico en un reactor de tanque agitado. Los mejores resultados fueron obtenidos usando como lipasa *Candida rugosa* y, bajo condiciones óptimas, a conversión prácticamente completa. Otros estudios tratan la etanolólisis de aceite de girasol con LipozymeTM (una lipasa *Rhizomucor meibi* comercial) en un medio compuesto totalmente por aceite de girasol y etanol. Las condiciones estudiadas fueron conversión de aceite a ésteres incluyendo la relación molar de sustrato, temperatura y tiempo de reacción, y carga de enzimas. Los valores de conversión de etil ésteres obtenidos no superaron el 85%, incluso bajo condiciones ideales. La adición de agua (10% en peso) redujo considerablemente la conversión de la reacción, lo cual es algo contrario a lo que sucede en reacciones que emplean un solvente orgánico. Estos autores argumentan la posibilidad de mejorar esta conversión añadiendo sílice al medio, como consecuencia de la adsorción del subproducto glicerol polar en la sílice, lo que reduce la desactivación de la enzima por la presencia del glicerol. El uso de enzimas recicladas reduce el rendimiento de la reacción, incluso con la sílice presente.

En otros estudios se trataban mezclas de aceites de soja y colza con varios preparados de lipasa en presencia de metanol. La lipasa de *C.antarctica* fue la más efectiva en la formación de metil ésteres. Para lograr estos altos niveles de conversión, fueron necesarios añadir tres equivalentes de metanol, logrando conversiones mayores al 97%.

Diversas lipasas disponibles en el mercado fueron investigadas por sus propiedades para transesterificar sebo con alcoholes de cadena corta. Una lipasa inmovilizada de *R.miebei* fue la más efectiva en convertir el sebo en su correspondiente metil ésteres, con valores superiores al 95%. La presencia de agua en la reacción reduce la conversión de la reacción. Otros ésteres como n-propil, n-butil e isobutil fueron obtenidos a altos valores de eficiencia. (94-100%). Pequeñas cantidades de agua no afectan a la producción de ésteres en estos casos.

En la transesterificación de sebo con alcoholes secundarios, las lipasas de *C.antarctica* y *Pseudomonas cepacia* dieron los mejores valores de conversión. Las reacciones se llevaron a cabo sin adición de agua y tras 16 horas se lograron conversiones del 60-84%. La adición de pequeñas cantidades de agua mejoró los resultados. El efecto contrario se observó en el caso de la metanólisis, extremadamente sensible a la presencia de agua.

Conversión enzimática de grasas a biodiésel. Los etil ésteres de grasas tienen muchas de sus propiedades térmicas, tales como el punto de turbiedad, punto de congelación y baja temperatura de flujo de prueba, lo cual favorece a lograr un buen rendimiento del motor, reducir el consumo de combustible y unas emisiones de monóxido y dióxido de carbono, oxígeno y NO_x similares al diésel número 2.

Habitualmente, las grasas como de fritura tienen valores relativamente altos de FFA (en torno al 8% o más). Algunos estudios que emplean estas materias primas usaron como lipasas *P. cepacia*, *T.lanuginosa* y *C. antártica*. Otras materias primas de bajo coste, similares a estas, son las procedentes de “soapstock” y en arcillas clarificantes gastadas, contenidos de 50 y 40%, respectivamente, de aceite en peso.

Catálisis Heterogénea. Los métodos comunes que se usan para la producción de biodiésel, empleando como catalizadores hidróxidos o metóxidos metálicos solubles suponen cierta dificultad técnica para retirarlos de la fase glicerol/alcohol, además de un sobrecoste añadido al producto final y gastos extras en la purificación del glicerol. Con estas catálisis homogéneas se logran conversiones altas a temperaturas de 40-65°C, en

pocas horas. Temperaturas mayores no son muy usadas para evitar presiones mayores a la atmosférica en el sistema, lo cual requeriría el uso de recipientes a presión.

Es posible llevar a cabo la transesterificación en ausencia de catalizador, lo cual requiere altas presiones (20 mPa) y temperaturas (350°C). Este método se usa en algunas plantas en Europa, pero no es muy común y viable. En algunos de estos casos, se determinó que la esterificación que había sido considerada no catalizada estaba realmente catalizada por el metal presente en las superficies del reactor. Estos sistemas con catalizadores insolubles se llaman “heterogéneos”. Frente a la catálisis homogénea tradicional, ofrece la ventaja de tener una limpieza del producto más simplificada y la reducción de materiales residuales.

Otro ejemplo de esto es el uso del óxido de cinc soportado en aluminio, usado en unos estudios con aceites, grasas y alcoholes mayores al metanol. Otro procedimiento patentado usaba una mezcla binaria de acetatos de calcio y bario para la metanólisis de aceite de soja desgomado, grasa amarilla y grasa turca. La alcoholólisis de los triacilgliceroles con glicerol usando un catalizador sólido básico como Cs-MCM-41, Cs-sepiolita e hidrotalcita fue evaluada. La reacción fue llevada a cabo a 240°C durante 5 horas. Los resultados fueron de 26%, 45% y 92% respectivamente, en la conversión de la reacción. El mismo grupo de investigación estudió recientemente el uso de zeolitas, modificadas por intercambio iónico con cationes álcali o por descomposición de sales metálicas seguido por calcinaciones a 500°C. Las zeolitas *faujasite NaX*, *faujasite NaX* y *titanosilicate structure-10 (ETS-10)*, tras ser modificadas de esta manera, fueron usadas en la alcoholólisis de aceite de soja con metanol. Con la *faujasite*, se lograron valores >90% a 150°C en 24 horas; sin embargo, con la *ETS-10* calcinada se lograron conversiones >94% a 100°C en 3 horas.

Nuevo método para la obtención de biodiésel basado en la nanotecnología (Fuente: ²²). Los investigadores del estado de Iowa trabajan en una nueva catálisis de alta tecnología que elimina parte de la energía, trabajo y productos tóxicos de la producción de biodiésel. Esta tecnología se ha mostrado efectiva en el laboratorio, ahora queda llevar a cabo el cambio de escala a planta industrial piloto con la ayuda de la West Central Cooperative

en Ralston (Nebraska). También se trabaja para establecer una compañía que pueda introducir esta nueva tecnología en las biorrefinerías. El equipo de investigación del Estado de Iowa están liderado por Victor Lin, profesor asociado de Química. El equipo cuenta también con George Kraus y John Verkade, ambos profesores de la Universidad de Iowa. Los investigadores forman parte del Centro de Catálisis del mismo estado. El proyecto está financiado por tres subvenciones de 1,8 millones, 120.000 y 140.000 dólares aportados por el Departamento de Agricultura de los EEUU, el Departamento de Energía y la Fundación Grow Iowa Values, respectivamente.

Normalmente en la producción de biodiésel en los EEUU se hace reaccionar aceite de soja con metanol usando un catalizador tóxico, corrosivo e inflamable: el metóxido de sodio. Para obtener el biodiésel a partir de la mezcla química se precisa una neutralización ácida, un lavado con agua y diversas etapas de separación. Por ello Lin y su equipo comenzaron su búsqueda de una tecnología que permitiera la obtención de biodiésel mediante un proceso más fácil, eficiente y económico. También buscaban tecnologías que permitieran obtener biodiésel de materiales no procesados como aceites de restaurante o grasas de animales - materiales mucho más económicos que el aceite de soja pero que también contienen ácidos grasos que no pueden convertirse en biodiésel por los métodos de producción actuales-.

Lin ha desarrollado una nanotecnología que controla con precisión la producción de minúsculas partículas de sílice uniformes. Las partículas, con forma de panel de abeja, pueden cubrirse de un catalizador que reacciona con el aceite de soja para crear biodiésel. También pueden cargarse de manera que fomenten la entrada del aceite de semilla de soja en los canales dónde la reacción tiene lugar. Los resultados incluyen una conversión más rápida a biodiésel, un catalizador que puede ser reciclado y una eliminación de la etapa de lavado en el proceso de producción. Las nanopartículas de Lin pueden ser usadas también como catalizadores para convertir eficientemente las grasas animales en biodiésel creando catálisis óxida mixta con centros activos catalíticos ácidos y básicos. Los catalizadores ácidos en la partícula pueden convertir los ácidos grasos libres en biodiésel, mientras que los básicos convierten el aceite en combustible.

Además las partículas son seguras para el medio ambiente ya que están hechas de calcio y arena.

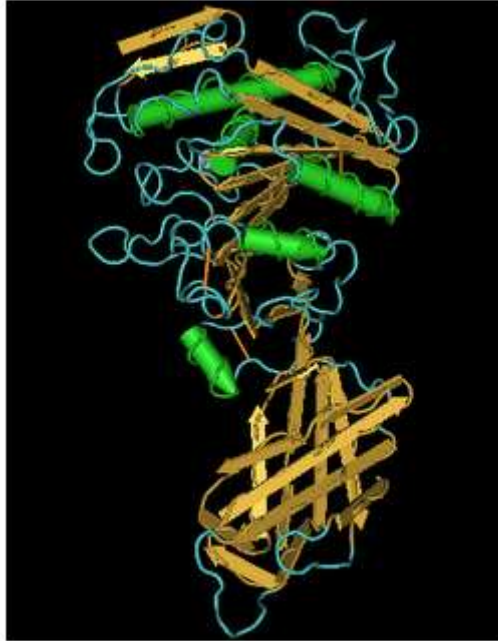


Figura 5.2.2. Representación de la lipasa (22)

Nuevos avances e investigaciones (Fuente: ²²).

Como ya se ha dicho, uno de los catalizadores más usados para la reacción de transesterificación es la sosa, NaOH.

Sin embargo, hace falta lavar con agua el biodiésel producido para eliminar las trazas de sosa que queden en él, siendo la proporción de 5 toneladas de agua por cada tonelada de biodiésel producida. El gran gasto de agua puede suponer que no sea rentable colocar plantas de biodiésel en aquellas zonas que tengan déficit hídrico.

Un estudio reciente de dos doctores en Química Orgánica de la Universidad de Córdoba ha posibilitado el uso de un nuevo catalizador que elimina el problema del agua. Dicho catalizador se compone de una enzima del páncreas, la *lipasa*, que inmovilizada y unida a un sólido inorgánico permite que se dé el proceso de transesterificación sin sosa. Además, el catalizador se puede utilizar en períodos de entre un mes y dos meses, antes de tener que reponerlo.

Para su utilización como catalizador, la enzima se extrae del páncreas del cerdo, siendo una representación de ella (Figura 5.2.2):

La lipasa disgrega las grasas de manera natural dentro del estómago: reduce los triglicéridos a ácidos grasos y glicerina.

Resumen de ventajas y desventajas de los distintos catalizadores

CATALIZADORES ÁCIDOS, BÁSICOS y ENZIMÁTICOS HOMOGÉNEOS:

VENTAJAS:

- Esterifican ácidos grasos.
- No se forman jabones.
- Purificación más simple.

INCONVENIENTES:

- Velocidad de reacción baja.
- Exceso de Alcohol elevado.
- Condiciones Energéticas (P,T,..)
- Neutralización del Catalizador.

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS:

VENTAJAS:

- Reutilización del catalizador.
- Facilidad de procesos continuos.
- No se forman Jabones.
- Purificación más sencilla.

INCONVENIENTES:

- Transferencia de materia

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES COMO COMBUSTIBLE

- 6.1. Número de cetano - Calor de combustión –
Porqué los aceites vegetales y sus derivados son susceptibles de funcionar como combustible diésel.
- 6.2. Viscosidad del biodiésel.
- 6.3. Propiedades a baja temperatura y rendimiento del biodiésel.
- 6.4. Estabilidad a la oxidación del biodiésel.
- 6.5. Lubricidad del biodiésel.
- 6.6. Biodegradabilidad del biodiésel.
- 6.7. Desventajas del biodiésel como combustible.

6. PROPIEDADES COMO COMBUSTIBLE

6.1. Número de Cetano-Calor de Combustión-¿Porqué los aceites vegetales y sus derivados son susceptibles de funcionar como combustible diésel.

Número de Cetano

Generalmente, el *número de cetano* (CN) es una propiedad descriptiva de la calidad de ignición de un combustible diésel (DF). Como se ha dicho, es un indicador primario de la calidad del diésel como combustible.

El combustible diésel convencional (petrodiesel) es un producto del cracking del petróleo. El petrodiesel es una fracción media dentro de los productos del cracking; de hecho, también es conocido como “destilado medio”. El petrodiesel se clasifica en No. 1, No. 2 y No. 4 en los Estados Unidos según la norma ASTM D 975. El No. 1 (DF1) se obtiene en un rango de ebullición de 170-270°C (como el keroseno y el jet fuel) y es aplicable en motores que giran a gran velocidad, cuyo funcionamiento implica frecuentes e importantes variaciones en la carga y revoluciones del motor. Se requiere para su uso temperaturas anormalmente bajas. El No. 2 (DF2) se consigue en un rango de 180-340°C. Este tipo es apto para el uso en motores a gran velocidad bajo cargas relativamente altas y velocidades constantes. El DF2 puede ser usado en motores que no requieran de combustibles tan volátiles como el DF1. El DF2 es el combustible de transporte que suele ser comparado con el biodiesel. El DF2 contiene muchos n-alcanos, cicloalcanos, al igual que alquibencenos y varios componentes mono- y poliaromáticos. El No. 4 (DF4) se compone de destilados más viscosos, es satisfactorio en motores a baja y media velocidad, bajo cargas sostenidas y velocidades casi constantes. Hoy en día, muchos DF “limpios” que contienen reducidas cantidades de aromáticos y/o sulfuros están en uso.

El CN es una escala similar al octanaje empleado en las gasolinas (término británico: petróleo); fue establecido para describir la calidad de ignición del petrodiesel o sus componentes. Generalmente, un compuesto que tiene un alto número de octanos tiende a tener un bajo CN y viceversa. Así, el 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano), un alcano corto y ramificado, tiene el máximo número de octanos posible, 100 (es un combustible

primario referente; PRF); por otro lado, el n-heptano tiene un valor de 0 en la escala de octanos (es un PRF de baja calidad). Para la escala de cetano, un hidrocarburo largo y lineal como el hexadecano ($C_{16}H_{34}$) tiene el máximo valor de 100 (es un PRF). En la otra punta de la escala se encuentra el compuesto 2,2,4,4,6,8,8,-heptametilnonano (HMN, también un $C_{16}H_{34}$) es un compuesto de baja calidad de encendido en un motor diésel, recibiendo un CN de 15. Así, la ramificación y longitud de las cadenas influye en el CN de modo que se hace menor conforme decrece la longitud y aumenta la ramificación. Los compuestos aromáticos tienen bajo CN pero este aumenta con el tamaño de las cadenas de n-alkil laterales. El CN de un DF se determina por el tiempo de retraso en el encendido, es decir, el tiempo que pasa entre la inyección del combustible dentro del cilindro y el inicio del encendido. A menor tiempo de encendido, mayor CN y viceversa. La escala de cetano es arbitraria y alberga compuestos con $CN > 100$ y $CN < 15$. Los compuestos con CN muy altos o muy bajos pueden ocasionar problemas operacionales. Si el CN es muy alto, la combustión puede ocurrir antes de que el aire y el combustible se mezclen correctamente, dando lugar a una combustión incompleta y la aparición de humos. Si el CN es muy bajo, pueden suceder combustiones incompletas, altas temperaturas del aire, menor arranque del motor, fallos del motor, etc. La mayoría de los fabricantes de motores en los EEUU designan un rango de CN requerido entre 40 y 50 para sus motores.

La escala de cetano clarifica porqué los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales, y sus derivados, son susceptibles de ser considerados como DF alternativos. La clave se halla en las cadenas largas y lineales de los ácidos grasos, similares a las de los n-alcenos.

Las normas han sido establecidas a nivel mundial para la determinación del CN, por ejemplo, la norma ASTM D 613 en los EEUU y, a nivel internacional, la norma ISO 5165. En la norma ASTM, el hexadecano y el HMN son los compuestos referencia, estableciendo un mínimo de CN de 40, sin embargo para el biodiésel se requiere un mínimo de 47 (ASTM D 6751) o 51 (EN 14214). Debido al alto CN de muchos compuestos grasos, que pueden sobrepasar la escala de cetano, el término “número de calidad en la combustión de lípidos” fue sugerido.

Para el petrodiesel, altos valores de CN están relacionados a bajas emisiones de NO_x . Esta correlación supone esforzarse para mejorar el CN del biodiesel mediante mejoradores de cetano. Ello es debido a que si un motor funciona con biodiesel tiene mayores emisiones de compuestos oxidonitrogenados. La conexión entre la estructura de los ésteres grasos y las emisiones fue investigada, las cuales aumentaban con las insaturaciones y decrecían con la longitud de la cadena. La relación entre el CN y las emisiones del motor es complicado por muchos factores, incluyendo el nivel tecnológico del motor. Históricamente, el primer test de CN fue llevado a cabo en etil ésteres de aceite de palma, que tiene un alto CN. El CN de los compuestos grasos están dados en la Tabla A-1 del Apéndice A. En resumen, los resultados demuestran que el CN decrece si aumentan las insaturaciones y aumenta con la longitud de la cadena. Sin embargo, ésteres ramificados derivados de alcoholes como iso-propanol, tienen un CN que es competitivo a los alquil ésteres de metanol y otros de cadena lineal. Así, una cadena larga es suficiente para lograr un valor alto de CN incluso si una parte es ramificada. Los ésteres ramificados son interesantes porque presentan buenas propiedades a bajas temperaturas (ver Capítulo 6.3). El punto de ebullición es la propiedad física que se correlaciona mejor con el CN para ésteres grasos saturados.

Los estudios llevados a cabo en compuestos grasos fueron realizados usando un “Ignition Quality TesterTM (IQTTM)”. El IQTTM se desarrolla a partir de la “constant volumen combustion apparatus” (CVCA). La CVCA fue originalmente desarrollada para determinar el CN más rápidamente, con mejor reproducibilidad, menor uso de combustible y así menor coste que el método D 613 de la ASTM. El método IQTTM (que es la base de la norma ASTM D 6890), se muestra competitivo frente al método derivado de la ASTM D 613. Algunos resultados del IQTTM están incluidos en la Tabla A-1 del Apéndice A. Para el IQTTM, el retraso de ignición (ID) y el CN están relacionados según la ecuación 1:

$$\text{CN}_{\text{IQT}} = 83,99 \times (\text{ID} - 1,512)^{-0,658} + 3,547 \quad [1]$$

En el reciente método aprobado ASTM D 6890, que está basado en esta tecnología, solo los ID de 3,6-5,5 ms están cubiertos porque se entiende que la precisión puede afectar fuera de este rango. Sin embargo, los resultados para los compuestos grasos con IQT™ son comparables a los obtenidos con otros métodos.

Calor de Combustión

Además del CN, el *calor bruto de combustión* (HG) es una propiedad también útil para definir si un compuesto graso es apto para ser un DF. El calor contenido en aceites vegetales y sus alquil ésteres es cercano al 90%. Los calores de combustión de los ésteres grasos y sus triacilgliceroles están en el rango de 1300-3500 kg-cal/mol para ésteres y ácidos grasos C₈-C₂₂ (ver tabla A-1 en el Apéndice A). El HG aumenta con la longitud de la cadena.

6.2. Viscosidad del Biodiésel

La *viscosidad*, que es una medida de la resistencia a fluir de un líquido debido a las fricciones internas de una parte del fluido moviéndose sobre la otra, afecta a la atomización de un combustible sobre la inyección en la cámara de combustión y allí, por último, la formación de depósitos en el motor. A mayor viscosidad, mayor tendencia del combustible a causar tales problemas. La viscosidad de un aceite transesterificado, es decir, biodiésel, es sobre un orden de magnitud menor que el aceite de origen (ver tablas en Apéndice A). La alta viscosidad es la principal propiedad del combustible para explicar porqué los aceites vegetales han sido enormemente abandonados como un combustible diésel alternativo (DF). La *viscosidad cinemática* (ν), que está relacionada con la *viscosidad dinámica* (η) por densidad como un factor, está incluida como una especificación en las normas del biodiésel (ver tablas en Apéndice B). Puede ser determinada por normas tales como ASTM D 445 o ISO 3104. Los valores para η de alquil ésteres de ácidos grasos están recopilados en la Tabla A-1 y de las grasas y aceites, al igual que sus alquil ésteres, en las Tablas A-3 y A-4 del Apéndice A. Los metil ésteres de ácidos grasos son fluidos Newtonianos a temperaturas de 5°C.

La viscosidad del petrodiesel es menor que la del biodiesel, lo cual también se refleja en los límites de la viscosidad cinemática (todos a 40°C) de las normas del petrodiesel, que son de 1,9 a 4,1 mm²/s para DF2 (1,3-2,4 mm²/s para DF1) en la norma ASTM D 975 y 2,0-4,5 mm²/s en la norma EN 590.

La diferencia de viscosidad entre el aceite de origen y los alquil ésteres derivados puede ser usada para monitorizar la producción de biodiesel. El efecto de la viscosidad en biodiesel mezclado y petrodiesel fue también investigado, y una ecuación fue derivada para calcular la viscosidad en mezclas.

La predicción de la viscosidad de materiales grasos ha recibido una considerable atención en la literatura. Los valores de viscosidad en biodiesel/mezclas de ésteres grasos fueron predichos a partir de la viscosidad de los componentes individualmente por una ecuación logarítmica para la viscosidad dinámica. La viscosidad aumenta por la longitud de la cadena (número de átomos de carbono) y con el aumento del grado de saturación. Algunos factores como dobles enlaces influyen en la viscosidad (la configuración *cis* da una menor viscosidad que la configuración *trans*), hacen disminuir la viscosidad (resultados no publicados).

6.3. Propiedades a Baja Temperatura y Rendimiento del Biodiesel

Introducción

A pesar de las muchas ventajas del biodiesel, el rendimiento a baja temperatura puede afectar su viabilidad comercial en climas con temperaturas moderadas. Aunque los estudios sobre el rendimiento del biodiesel en climas fríos son escasos, es evidente que el uso de metil éster de aceite de soja (SME) en forma de biodiesel (hecho por transesterificación con metanol) ve reducido su eficacia cuando la temperatura ambiente está en torno a 0-2°C. Como las temperaturas nocturnas caen hasta este intervalo, los SME se solidifican formando cristales. Estos cristales reducen e impiden el flujo de combustible a través de los conductos y filtros durante el encendido del motor, pudiendo dar lugar a la rotura del mismo.

Este capítulo comienza con un examen pertinente de las características del fuel para evaluar los efectos de los climas fríos en el biodiésel, ya sea puro (100%) como mezclado con petrodiesel. Una revisión de los métodos de testeo de las normas para medir las características se presenta en el capítulo, junto a las tecnologías disponibles para mejorar las propiedades del biodiésel a bajas temperaturas.

Propiedades de Fluidos Fríos de Combustibles Diésel

Todos los combustibles diésel son susceptibles de dar lugar a problemas cuando el vehículo y los sistemas de combustión están sujetos a bajas temperaturas. Como la temperatura ambiente se enfría hasta su temperatura de saturación, las parafinas de alto peso molecular (n-alcanos C_{18} - C_{30}) presentes en el petrodiesel empiezan a solidificarse y formar cristales de cera que quedan suspendidos en una fase líquida compuesta por n-alcanos de cadena corta y aromáticos. Si el fuel se deja desatendido a temperaturas frías durante un largo período de tiempo (por ejemplo, toda la noche), la presencia de cristales de cera sólidos puede ocasionar problemas en el arrancado y en el rendimiento del motor a la mañana siguiente. La tendencia de un combustible a solidificarse o gelificarse a bajas temperaturas puede ser cuantificada por varios parámetros empíricos que definimos a continuación.

Punto de Turbiedad y Punto de Fluencia

Inicialmente, temperaturas frías ocasionan la formación de cristales sólidos de cera que son del tamaño de submicras e invisibles para el ojo humano. Temperaturas aun más bajas favorecen la formación de estos cristales. La temperatura a la cual los cristales comienzan a ser visibles [diámetro (d) $\geq 0,5 \mu\text{m}$] viene definido por el *punto de turbiedad* (CP) porque los cristales usualmente forman una nube o suspensión brumosa. Debido a la estructura cristalina ortorrómbica, el crecimiento del cristal continúa rápidamente en dos dimensiones. A temperaturas inferiores al CP, cristales mayores ($d \approx 0,5$ - $1 \text{ mm} \times 0,01 \text{ mm}$ grueso) se fusionan entre sí y causan problemas en el encendido del motor. La

temperatura a la cual la aglomeración de cristales es suficiente para prevenir la congelación libre del fluido viene determinada por la medida de su *punto de fluencia* (PP).

Los métodos numéricos y breves descripciones correspondientes a las normas ASTM para determinar el CP, PP y otras propiedades relevantes de los fluidos fríos están resumidos en la Tabla 6.3.1. También se encuentra en la Tabla 6.3.1 dos ejemplos de métodos de testeo automáticos que emplean la tecnología de dispersión de luz estática (LS) para medir el CP (determinado por el conteo de partículas) o el PP (por el movimiento de la superficie). En general, la medida requiere un tiempo máximo de 12 minutos debido a la escasa cantidad de muestra (<150 ml) requerida para llevar a cabo el análisis. Otros métodos automatizados incluidos son D 5771 (CP), D 5950 (PP), D 5772 (CP) y D 5985 (PP). Estos métodos particulares demuestran pequeñas variaciones (<0,03°C para el CP) con respecto al método “manual” D 2500. Ningún estudio comparando los resultados entre los métodos manual y automático ha sido realizado para biodiésel o diésel convencional.

Los métodos de análisis térmicos tales como calorimetría de escaneo diferencial (DSC) fueron exitosamente aplicados para petrodiésel puro y aceites de motores. El DSC tiene la ventaja de determinar de manera rápida y acertada las características de fusión, análisis de muestras que son sólidas a temperatura ambiente, y muestras de tamaño relativamente pequeños (<20 mg). Se aplica para determinar el CP, PP y las temperaturas de transición del cristal.

La aplicación del DSC en el análisis de las características de fusión del biodiésel puro fue llevada a cabo. La temperatura de cristalización (T_{crist}) fue determinada por un rápido enfriamiento de la muestra a 100°C/min, equilibrio a -70°C, luego calentado a 60°C a 5°C/min. Las curvas de calor fueron analizadas para los aceites de soja y palma

Punto de Aparición de Cera e Índice de Precipitación de Cera

Aunque el CP y PP son relativamente sencillos de medir a escala de laboratorio, ninguno de estos parámetros es útil para predecir el rendimiento de los combustibles diésel a bajas temperaturas, bajo condiciones de operación. El CP predice el límite de

temperatura inferior a la cual comienzan a aparecer problemas en el encendido y rendimiento, mientras que el PP tiende a ser más optimista. Aunque el *punto de aparición de cera* (WAP, ASTM D 3117) muestra mejor precisión que el CP, algunos estudios han demostrado que estos dos parámetros son esencialmente equivalentes dentro de 1-2°C. El *índice de precipitación de cera* (WPI) para predecir la temperatura mínima de operación del vehículo a bajas temperaturas fue introducido. El WPI se determina por una relación empírica basada en el CP y PP como se muestra en la Tabla 6.3.1. Aunque se demostró una buena correlación para el petrodiesel, el WPI ha mostrada una escasa aplicación a nivel industrial.

Pruebas de Filtrado a Bajas Temperaturas

A mediados de los sesenta, la atención estaba centrada en desarrollar pruebas a escala de laboratorio independientes para el CP o PP, para predecir las temperaturas mínimas de operación para los combustibles diésel. En Europa Occidental, este trabajo resultó en el desarrollo de los métodos de testeo de los *puntos fríos de saturación de los filtros* (CFPP). (Ver Tabla 6.3.1 para ver en qué consiste).

Aunque el CFPP es aceptable en casi todo el mundo como un método de testeo a nivel de laboratorio, los estudios llevados a cabo en los ochenta muestran que se necesitan condiciones en las pruebas mucho más exigentes para correlacionar los resultados. Este trabajo resultó en el desarrollo del *método de fluido a baja temperatura* (LTFT) (Ver Tabla 6.3.1).

Tabla 6.3.1: Propiedades de Fluidos Fríos de Destilados Medios del Petróleo^b. (3)

PARÁMETRO	MÉTODO DE TESTEO ^c	DESCRIPCIÓN
Punto de Turbiedad (CP)	ASTM D 2500 (IP 219, ISO 3015, DIN 51597, JIS K 2269, AFNOR T60-105)	Enfriar a un ritmo específico, examinando a cada intervalo de 1°C; CP =

		temperatura a la cual se observa confusión.
CP (método automatizado)	ASTM D 5773 (IP 446)	La muestra se enfría a un ritmo de 1,5°C/min, se examina constantemente bajo LS; CP = temperatura a la cual se detectan las partículas.
Punto Frío de Saturación de Filtro (CFPP)	ASTM D 6371 (IP 309, EN 116)	Se enfría a un ritmo específico, examinando a cada intervalo de 1°C; CFPP = temperatura inferior a la cual 20 ml de muestra pasan a través de una malla de alambre de 45- μ m a una presión de vacío de 0,0194 atm dentro de 60 s.
Punto de Congelación (FP)	ASTM D 2386 (IP 16, ISO 3013, DIN 51421, JIS K 2276, AFNOR M07-048)	Se enfría en un tubo de cristal claro, cubierto y de doble pared con agitación hasta que se observa confusión, entonces se recalienta, y se examina en intervalos de 0,5°C; FP = temperatura a la cual la confusión desaparece completamente.
FP (método automatizado)	ASTM D 5972 (IP 435)	La muestra se enfría a un ritmo de 15°C/min hasta que se detectan cristales, entonces se recalienta a

		10°C/min; FP = temperatura a la cual las partículas no pueden ser detectadas.
Viscosidad Cinemática (ν)	ASTM D 445 (IP 71-1, ISO 3104, DIN 51562, JIS K 2283, AFNOR T60-100)	Se enfría en un viscosímetro calibrado en un baño a temperatura constante, medir el tiempo (t) necesario para que el volumen fijado sea capaz de fluir por gravedad a través de un capilar; $\nu = k(t)$, k = constante de calibración del viscosímetro.
Test de Menor Temperatura de Fluencia (LFTF)	ASTM D 4539	Se enfría a 1°C/h, examinando cada 1°C; LFTF = menor temperatura a la cual 180 ml de muestra pasan a través de una malla de alambre de 17- μ m bajo una presión de vacío de 0,197 atm dentro de 60 s.
Punto de Fluencia (PP)	ASTM D 97 (IP 15, ISO 3016, DIN 51597, JIS K 2269, AFNOR T60-105)	Se enfría a un ritmo determinado, examinando en intervalos de 3°C; PP = temperatura inferior a la cual se detecta movimiento.
PP (método automatizado)	ASTM D 5949	Se enfría la muestra a 1,5°C/min ^d ; aplicar fuerzas de movimiento (presurizado con gas N ₂) a intervalos de

		1, 2 y 3°C; examinar por detección de LS; PP = temperatura inferior a la cual se detecta movimiento en la superficie durante un pulso.
Punto de Aparición de Cera (WAP)	ASTM D 3117	Enfriar en tubo de cristal claro, cubierto y de doble pared con agitación, examinando cada 1°C; WAP = temperatura a la cual se observan cristales o “swirl” (remolinos).
Índice de Precipitación de Cera (WPI)	Ninguna	La predicción de la temperatura mínima de operación del vehículo se lleva a cabo por correlación de dos parámetros: $WPI = CP + x(CP-PP-y)^z$ donde CP y PP están en °C y x,y,z son constantes ^e .

^bAFNOR, Asociación Francesa de Normalización (Paris); ASTM, Sociedad Americana para Testeos y Materiales (USA); DIN, Instituto Alemán para Normalización (Alemania); IP, Instituto del Petróleo (UK); ISO, Organización Internacional para Estandarización (Suiza); JIS, Normas Industriales de Japón (Tokio); LS, dispersión de luz estática.

^cMétodos equivalentes en paréntesis (AFNOR, IP y DIN están siendo actualmente integrados en las normas ISO/EN-ISO como requerimiento de las leyes de la Unión Europea.

^dMuestras enfriadas por el mecanismo de Peltier.

Para los combustibles diésel convencionales (D-2, D-2/1 mezclas de invierno) donde $(CP-PP) > 1,1$, $x = 1,3$, $y = 1,1$ y $z = 0,5$; si $(CP-PP) \leq 1,1$, $WPI = CP$

Viscosidad

La *viscosidad* se define como la resistencia de una parte del material a moverse sobre la otra parte del mismo material. La *Viscosidad Dinámica* (η) se define como la relación de esfuerzos cortantes existente entre las capas de fluido en movimiento y la tasa de corte entre las capas. La resistencia a fluir de un líquido bajo gravedad (*Viscosidad Cinemática*, ν) es la relación entre η y la densidad (ρ) del fluido.

La mayoría de los fluidos como petrodiesel y biodiesel aumentan en viscosidad cuando disminuye la temperatura. Las normas para petrodiesel y biodiesel limitan la viscosidad cinemática. Al disminuir la temperatura de 40 a -3°C la ν aumenta de 2,81 a 10,4 mm^2/s para D-2 y de 1,59 a 4,20 mm^2/s para D-1.

Un aumento importante en ν suele ir acompañado de una transición entre un comportamiento no-newtoniano, definido como un fluido que no exhibe viscosidad constante a cualquier tasa de cizallamiento. Como resultado, cambios en las propiedades reológicas del fluido puede ser una manera de restringir el fluido a través de la malla además de bloquearla, durante las pruebas de CFPP o LTFT. Los aceites refinados sin aditivos tales como petrodiesel son típicamente newtonianos. Sin embargo, estudios en biodiesel sugieren que una transición hacia un comportamiento no-newtoniano puede afectar a la viscosidad y otras propiedades a baja temperatura.

Propiedades del Biodiesel a Baja Temperatura

Las propiedades de los fluidos fríos de metil y etil ésteres que forman biodiesel derivados de diversas materias primas están resumidas en la Tabla 6.3.2. La transesterificación no altera la composición en ácidos grasos de las materias primas. Así, el biodiesel fabricado a partir de materias primas con alta concentración de ácidos grasos

de cadenas largas saturadas y alto punto de fusión tiende a tener unas propiedades frías relativamente pobres.

La composición en ácidos grasos de muchos aceites y grasas comúnmente usados para obtener biodiésel se presentan en la Tabla A-2 del Apéndice A. Debido a su contenido en compuestos saturados, el metil éster de sebo (TME) tiene un CP = 17°C. Otro ejemplo es el metil éster de aceite de palma, cuyo CP = 13°C. En contraste, las materias primas con concentraciones relativamente bajas de ácidos grasos de cadena larga saturados generalmente dan lugar a un biodiésel con menor CP y PP. Así, materias primas como aceites de linaza, oliva, colza y cártamo tienden a dar lugar a un biodiésel con CP $\leq 0^\circ\text{C}$.

Las Figuras 6.3.1 y 6.3.2 son representaciones del CP y PP, respectivamente, frente a la relación de mezcla (%volumen de ésteres) para SME en mezclas con D-1 y D-2 y en mezclas con combustible de avión JP-8. Los datos en estas figuras demuestran que el SME afecta significativamente a ambos CP y PP en relaciones bajas de mezcla en D-1 y JP-8. Para mezclas con D-2, un incremento de la relación de mezcla resulta en un incremento lineal en CP ($R^2=0,99$) y casi un incremento lineal en PP ($R^2=0,96$). Las mezclas con D-1 mostraron un incremento en PP de solo 4°C entre 0 y 10%vol SME comparado con un incremento de 12°C entre 10 y 20%vol SME (ver también Tabla 6.3.3). Así, en relaciones de mezcla superiores al 10%vol SME, D-1 parece predominar en la determinación del comportamiento de la mezcla a bajas temperaturas. Esta tendencia también se refleja en los datos de CP en la Figura 6.3.1. Para mezclas con JP-8, un punto límite similar en una relación de mezcla del 20%vol SME se aprecia en la Figura 6.3.2. De manera general, estos resultados indican que los motores diésel que funcionan con mezclas de petrodiesel/biodiésel aumentan en susceptibilidad a la hora del encendido a bajas temperaturas y en problemas de rendimiento con un incremento de la relación de mezcla.

Tabla 6.3.2: Propiedades de Biodiésel a Bajas Temperaturas (Metil y Etil Ésteres) derivados de aceites y grasas^a. (3)

Aceite o Grasa	Grupo Alquil	CP (°C)	PP (°C)	CFPP (°C)	LTFT (°C)
Babassu	Metil	4			
Canola	Metil	1	-9		
Canola	Etil	-1	-6		
Coco	Etil	5	-3		
Algodón	Metil		-4		
Linaza	Metil	0	-9		
Linaza	Etil	-2	-6		
Mostaza	Etil	1	-15		
Oliva	Metil	-2	-3	-6	
Palma	Metil	13	16		
Palma	Etil	8	6		
Cacahuete	Metil	5			
Colza	Metil	-2	-9	-8	
Colza	Etil	-2	-15		
Cártamo	Metil		-6		
Cártamo	Etil	-6	-6		
Soja	Metil	0	-2	-2	0
Soja	Etil	1	-4		
Girasol	Metil	2	-3	-2	
Girasol	Etil	-1	-5		
HO Girasol ^b	Metil			-12	
Sebo	Metil	17	15	9	20
Sebo	Etil	15	12	8	13
Aceite de Soja Hidrogenado Usado ^c	Etil	7	6		

Cocina	Metil				-1	
Residual ^d						
Grasa	Etil	9	-3	0		9
Residual ^e						
Oliva	Metil	-2	-6	-9		
Residual						

^aBiodiésel a partir de transesterificación de “aceite o grasa” con alcoholes “alquil”; ver Tabla 6.3.1 para abreviaturas.

^bAceite de girasol alto-oleico (77,9 %peso)

^cHidrogenado a un valor de yodo (IV) de ≈ 65 .

^dContenido total de metil éster saturado de $\approx 19,2$ %peso.

^eContenido de ácidos grasos libres de ≈ 9 %peso.

Estudios más recientes demostraron una relación lineal entre la capacidad de filtrado a baja temperatura (CFPP y LTFT) y el CP para biodiésel y sus mezclas con D-1 y D-2. Las Figuras 6.3.3 y 6.3.4 son representaciones del CFPP y LTFT frente datos de CP. Los datos para mezclas, SME puro, TME puro, mezclas SME/TME, y formulaciones tratadas con aditivos CFI están representadas en ambas figuras. Los efectos de los aditivos CFI son tratados más adelante.

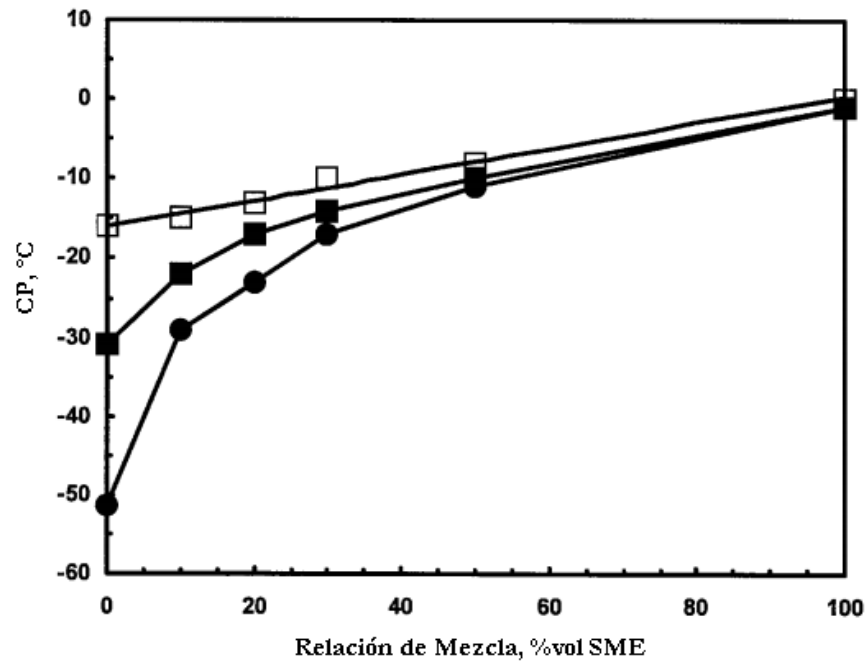


Figura 6.3.1. CP vs. Relación de Mezcla (%vol) de metil ésteres de ácidos grasos de aceite de soja (SME) para mezclas con No. 1 (D-1) y No. 2 (D-2) y JP-8. Leyenda: cuadrado blanco = mezclas con D-2; cuadrado negro = mezclas con D-1; círculo negro = mezclas con JP-8. Los datos para la línea de D-2 son: $CP = 0,1618 (\text{relación de mezcla}) - 16,0$ ($R^2 = 0,99$, $\sigma_y = 0,67$).

(3)

El análisis de la regresión de los mínimos cuadrados de filtrado vs. CP para aceites puros y mezclas no tratadas con aditivos CFI dio lugar a la siguiente ecuación:

$$CFPP = 1,019(CP) - 2,9 \quad [2]$$

Con $R^2 = 0,90$ y $0,95$ y $\sigma_y = 2,5$ y $1,8$, respectivamente

Algunos estudios informaron que el biodiésel en forma de metil o etil ésteres derivado de la mayoría de las materias primas tiene una $\nu = 4,1-6,7 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C . En contraste, la medida a 5°C fue de $\nu = 11,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ para SME. En ese estudio, las muestras fueron medidas en un viscosímetro Cannon-Fenske, inmerso en un baño a temperatura constante, y permanecido en él durante toda la noche (~ 16 horas) para simular

condiciones de enfriamiento del combustible. En las mezclas de SME con más del 20% volumen de TME decreció la viscosidad ligeramente hasta $10,8 \text{ mm}^2/\text{s}$. Los resultados para un análisis similar de D-2 puro dio unos resultados de $\nu = 10,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ cuando se enfrió hasta los -3°C , en comparación a los $\nu = 2,81 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C .

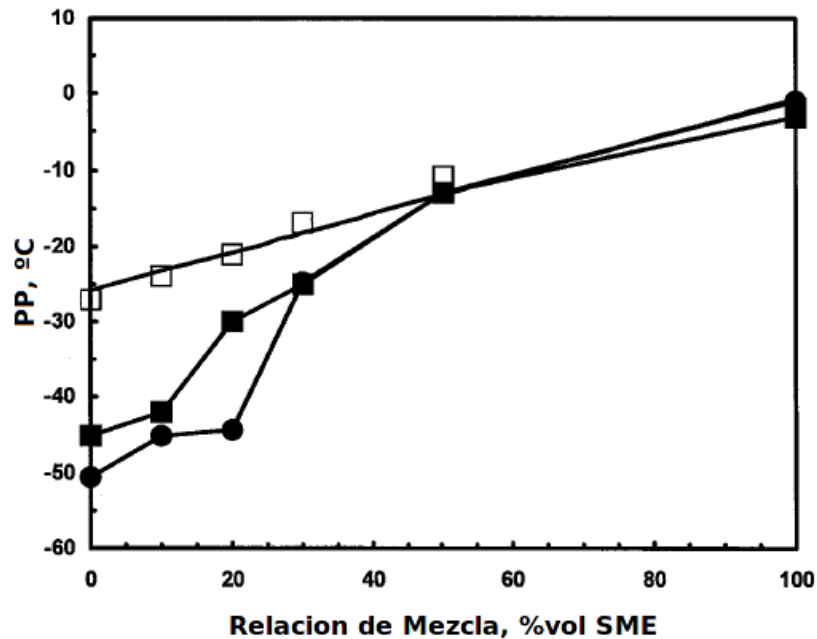


Figura 6.3.2. PP vs. Relación de mezcla (% vol.) de SME para mezclas con No. 1 (D-1) y No. 2 (D-2) y JP-8. Leyenda: cuadrado blanco = mezclas con D-2; cuadrado negro = mezclas con D-1; círculo negro = mezclas con JP-8. Los datos para la línea D-2 son: $PP = 0,2510 [\text{relación de mezcla}] - 25,8$ ($R^2 = 0,96$, $\gamma \sigma_y = 1,6$). (3)

Los intentos de medir ν de SME o SME/TME a temperaturas inferiores a 5°C fueron imposibles por la aparente solidificación de la muestra durante las 16 horas del período. Se reportó que a temperaturas cercanas a los 5°C , la reología de SME tuvo una transición de fluido newtoniano a fluido *pseudoplástico*. La experiencia con fluidos pseudoplásticos supuso una reducción de la viscosidad con un incremento del esfuerzo cortante. Así, es posible que a temperaturas $<5^\circ\text{C}$, dicha transición pueda facilitar la formación de una red de cristales interconectados mientras el SME permaneció inactivo toda la noche.

Intentos similares de medir la ν con una relación SME/TME de 7:3 a 5°C fueron frustrados. Dado los altos puntos de CP y PP del TME puro (ver Tabla 6.3.2), si el TME sufre una transición reológica a fluido pseudoplástico, es de suponer que ocurra a una temperatura superior al SME.

Tabla 6.3.3. Propiedades Fluidas Frías de Biodiesel/Mezclas con Petrodiesel^a. (3)

Aceite o Grasa	Grupo Alquil	Grado Diésel	Relación de Mezcla	CP (°C)	PP (°C)	CFPP (°C)	LTFT (°C)
-	-	D-1	B0	-31	-46	-42	-27
Soja	Metil	D-1	B10	-22	-42		
Soja	Metil	D-1	B20	-17	-30	-27	-19
Soja	Metil	D-1	B30	-14	-25	-20	-16
Soja/Sebo ^b	Metil	D-1	B20	-21	-29	-21	-18
Soja/Sebo ^b	Metil	D-1	B30	-13	-24	-18	-14
-	-	D-2	B0	-16	-27	-18	-14
Coco	Etil	D-2	B20	-7	-15		
Colza	Etil	D-2	B20	-13	-15		
Soja	Metil	D-2	B20	-14	-21	-14	-12
Soja	Metil	D-2	B30	-10	-17	-12	-12
Girasol HO ^c	Metil	D-2	B30		-12		
Sebo	Metil	D-2	B20	-5	-9	-8	
Sebo	Etil	D-2	B20	-3	-12	-10	1

Soja/Sebo ^b	Metil	D-2	B20	-12	-20	-13	-10
Soja/Sebo ^b	Metil	D-2	B30	-10	-12	-11	-9
Soja Hidrogenada Usada ^d	Etil	D-2	B20	-9	-9		
Grasa Residual ^e	Etil	D-2	B20	-12	-21	-12	-3

^aBiodiésel de transesterificación de “aceite o grasa” con alcohol “alquil”. El Grado Diésel está conforme a las especificaciones de la norma ASTM D 975 donde D-1 = grado No. 1 y D-2 = grado No. 2; Relación de mezcla = “BX” donde X = %vol biodiésel en mezcla con petrodiésel; ver Tablas 6.3.1 y 6.3.2 para otras abreviaturas.

^b4:1 vol/vol metil éster de aceite de soja / metil éster de sebo.

^cAceite de girasol alto-oleico (77,9% peso).

^dHidrogenado a un valor de yodo = 65

^eContenido de un 9% peso en ácidos grasos libres antes de la conversión a biodiésel.

Los cambios en la reología del fluido pueden también explicarse porque el PP sobrepasa el CFPP del TME puro por al menos 6°C. Revisando el resumen de los métodos de la norma ASTM D 97 mostrados en la Tabla 6.3.1, las muestras son enfriadas a un ritmo específico y comprobadas visualmente en intervalos de 3°C; así, para el TME puro, se detectaron fallos de fluidización a los 12°C, una temperatura que excede en 3°C al CFPP. Aunque esto explica las discrepancias entre los datos de PP y CFPP de la Tabla 6.3.2 para etil ésteres de sebo, metil ésteres de aceite de oliva y metil ésteres de aceite de oliva residual, aun continúa una discrepancia de 3°C para el TME puro.

Es posible que la transición del TME a fluido pseudoplástico también facilite la formación de cristales entrelazados después de extenderse el tiempo de residencia en los

tubos del viscosímetro similar a lo observado en el SME. Sin otros esfuerzos cortantes que los inducidos por la gravedad, es posible que los cristales entrelazados también impidan el movimiento en la muestra a temperaturas $<12^{\circ}\text{C}$. Aunque no se detectó movimiento en el fluido bajo la fuerza de la gravedad, los cristales entrelazados pueden haber retenido algunas características de fluido pseudoplástico. Si es así, entonces la aplicación de esfuerzos cortantes pueden ser suficientes para reducir la viscosidad del fluido pseudoplástico y permitir al material pasar con seguridad a través de la malla de alambre de $45\text{-}\mu\text{m}$ para medir el CFPP de acuerdo a la norma ASTM D 6371. En el test de LFTT, los efectos de un esfuerzo cortante mayor para reducir la viscosidad del fluido se debieron a la pequeña malla de alambre ($17\ \mu\text{m}$) empleada en el test.

Mejorando las Propiedades Frías del Biodiésel

Basado en la tecnología existente, algunas propuestas para reducir el CP del biodiésel son investigadas. Algunas de las propuestas más interesantes son: (i) mezcla con petrodiesel; (ii) tratamiento con aditivos CFI de petrodiesel; (iii) desarrollo de nuevos aditivos diseñados para el biodiésel; (iv) transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcoholes de cadena larga o ramificados; y (v) cristalización fraccionada. Lo que resta de esta sección trata sobre el efecto de cada una de las propuestas en la mejora del biodiésel a baja temperatura.

Mezcla con Combustible Petrodiésel

Uno de los modos más efectivos para reducir el CP y mejorar la capacidad de bombeo del D-2 durante períodos de bajas temperaturas es mezclarlo con D-1, keroseno o jet fuel. Cada 10% vol de D-1 hace decrecer el CP y CFPP de la mezcla en 2°C . La mezcla con D-1 también hace decrecer la viscosidad, el contenido energético, el cual reduce las pérdidas de energía, e incrementa el consumo de combustible y el coste.

En términos de mejora del rendimiento del petrodiesel en climas fríos, el tratamiento con aditivos CFI se prefiere frente al proceso de mezclado, porque los aditivos CFI

generalmente no tienen efectos adversos ante el consumo de combustible, fuerza o potencia, inyección del carburante o coste.

Los datos de las propiedades frías del metil y etil ésteres de varias materias primas en mezclas con D-1 y D-2 están resumidos en la Tabla 6.3.3. Las propiedades del D-1 y D-2 puros (B0 en ambos casos) están listadas para comparar. Comparando los datos para mezclas con los resultados de la Tabla 6.3.2 resulta que el CFPP y LTFT del biodiésel puro (B100) sucede a temperaturas de 14-16°C mayores que para el D-2. Aunque las propiedades frías están mejoradas frente al B100, los motores diésel impulsados por mezclas de biodiésel son más susceptibles de sufrir problemas de encendido y eficacia durante períodos fríos.

Un estudio reciente mostró que las mezclas con D-1 exhiben, de manera general, mejor CP, PP, CFPP y LTFT que las mezclas con D-2 porque el D-1 puro tiene propiedades frías menores que el D-2. Como ya se habló, el CP y PP de SME/D-2 aumenta casi linealmente con respecto al aumento de la relación de mezcla del SME. Sin embargo, las mezclas con D-2 con relaciones B20-B30 no vieron aumentados el CFPP o LTFT, aunque algunas excepciones fueron observadas para el LTFT de etil ésteres de sebo y grasa residual (ver Tabla 6.3.3). Las mezclas con D-1 tienen un significativo incremento en CP, PP, CFPP y LTFT a casi cualquier relación de mezcla.

Como se habló antes, los resultados en las Figuras 6.3.3 y 6.3.4 muestran una correlación casi lineal entre el filtrado a baja temperatura y CP. El análisis de regresión de mezclas a todas las relaciones y omitiendo datos para mezclas tratadas con aditivos CFI dio lugar a la Ecuación 1 y $R^2 = 0,90$ para CFPP y la Ecuación 2 y $R^2 = 0,95$ para LTFT. Además el análisis estadístico indicó una muy buena probabilidad ($P = 0,94$) de que $LTFT = CP$, sugiriendo que medir el CP era esencialmente equivalente a determinar el LTFT de mezclas de biodiésel/petrodiésel. Este resultado fue importante porque medir el LTFT es considerablemente más demandado y de menor consumo de tiempo que el CP.

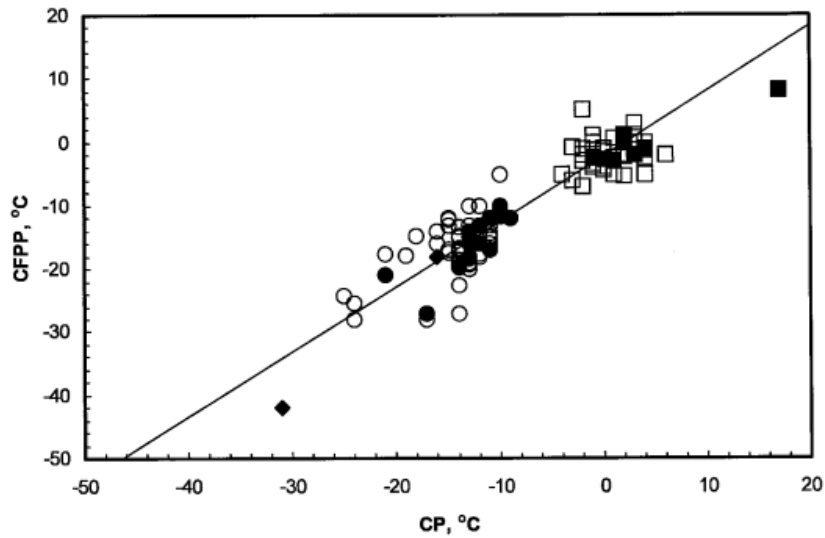


Figura 6.3.3. CFPP vs. CP para mezclas de biodiésel/petrodiésel. Leyenda: rombo negro = petrodiésel (B0); cuadrado negro = biodiésel puro (B100); cuadrado blanco = B100 + CFI; círculo negro = mezclas; círculo blanco = mezclas + CFI. Biodiésel = metil ésteres de ácidos grasos; CFI = mejorador de las propiedades frías. Regresión lineal = $1,0276[CP] - 2,2$ ($R^2 = 0,82, \sigma_y = 3,5$). (3)

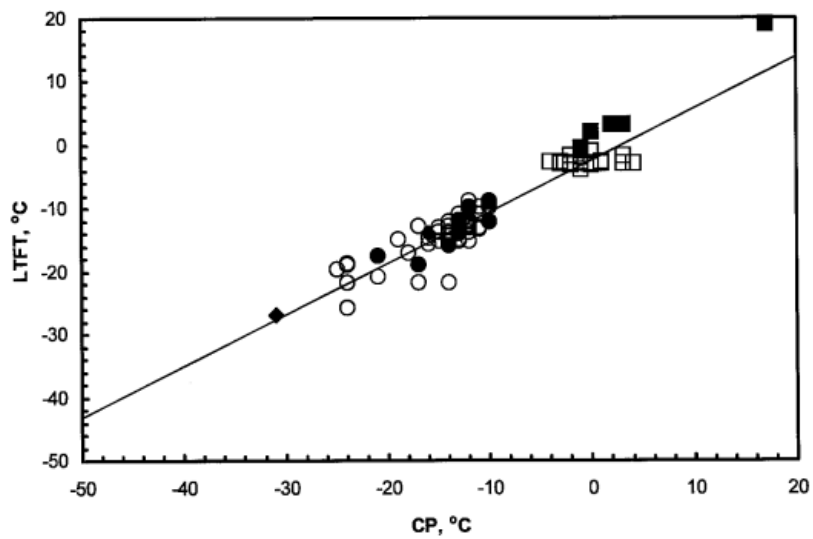


Figura 6.3.4. LTFT vs. CP para mezclas de biodiésel/petrodiésel. Leyenda: rombo negro = petrodiésel (B0); cuadrado negro = biodiésel puro (B100); cuadrado blanco = B100 + CFI; círculo negro = mezclas; círculo blanco = mezclas + CFI. Biodiésel = metil ésteres de ácidos

grasos; CFI = mejorador de las propiedades frías. Regresión lineal: $CFPP = 0,8140[CP] - 2,4$
 $(R^2 = 0,90, \sigma_y = 2,0)$. (3)

Finalmente, mezclar SME o SME/TME con petrodiesel decreció v para relaciones de mezcla superiores a B50. Esto sucedió porque el D-1 y D-2 puros tienen menores valores de v cuando son medidos después del equilibrio a -3°C tras toda la noche (16 h).

Tratamiento con Aditivos CFI de Petrodiésel Comerciales

Los beneficios económicos y de rendimiento que tiene el uso de aditivos CFI para mejorar las propiedades frías de destilados medios del petróleo han sido reconocidos desde hace más de 40 años. Los resultados de los estudios sobre los efectos de los aditivos desarrollados para tratar el petrodiesel y con ellos las propiedades frías del biodiesel, y sus mezclas con D-1 y D-2 están recogidos en la Tabla 6.3.4. Antes de hablar sobre estos resultados, es necesario examinar los distintos tipos de aditivos presentes en el mercado.

Tabla 6.3.4. Propiedades Frías del Biodiesel y Mezclas de Biodiesel/Petrodiésel Tratadas con Aditivos CFI^a. (3)

Biodiésel	Grado Diésel	Relación de Mezcla	Aditivo CFI^b	Carga (ppm)	CP ($^\circ\text{C}$)	PP ($^\circ\text{C}$)
SME		B100	DFI-100	1000	-2	-6
SME		B100	DFI-200	1000	-1	-8
SME		B100	DFI-200	2000	-1	-16
SME		B100	Hítec 672	1000	-2	-6

Propiedades como combustible

SME		B100	OS 110050	1000	-1	-7
SME		B100	Paramins	1000	0	-5
SME		B100	Winterflow	1000	0	-5
SME		B100	Winterflow	2000	-1	-17
SME/TME (4:1 vol/vol)		B100	DFI-100	2000	4	0°
SME/TME (4:1 vol/vol)		B100	Hitec 672	2000	2	-5°
SME	D-1	B30	DFI-100	1000	-14	-49
SME	D-1	B30	DFI-200	1000	-21	-45
SME	D-1	B30	Hitec 672	1000	-13	-44
SME	D-1	B30	OS 110050	1000	-17	-46
SME	D-1	B30	Paramins	1000	-14	-29
SME	D-1	B30	Winterflow	1000	-19	-39
SME	D-2	B20	DFI-100	1000	-14	-26
SME	D-2	B20	DFI-200	1000	-14	-32
SME	D-2	B20	Hitec 672	1000	-14	-27
SME	D-2	B20	OS 110050	1000	-15	-18
SME	D-2	B20	Paramins	1000	-14	-27
SME	D-2	B20	Winterflow	1000	-13	-39

^aBiodiésel de transesterificación de “aceite o grasa” con alcohol “alquil”; el Grado Diésel está conforme a la norma ASTM D 975; SME = metil ésteres de aceite de soja; TME = metil ésteres de sebo; ver Tablas 6.3.1 y 6.3.2 para otras abreviaturas.

^bVendedores: Du Pont (DFI-100, DFI-200); Ethyl Corp (Hitec 672); Exxon Chemical (Paramins); SVO/Lubrizol (OS 110050); Starreon Corp. (Winterflow).

^cResultados del CFPP.

Depresores del PP. La primera generación de aditivos, depresores-PP (PPD), fue desarrollada inicialmente en los años 50. Estos aditivos eran empleados en refinerías para mejorar la capacidad de bombeo de los crudos y hacerlos más efectivos para aplicaciones postcomerciales como aceites de calentamiento o lubricantes. La mayoría de los PPD no afectan a la nucleación, y la red cristalina sigue siendo ortorrómbica. Estos aditivos impiden el crecimiento del cristal y eliminan las aglomeraciones, reduciendo el tamaño hasta $d = 10-100 \mu\text{m}$, previniendo la formación de grandes placas de cristales que pueden saturar los filtros. Los PPD están habitualmente compuestos de copolímeros de bajo peso molecular similares en estructura y punto de fusión a las moléculas de parafinas n-alcanos. Aunque una reducción en CFPP es posible a altas concentraciones, los efectos en CP y LTFT son insignificantes. El PPD predominante en el mercado está formado por copolímeros de etileno vinil éster. Otros ejemplos incluyen los copolímeros con grupos alquilos de cadena larga (derivados de alcoholes grasos), polimetacrilatos, polialquilacrilatos, polialquilmecrilatos, copolímeros con derivados de anhídrido maleico esterificados, polietilenos clorados, y copolímeros de ésteres de maleato-estireno y ésteres de maleato-vinil acetato.

Modificadores de la Red Cristalina. En respuesta al desarrollo de las pruebas de filtrado a baja temperatura, más aditivos modificadores de la red cristalina (WCM) fueron desarrollados. Muchos ejemplos son copolímeros de ésteres de vinil etileno, amidas succínicas, poliácrlatos de cadena larga, polietilenos, copolímeros de α -olefinas lineales con compuestos acrílicos, vinílicos y maleicos, aminas secundarias, terpolímeros de α -

olefinas, copolímeros de acrilato/metacrilato con anhídrido maleico parcialmente amidado con n-hexadecilamina, copolímeros de acetato vinil fumarato, copolímeros bloque de polietileno-polipropileno, poliamidas de ácidos lineales o ramificados de α -olefinas, copolímeros de anhídrido maleico, interpolímeros con contenido carboxi, copolímeros con anhídrido estireno-maleico y compuestos polioxilquilenos.

Estos aditivos atacan una o más fases del proceso de cristalización, es decir, nucleación, crecimiento o aglomeración. Su efecto combinado es favorecer la formación de un gran número de cristales de cera pequeños y compactos. Los aditivos WCM son copolímeros con características químicas estructurales confeccionados para igualar los tipos de ceras y el ritmo de precipitación de los combustibles. Algunos tienen formas *comb-* o *brush-*, consistente en una cadena recta y con dientes diseñada para interactuar con las moléculas de parafinas y absorberlas. Ellos modifican la forma cristalina para formar cristales pequeños y con formas de púas que no saturan los filtros primarios. Algunos aditivos modifican la geometría de la red cristalina para formar entramados hexagonales o mezcla hexagonal-rómbica. Los aditivos WCM están mejor preparados para aplicaciones postcomerciales en el petrodiesel que los aditivos PPD porque permiten trabajar al motor a temperatura 10°C inferiores al CP del combustible. En general, los WCM fueron desarrollados y categorizados como (i) mejoradores del CFPP, (ii) depresores del CP, y (iii) mejoradores de las propiedades de saturación del fluido.

Entre los WCM, los *mejoradores del CFPP* fueron el primer tipo de aditivos de nueva generación que fueron desarrollados. Ellos generalmente proporcionan una funcionalidad dual por reducción del PP y CFPP y a veces son referidos como mejoradores de los fluidos destilados medios. Los mejoradores del CFPP son capaces de reducir el CFPP en 10-20°C, sin afectar al CP.

El desarrollo de los *depresores de CP* (CPD) comenzó en la década de los 70. Estos aditivos eran típicamente copolímeros de bajo peso molecular y forma comb- y que trabajaban por interacción y adsorción de las primeras moléculas de parafinas para cristalizar. En contraste con los mejoradores del CFPP, los CPD están diseñados con una cadena soluble que permite a los complejos parafínicos seguir en estado soluble a temperaturas inferiores al CP. Aunque los CPD pueden reducir el CP en un máximo de

3-5°C, muchos son antagonistas con los mejoradores del CFPP, y la combinación de ambos puede empeorar el CFPP.

Efectos de los Aditivos CFI del Petrodiésel en el Biodiésel. Algunos aditivos CFI comerciales desarrollados para aplicación en combustibles diésel procedentes del petróleo, fueron estudiados; los resultados están recogidos en la Tabla 6.3.4. Los aditivos CFI de petrodiésel demostraron la habilidad para reducir el PP en 18-20°C para mezclas SME/D-1 (B30) y SME/D-2 (B20). Comparando los resultados con las Tablas 6.3.2 y 6.3.4, los aditivos CFI redujeron el PP de SME puro en, como mucho, 6°C. Bajo condiciones similares, los aditivos redujeron el PP en 7 y 23°C para D-1 y D-2 sin mezclar, respectivamente. Estos resultados sugieren que los mecanismos asociados con el crecimiento cristalino en biodiésel puro son similares a los del combustible petrodiésel.

Los datos de la Tabla 6.3.4 también muestran que incrementando la carga de aditivos (concentración) se consigue reducir aún más el PP de mezclas. Este fue el caso para la mayoría de aditivos estudiados, con respecto a concentraciones entre 0-2000 ppm. Las reducciones en el PP tendían a ser proporcionales a la carga, aunque algunos aditivos eran más eficientes que otros. Los resultados también mostraron que la eficacia de reducción de los aditivos se veía reducida con el aumento de la reducción de mezcla manteniendo la concentración constante.

La mayoría de los aditivos presentes en la Tabla 6.3.4 eran también eficaces en reducir el CFPP. La habilidad de reducir el PP y CFPP sugiere que tales aditivos son mejoradores del CFPP, siendo capaces de alterar la red cristalina en biodiésel puro y mezclas de biodiésel/petrodiésel. Resultados similares fueron observados al estudiar los efectos de un mejorador CFI en una mezcla de metil éster de aceite de colza/D-2. Actualmente, muchos productores y vendedores de biodiésel en los Estados Unidos están usando mejoradores de CFPP durante períodos de tiempo fríos.

En contraste con los resultados del PP, una comparación de los datos de CP recogidos en las Tablas 6.3.2 y 6.3.4 para SME puro y mezclas de SME/TME muestran que no todos los aditivos CFI estudiados afectan de manera correcta en el CP.

Finalmente, los efectos del tratamiento de mezclas de SME/D-2 con los mejoradores más efectivos de PPD/CFPP en ν también fueron estudiados. Los análisis estadísticos de los resultados muestran que aumentando la relación de mezcla de B10 a B50 no afecta de manera significativa en ν a 40 o -3°C . Análisis similares muestran que aumentando la concentración de aditivo de 0 a 2000 ppm tampoco se ve alterada la ν bajo las mismas condiciones de temperatura (5°C para SME puro):

Desarrollo de Nuevos Aditivos CFI para Biodiésel

La mayoría de los aditivos CFI comerciales fueron diseñados para tratar derivados del petróleo. Las generaciones más recientes de WCM fueron desarrollados con mayores grados de selectividad basados en la concentración de alcanos específicos con alto punto de fusión presentes en petrodiesel refinados. El petrodiesel es usualmente definido como un destilado medio, con punto de ebullición entre 170 y 390°C y con una composición de 15-30% peso de hidrocarburos parafínicos (ceras) más aromáticos y compuestos olefínicos. Sin embargo, la mayor parte de los combustibles petrodiesel producidos en Norte América y Japón tienden a tener intervalos de ebullición más estrechos con un punto de ebullición final menor comparado con los combustibles en Europa, India o Singapur. Los combustibles *cortados* son más difíciles de tratar porque directamente tienen una mayor precipitación y ritmo de crecimiento. Análogamente a estas complejidades, las diferencias en estructura molecular, nucleación del cristal, y mecanismos de crecimiento pueden también limitar la efectividad de los aditivos CFI modernos de petrodiesel en el tratamiento de biodiesel.

Dado que la mayoría de los aditivos estudiados como los aditivos CFI para biodiesel fueron inicialmente diseñados para tratar petrodiesel, no es sorprendente que muchos de estos aditivos fueran efectivos en reducir el PP de biodiesel puro y mezclado (ver Tablas 6.3.2, 6.3.3 y 6.3.4) porque el PPD tiende a tener el menor grado de selectividad

estructural. En contraste, los mejoradores CFPP son más selectivos y tienden a promover la formación de pequeños cristales de cera de modo que los aditivos solo hacen decrecer el PP. Los CPD tienen la mayor selectividad y tienden a promover incluso cristales menores. Como ya se comentó, cuando se aplica a biodiésel puro o mezclas de biodiésel/petrodiésel, los aditivos CFI listados en la Tabla 6.3.4 hacen decrecer significativamente el PP y CFPP, ligero decrecimiento (o aumento) del CP y muy poco efecto en LTFT. El fallo de estos aditivos CFI es la menor eficacia para reducir el CP o LTFT, lo cual sugiere que su habilidad para alterar la nucleación y los mecanismos de crecimiento del cristal presentes en biodiésel puro o mezclas puede ser limitada por la selectividad estructural.

Como ya se comentó también, hay una correlación casi lineal entre CP y LTFT (Figuras 6.3.3 y 6.3.4). Esto significa que la mejora del rendimiento del biodiésel como un combustible puro y en mezclas con petrodiésel en Norte América durante períodos con temperaturas bajas depende primariamente de la reducción del CP. Así, los estudios aquí recogidos sugieren que la mejor esperanza para mejorar las propiedades frías del biodiésel a través del tratamiento con aditivos CFI es diseñar nuevos compuestos cuyas estructuras moleculares lleven un mejor grado de selectividad además de compuestos alquil éster de alto punto de fusión para permitir la modificación en la nucleación y mecanismos de crecimiento del cristal presentes en el biodiésel.

Revisando el tema de cristalización de la cera en petrodiésel, un descenso de la temperatura provoca la formación de estructuras de cristal ortorrómbicas en las cuales las moléculas de parafinas de cadena larga son apiladas como se muestra en la Figura 6.3.5(a). El crecimiento del cristal continúa en dos dimensiones (el plano XY) como las moléculas de parafinas continúan amontonándose unas contra otras. Debido a las débiles fuerzas intermoleculares entre los finales de las cadenas de hidrocarburos se produce un crecimiento lento en la dirección Z, dando lugar a la formación de enormes placas.

Los estudios con difracción de rayos X de materiales grasos con grandes cantidades de hidrocarburos de cadena larga reveló la formación de celdas de unidad cristalina triclinicaa, ortorrómbica o hexagonal a bajas temperaturas. Un enfriamiento lento o la

cristalización desde solventes no polares causa paquetes de cadenas ortorrómbicas saturadas. Estos cristales tienen un espaciado dos cortos y uno largo y están dispuestos en la dirección de los planos de los hidrocarburos.

Los diagramas esquemáticos de enrejados de cristal para metil, etil y butil estearato son mostrados en la Figura 6.3.5(b), (c) y (d). Para metil estearato, los estudios de difracción de rayos X revelaron un espaciado largo que es casi dos veces el del etil estearato. Las moléculas de metil estearato poseen suficiente polaridad en los grupos carboxilos, dándoles una naturaleza anfifílica y permitiendo la formación de estructuras bicapa con grupos principales alineados uno al lado del otro dentro del cristal y alejados de la masa líquida no polar como se muestra en la Figura 6.3.5(b).

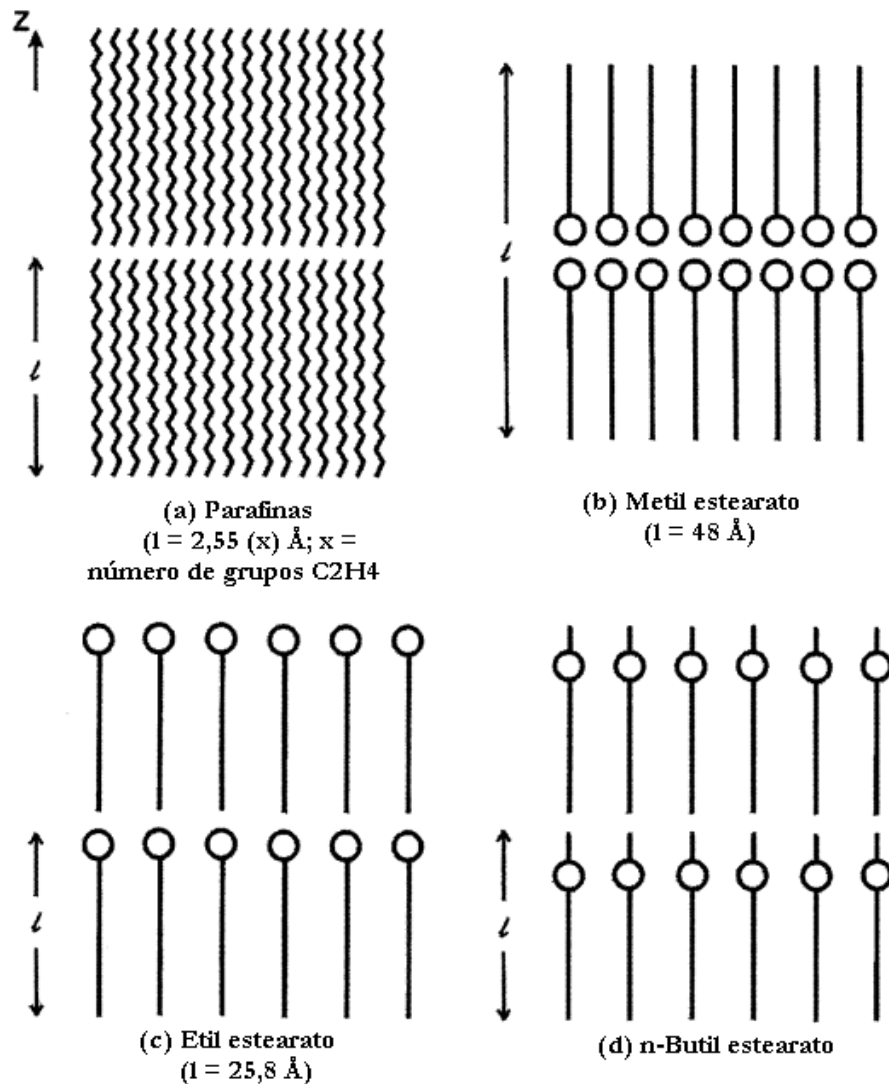


Figura 6.3.5. Estructuras cristalinas de (a) n-alcano (parafina); (b) metil estearato; (c) etil estearato; y (d) butil estearato, visto a lo largo de los ejes de la celda unidad. Leyenda: l = espacio longitudinal. (3)

Estructuras similares fueron observadas para ácidos grasos de cadena larga. Los etil, butil y mayores alquil ésteres tienen cadenas no polares en los grupos principales que son suficientes en tamaño para proteger las fuerzas entre porciones más polares del grupo. Por lo tanto, estos ésteres se orientan entre sí cabeza-cola con grupos finales de las cadenas de hidrocarburos, de manera paralela como se muestra en la Figura 6.3.5(c) y (d). De manera análoga a las moléculas de parafinas de cadena larga, el crecimiento del cristal en los alquil estearatos continúa predominantemente en dos dimensiones, formando grandes placas. El crecimiento en la dimensión Z se ve generalmente impedida por las fuerzas intermoleculares débiles entre los grupos finales de alquilos para metil estearato o entre grupos principales carboxilos y grupos finales de hidrocarburos para otros alquil ésteres.

Bajo condiciones de enfriamiento lento tales como las experimentadas en climas fríos, los hechos sugieren que la forma del cristal formado en biodiésel puro es similar a los observados en petrodiesel. Además, los datos de la Tabla 6.3.2 muestran que el biodiésel de materias primas tales como aceites de oliva, palma, soja y sebo tienen una diferencia relativamente pequeña de CP-PP ($[CP-PP] \leq 3^\circ C$) relativo al petrodiesel ($9-15^\circ C$, Tabla 6.3.3). Esto sugiere que a pesar del relativo lento crecimiento del cristal en la dirección Z, la formación de puentes cristalinos entre grandes cristales rápidamente resulta en una transición a dispersión semisólida. Así, la transición a un sólido no bombeable ocurre a ritmo mayor en biodiésel que en petrodiesel. Como ya se dijo antes, algunos aditivos CFI son efectivos en reducir el ritmo de aglomeración y reducción del PP de biodiésel puro.

El siguiente paso lógico en el desarrollo de aditivos similares para tratar el biodiésel es identificar los compuestos con alta selectividad para modificar la nucleación e interrumpir el crecimiento del cristal en una o dos dimensiones. De modo análogo a los aditivos CFI para petrodiesel, tales compuestos para el tratamiento del biodiésel

deberían poseer algunas características de CPD. Las siguientes dos hipótesis fueron tenidas en cuenta: (i) síntesis de compuestos grasos similares en estructura a los ésteres saturados y conteniendo una parte abultada y (ii) modificación de copolímeros bloque similares a los usados en el tratamiento del petrodiesel.

Para examinar la primera hipótesis, algunos diésteres grasos originales fueron sintetizados por p-tolueno sulfónico y una esterificación catalizada por ácido en un solvente de tolueno por reacción de diols con ácidos y diácidos con 2-octanol. Probando estos productos en SME se llegó a la conclusión de que la co-cristalización con cristales de éster saturados permite a la parte abultada interrumpir la formación del sólido cristalino como se muestra en la Figura 6.3.5(b). Sin embargo, los resultados de este estudio mostraron solo un leve efecto en CP o PP ($\leq 1^\circ\text{C}$) con una concentración de 2000 ppm. Aumentar la concentración hasta las 5000 o 10000 ppm no tiene beneficios importantes.

De acuerdo a la segunda hipótesis, se estudió que los copolímeros bloque de alquil metacrilatos y acrilatos de cadena larga son efectivos como PPD y mejoradores del fluido para aceites lubricantes y aditivos del biodiesel. De manera similar, los copolímeros de metacrilato consiguen reducir el CFPP de aceites combustibles de origen biológico y combustibles diesel fabricados a partir de aceite de colza.

Numerosos esfuerzos fueron aplicados para emplear el glicerol, subproducto de la formación del biodiesel, en la síntesis de agentes que mejoran de manera efectiva las propiedades frías del biodiesel. El glicerol puede hacerse reaccionar con isobutileno o isoamileno en presencia de un catalizador ácido fuerte para producir derivados éter del glicerol. Añadiendo estos derivados al biodiesel se observó una mejora de las características del combustible, aunque se requirieron enormes cantidades ($< 1\%$) para reducir de modo significativo el CP.

Mono-Alquil Ésteres Medios y de Cadena Ramificada

La transesterificación de aceites o grasas con alcoholes alquil medios ($\text{C}_3\text{-C}_8$) o ramificados lleva consigo la producción de biodiesel con propiedades al frío mejoradas.

Los etil ésteres y mayores tienden a formar placas finas durante la nucleación [Figura 6.3.5(d)]. Los grupos principales grandes o voluminosos también perturban el desarrollo de espacios entre las moléculas individuales en la placa causando un desorden rotacional en las cadenas de hidrocarburos. Este desorden resulta en la formación inicial de núcleos de cristal con cadenas poco estables seguido por una transformación a una forma estable a menor temperatura. Así, los puntos de fusión para etil palmitato y estearato son inferiores a los de sus correspondientes metil ésteres (ver Tabla A-1 en Apéndice A). Los puntos de fusión para alquil palmitato y ésteres de estearato continúan decreciendo para el n-butyl, luego aumenta para el n-pentil y alquil ésteres más grandes.

Comparando los datos para los alquil ésteres de aceites de canola, linaza y soja, éstos se resumen en las Tablas 6.3.2 y 6.3.5, de modo que el CP decrece constantemente con el aumento de la longitud de cadena del alquil en el grupo principal del éster. Además, el PP decrece entre 4-7°C entre los ésteres del metil y n-butyl de estos aceites. El CP de alquil ésteres de sebo decreció desde los 17°C para TME hasta los 15, 12 y 9°C para los ésteres de etil, n-propil y n-butyl, respectivamente, con un descenso total de 9°C en el PP. Ese estudio también reportó información de que el CFPP = 3°C y LTFT = 13°C para los ésteres de n-butyl, comparado con el CFPP = 9°C y LTFT = 20°C del TME.

Tabla 6.3.5. Propiedades en Frío para Mono-Alquil Ésteres Seleccionados^a. (3)

Aceite o Grasa	Grupo Alquil	CP (°C)	PP (°C)	CFPP (°C)	LTFT (°C)
Canola	Isopropil	7	-12		
Canola	n-Butil	-6	-16		
Linaza	Isopropil	3	-12		
Linaza	n-Butil	-10	-13		
Soja	Isopropil	-9	-12		

Soja	n-Butil	-3	-7		
Soja	2-Butil	-12	-15		
Sebo	n-Propil	12	9	7	18
Sebo	Isopropil	8	0	7	19
Sebo	n-Butil	9	6	3	13
Sebo	Isobutil	8	3	8	17
Sebo	2-Butil	9	0	4	12

^aBiodiésel de transesterificación de “aceite o grasa” con alcohol “alquil”; ver Tablas 6.3.1 y 6.3.2 para otras abreviaturas.

Comparando los datos para los alquil ésteres en las Tablas 6.3.2 y 6.3.5 también se muestra que el biodiésel fabricado a partir de alcoholes alquil de cadena ramificada pueden mejorar significativamente las propiedades al frío relativo a sus correspondientes metil ésteres. Sustituyendo isopropil por el grupo metil en el grupo principal éster se consigue reducir la T_{crist} en 11°C. Una comparación de los datos para estos alquil ésteres de aceite de soja en las Tablas 6.3.2 y 6.3.5 se observa una reducción desde 0 a -9°C para CP y de -2 a -10°C para PP. Una comparación similar de los datos de los ésteres de 2-butil y aceite de soja muestra una reducción de 14°C para T_{crist} , 12°C para CP, y -15°C para PP.

Los resultados para las cuatro propiedades al frío principales (CP, PP, CFPP y LTFT), están recogidos en las Tablas 6.3.2 y 6.3.5 para los alquil ésteres de sebo. El CP decreció desde 17°C para TME hasta 8°C para los ésteres de sebo de isopropil e isobutil; el PP decreció desde 15°C para TME hasta 3 y 0°C para los ésteres de isopropil e isobutil. Sin embargo, el CFPP y LTFT decrecieron ligeramente (1-2°C).

Además de mejorar las propiedades al frío, la transesterificación con alcoholes alquil de cadena larga puede mejorar la calidad de encendido del biodiésel. Aumentando la

longitud de la cadena de hidrocarburos en metil ésteres saturados se incrementa el número de cetano (CN), un parámetro que puede influir en la calidad de combustión y emisiones. Sin embargo, las ramificaciones en las cadenas de hidrocarburos hacen disminuir el CN.

Sin embargo, la conversión de aceites vegetales o grasas animales usando metanol da lugar a las mejores condiciones económicas para la producción de biodiésel. De acuerdo a publicaciones recientes, sustituir etanol por metanol aumenta el coste del biodiésel en 0,039 \$/l de biodiésel. Para la mezcla B20 con etil éster, solo aumenta 0,008 \$/l biodiésel. Por otro lado, la conversión con alcoholes alquil más largos o ramificados es significativamente más caro. Sustituyendo isopropil por metanol aumenta el biodiésel hasta en 0,211 \$/l; y sustituyendo por 2-butano se aumenta hasta en 0,372 \$/l de biodiésel.

Cristalización Fraccionada

La naturaleza del biodiésel sugiere que la cristalización fraccionada puede ser una técnica útil para decrecer el CP por reducción total del contenido de alquil ésteres saturados. El biodiésel obtenido a partir de materias primas comunes (Tabla 6.3.2) puede ser considerado una mezcla pseudobinaria consistente en componentes que pertenecen a dos familias, unas con altos puntos de fusión y otros con bajos puntos de fusión. Por ejemplo, existe una gran diferencia entre los puntos de fusión del metil palmitato puro y el metil oleato, 30 y -19,9°C, respectivamente. Esta gran diferencia significa que una mezcla binaria de estos dos componentes experimentaría nucleación y una cinética de crecimiento del cristal similar a la precipitación de (metil palmitato) en solvente (metil oleato). La cristalización no ocurre en grandes cantidades en estos tipos de mezclas; más bien, es gobernada por la relativa solubilidad del soluto. Aplicando este razonamiento a las mezclas multicomponentes tales como biodiésel sugiere que una forma efectiva de mejorar las propiedades al frío es reduciendo la concentración total de componentes con altos puntos de fusión a través de la cristalización fraccionada.

La cristalización fraccionada es la separación de los componentes de los lípidos (aceites vegetales, grasas, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, monodiglicéridos y otros derivados) basado en las diferencias en las temperaturas de cristalización (fusión). La cristalización fraccionada de margarina-oleo de sebo con fracciones de 60% de sebo (blando) y 40% blanco (duro) data del 1869 aproximadamente. El proceso de adaptación al frío dio lugar, por la propia experiencia, que el almacenado de aceite de algodón en tanques al exterior durante el invierno causaba la separación del aceite en fracciones dura y clara. El líquido claro se decantaba y se vendía como aceite para ensaladas, mientras que pequeñas cantidades (2-5% peso) de la fracción dura se procesaba para obtener aceite de margarina. Debido a que el proceso de adaptación al frío se asoció usualmente con la cristalización durante largos procesos de almacenaje a bajas temperaturas, la cristalización fraccionada empleada a escala comercial para producir margarina dejó paso, a partir de la Primera Guerra Mundial, a procesos de hidrogenación mucho más rápidos. Los procesos comerciales fueron aplicados en el fraccionamiento de aceites de canola, coco, maíz, algodón, pescado, palma, sésamo y girasol, manteca, grasa de cero, graso de cerdo esterificada, grasas de leche, crudo de palma, sebo, grasa amarilla, al igual que aceite de soja parcialmente hidrogenado.

El proceso de cristalización fraccionada tradicional comprende dos etapas. La etapa de cristalización consiste en la nucleación selectiva y crecimiento del cristal bajo un ritmo estrictamente controlado de enfriamiento combinado con agitación. Una vez los cristales están bien definidos con una distribución amplia y tamaño específico, el líquido resultante es transferido a una segunda etapa para separar las fases sólida y líquida, por filtración o centrifugación.

El filtrado de los ácidos o los modificadores de la cristalización deben ser añadidos al cristizador para favorecer la nucleación, modificar el crecimiento del cristal, reducir el arrastre de la fase líquida dentro de los aglomerados de cristal sólido, facilitar la separación por filtración, o retardar la cristalización en las fracciones de producto final. Algunos ejemplos de modificadores de la cristalización son lecitinas comerciales, mono- y diglicéridos, monodiglicéridos esterificados con ácido cítrico, ácidos grasos libres, ésteres de ácidos grasos de sorbitol, ésteres de ácidos grasos de poliglicerol u otros alcoholes polihídricos, estearato de aluminio, polisacáridos, etc.

6.4. Estabilidad a la Oxidación del Biodiésel

Introducción

El biodiésel es susceptible de sufrir oxidación bajo la exposición del aire. El proceso de oxidación afecta a la calidad del combustible. De hecho, la estabilidad a la oxidación del biodiésel ha sido uno de los temas con mayor investigación. Una norma sobre la estabilidad a la oxidación fue incluida en las normas europeas EN 14213 y EN 14214 (ver Apéndice B). El método a usar para estudiar la estabilidad a la oxidación utiliza un aparato Rancimat. Este método es muy similar al método del Oil Stability Index (OSI).

El biodiésel es también potencialmente susceptible de sufrir degradación hidrolítica, causada por la presencia de agua, aunque la presencia de sustancias tales como mono- y diglicéridos (intermedios en la reacción de transesterificación) o glicerol pueden emulsificar el agua.

La razón para la auto oxidación es la presencia de dobles enlaces en las cadenas de muchos de los componentes grasos. La auto oxidación de compuestos insaturados grasos ocurre a diferentes ritmos dependiendo del número y posición de los dobles enlaces. La posición de los CH_2 alílicos a los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos son susceptibles de oxidarse. Las posiciones bis-alílicas en ácidos grasos poli insaturados (PUFA) tales como ácido linoleico (dobles enlaces en $\Delta 9$ y $\Delta 12$, dando una posición bis-alílica en C-11) y el ácido linolénico (dobles enlaces en $\Delta 9$, $\Delta 12$ y $\Delta 15$ dando dos posiciones bis-alílicas en C-11 y C-14) son incluso más propensos a la auto oxidación que las posiciones alílicas. Estos son importantes porque gran parte de los combustibles biodiésel contienen cantidades significativas de ésteres de ácidos oleico, linoleico y linolénico, que influyen en la estabilidad a la oxidación de los combustibles. Las especies formadas durante el proceso de oxidación causan en el fuel un deterioro eventualmente. Pequeñas cantidades de más compuestos grasos insaturados tienen un efecto desproporcionadamente fuerte en la estabilidad a la oxidación usando el método OSI.

Inicialmente, se forman hidroperóxidos durante la oxidación, con aldehídos, ácidos y otros compuestos oxigenados constituyendo productos de la oxidación. Sin embargo,

los dobles enlaces son propensos de sobre reacciones del tipo polimerización, generando productos con altos pesos moleculares, con un respectivo aumento de la viscosidad. Esto puede producir la formación de especies insolubles, que pueden obstruir las líneas de combustible y las bombas.

El tema de la estabilidad a la oxidación afecta al biodiésel principalmente durante el almacenamiento extendido. La influencia de parámetros, tales como, la presencia de aire, calor, pequeñas trazas de metales, antioxidantes, peróxidos y la propia naturaleza del contenedor de almacenaje, fue investigado en muchos de los estudios. Resumiendo estos, la presencia de aire, luz o metales, al igual que elevadas temperaturas facilitan la oxidación. Estos estudios confirmaron que, empleando el método OSI, la presencia de metales tiene efectos catalizantes en la oxidación, destacando el cobre; sin embargo, la influencia de los compuestos de ésteres grasos, especialmente insaturados, fue incluso mayor. Numerosos otros métodos, tales como *valor ácido* (AV), *valor de peróxido* (PV), y *calorimetría de escaneo diferencial presurizada* (P-DSC), han sido aplicados en el estudio de la oxidación en biodiésel.

Las pruebas de almacenamiento durante largos periodos de tiempo fueron llevadas a cabo. Viscosidad, PV, AV y densidad aumentaron en biodiésel tras dos años de almacenamiento, y el calor de combustión disminuyó. La viscosidad y AV, que pueden ser fuertemente corregidas, cambiaron dramáticamente tras un año con cambios en el período de inducción del Rancimat dependiendo de la materia prima; sin embargo, incluso en pruebas de 90 días, se observan aumentos significativos de la viscosidad, PV, ácidos grasos libres, valor de la anisidina (AnV) y absorción ultravioleta. El biodiésel procedente de fuentes diferentes almacenado durante 170-200 días a 20-22°C no vio aumentado sus valores de viscosidad y AV pero el tiempo de inducción decreció.

El PV es menos adecuado para monitorizar la oxidación porque tiende a aumentar y entonces decrecer tras un proceso de oxidación debido a la formación de productos secundarios de la oxidación. Cuando el PV alcanza un valor de aproximadamente 350 meq/kg éster durante la oxidación del biodiésel (SME), el AV y la viscosidad continúan aumentando monótonamente. Además de la viscosidad, el AV tienen un buen potencial como parámetro para monitorizar la calidad del biodiésel durante el almacenamiento. El

método P-DSC puede ser usado para determinar la estabilidad a la oxidación del biodiésel con y sin antioxidantes.

Las pruebas de estabilidad desarrolladas para combustibles petrodiesel no son adecuadas para el biodiésel o mezclas de biodiésel con petrodiesel, aunque algunas modificaciones pueden hacerlas más eficaces y adecuadas. Sin embargo, otro estudio confirma que el método ASTM D 4625 para petrodiesel (Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability a 43°C) es adecuado aunque lento.

Los aceites vegetales usados habitualmente contienen de manera natural antioxidantes tales como tocoferoles. Así, los aceites vegetales sin refinar que todavía contienen estos niveles altos de antioxidantes han mejorado la estabilidad a la oxidación comparados con los aceites refinados, pero no cumplen otros requisitos y normas. Antioxidantes naturales fueron también añadidos al biodiésel para investigar su comportamiento. Además de antioxidantes naturales, existe una gran variedad de antioxidantes sintéticos. Muchos de ellos son fenoles sustituidos tales como el hidroxitolueno butilado (BHT; 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol), hidroxianisola butilado (BHA; (3)-t-butil-4-hidroxianisola), tert-butilhidroquinona (TBHQ; 2-tert-butilhidroquinona), pyrogallol (1,2,3-trihidroxibenceno) y propil galato (propil éster de ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico).

Los diversos antioxidantes sintéticos tienen diferentes efectos en el biodiésel, dependiendo de la materia prima, sin afectar a propiedades como viscosidad, punto frío de saturación de filtros, densidad y otros. En otro estudio, los diferentes antioxidantes estudiados por el método AOM tuvieron poco o ningún efecto. El TBHQ y el α -tocoferol retardaron la oxidación del SME.

Una norma europea (pr EN 14112) fue establecida para la inclusión potencial del parámetro de la estabilidad a la oxidación en la norma europea EN 14214. La norma EN 14214 define como método para determinar la estabilidad a la oxidación una temperatura de 110°C, con un tiempo mínimo de inducción de 6 horas por el método Rancimat. El método Rancimat es prácticamente idéntico al método OSI, que es un método AOCS.

Otro parámetro que fue originalmente incluido en las normas del biodiésel para tratar el tema de la oxidación es el *valor de yodo* (IV). El IV es una medida del total de insaturaciones de un material graso medido en g yodo/100 g de muestra. El IV de un aceite vegetal o grasa animal es casi idéntico a los correspondientes metil ésteres (ver tablas en Apéndice A). Sin embargo, el IV de alquil ésteres disminuye con alcoholes grandes.

La idea de usar el IV es que indicaría la propensión de un aceite o grasa a oxidarse, pero también indicaría la propensión del aceite o grasa a polimerizarse y formar depósitos en el motor. Así, un IV de 120 fue especificado en la norma EN 14214 y 130 en EN 14213. Esto excluiría a aceites vegetales tales como soja y girasol como materias primas.

6.5. Lubricidad del Biodiésel

Introducción

La necesidad de reducir las emisiones exhaustivas de los motores diésel ha modificado el camino de desarrollo de las nuevas tecnologías en los motores diésel. Estas innovaciones se han centrado en lo siguiente: (i) tecnología de la inyección de combustible, (ii) tecnología de postratamiento de las emisiones, y (iii) combustible diésel que ha sido refinado según normas más estrictas. La tecnología de inyección de combustible diésel de un motor moderno opera a presiones mayores que su homólogo. Esta nueva tecnología ha dado lugar a una demanda de mejores lubricantes para los combustibles diésel, en comparación con los lubricantes tradicionales.

Antes de octubre de 1993, el combustible diésel que se vendía en los Estados Unidos tenía un nivel de sulfuros de aproximadamente 5000 ppm. En 1993, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) mandó que todos los combustibles diésel a la venta en los EEUU contuvieran un nivel de sulfuros ≤ 500 ppm. Las refinerías de petróleo, debido en gran parte a la especial hidrogenación del diésel, produjeron un diésel más limpio que cumpliera este requerimiento. El 1 de junio de 2006, la EPA volvería a reducir los niveles de sulfuros en los combustibles diésel. Esta nueva norma fue de 15 ppm o menos. Esta reducción en sulfuro está dirigida a reducir las emisiones de los motores

diésel en un 90% comparado con las 500 ppm de años anteriores. La reducción en las emisiones de los motores está dirigida a los nuevos motores que equipan convertidores catalíticos de emisiones.

Las investigaciones demostraron que los convertidores catalíticos consiguen durar más, las emisiones de hidrocarburos aromáticos y óxidos de nitrógeno son menores cuando combustibles más limpios son quemados en los motores diésel. Desafortunadamente, la hidrogenación que fue usada para reducir los niveles de sulfuro produjo que el combustible a veces fallara a la hora de proveer de la adecuada lubricación a los sistemas de inyección del combustible.

El análisis de la lubricidad usando los procedimientos de prueba de la bola de carga en el evaluador cilíndrico de lubricación (*SL-BOCLE*) y alta frecuencia (*HFRR*) indicaron que el nuevo nivel de 15 ppm de sulfuros tenía menor lubricidad que las 500 ppm de los combustibles diésel. Los fabricantes de motores probaron que un tanque lleno de diésel con extremada baja lubricidad puede causar un fallo catastrófico en los sistemas de inyección de combustible.

Las investigaciones continuaron con mezclas de biodiésel y petrodiésel, con una mejora de la lubricidad. Las pruebas de HFRR usando una mezcla de 2% de biodiésel redujo el diámetro de desgaste en casi un 60% (de 513 a 200 μm).

Información de Antecedentes en relación con Lubricidad

La *lubricidad* puede ser definida de muchas maneras. “Lubricidad es la capacidad de un líquido para proveer de lubricación hidrodinámica y/o fronteriza para prevenir el desgaste por rozamiento entre partes móviles”. También puede ser definida como: “Lubricidad es la capacidad de reducir la fricción entre superficies sólidas en relativo movimiento”. Otra definición es la “cualidad que previene el desgaste entre dos partes metálicas en movimiento que están en contacto una con otra”.

La producción de un combustible diésel más limpio podría de hecho disminuir la lubricidad del diésel. Estos autores defienden que la calidad de lubricación del

combustible diésel decayó significativamente en 1993 cuando los EEUU mandaron el uso de un diésel con niveles de sulfuros ≤ 500 ppm.

Aunque la viscosidad del diésel se pensaba que estaba relacionada con la lubricidad, muchos investigadores sugieren que no es así. Estos afirman que la lubricidad viene dada por otros compuestos del combustible tales como “tipos de aromáticos policíclicos con azufre, oxígeno y nitrógeno”. El oxígeno y el nitrógeno demostraron aportar una lubricidad natural al combustible diésel, siendo un mejor agente lubricante el nitrógeno que el oxígeno.

Es importante destacar que algunos sistemas de inyección de combustible confían enteramente en que el combustible diésel lubrique las partes móviles que operan con baja tolerancia bajo altas presiones y temperaturas. Algunos problemas de lubricidad y fricciones se han producido en Canadá, California y Texas por el uso de combustibles limpios para reducir las emisiones contaminantes. Se demostró que las bombas de distribución rotatoria de inyección fabricadas por algunas compañías eran más susceptibles de sufrir desgastes por mala lubricación. Es importante destacar que estos fallos no eran solo de un único fabricante.

Las formas de evaluar la lubricidad de un combustible son: (i) pruebas con el vehículo, (ii) tests en el banco de pruebas de los equipos de inyección, y (iii) pruebas de laboratorio. La prueba menos cara y más eficiente en el tiempo es la prueba de lubricidad en el laboratorio.

Las pruebas de los equipos de inyección requieren de 500-1000 horas de operaciones monitorizadas (1-3 meses). Las pruebas en carretera de los vehículos requieren de períodos similares (500-1000 h); sin embargo, los datos no estarán disponibles hasta al menos 2 años. Las pruebas de lubricidad en laboratorio tienen un menor coste y aportan datos de evaluación en menos de una semana.

La norma ASTM D 975 para combustibles diésel en los EEUU no incluye normas para la lubricidad. La norma ASTM D 6078 para lubricidad fue aceptada posteriormente para algunos fabricantes de motores en Europa. Estas compañías habían elegido algunas pruebas para evaluar la calidad de lubricación de los combustibles. Por ejemplo,

Cummings Engine Company determina que “3100 g medido según los métodos de la U.S. Army SL-BOCLE (ASTM D 6079) o un diámetro de desgaste de 380 micras a 25°C medido con HFRR (ASTM D 6079)” son adecuados valores de lubricidad para motores diésel modernos. El combustible con valores SL-BOCLE >2800 g o un diámetro de desgaste HFRR <450 μm a 60°C, o <380 μm a 25°C, usualmente cumple satisfactoriamente.

Se señaló que existían diversas normas pero que la industria del petróleo estaba dividida sobre cuál era el mejor procedimiento. Las pruebas disponibles para evaluar la lubricidad incluyen: M-ROCLE (Rodillo Munson en evaluador cilíndrico de lubricidad), SL-BOCLE, HFRR y el SRV (“optimal reciprocating rig”).

Pruebas de Lubricidad Reconocidas en Normas ASTM y EuroNormas

Las compañías de motores requerían una solución rápida, fiable y de bajo coste para predecir el rendimiento y eficacia de los combustibles en una bomba de inyección real. Dos tests emergieron, es decir, HFRR y SL-BOCLE. El SL-BOCLE fue desarrollado por modificación del instrumento ya existente (BOCLE) que es usado para medir la lubricidad de los combustibles de aviones.

Los fabricantes de motores europeos y fabricantes de bombas inyectoras de combustible desarrollaron un programa para determinar cuál de estas de dos pruebas era la más exacta. De acuerdo a los fabricantes de motores europeos, el HFRR daba la mejor correlación con la durabilidad de las bombas de inyección de jet-fuel. El procedimiento fue adoptado por la Comisión de la Comunidad Europea (CEC) en 1996. Los europeos han corregido la norma EN 590 para incluir una norma sobre lubricidad. La prueba HFRR fue elegida con un diámetro de desgaste máximo de 460 μm .

En los Estados Unidos, la Asociación de Fabricantes de Motores (EMA) recomienda el uso de la prueba SL-BOCLE con un mínimo de 3100-g. El estado de California recomienda un SL-BOCLE mínimo de 3000-g. Sin embargo, es importante anotar que en ausencia de norma, cada refinería ha establecido sus propias normas para determinar la lubricidad.

Porque los datos desarrollados a partir de estos dos procedimientos no son exactos, en los estudios pueden encontrarse especificados un HFRR de 500 o 550 μm y un SL-BOCLE de 2800, 3000 o 3100, e incluso 3150 g. Algunos fabricantes de motores sugieren que el HFRR puede ser un mejor predictor de la lubricidad de los combustibles

6.6. Biodegradabilidad del Biodiésel

Los combustibles de biodiésel pueden ser usados como una fuente de energía renovable para reemplazar el petrodiésel con un cambio en las emisiones de escape. Cuando la degradación es causada por actividad biológica, especialmente por la acción de enzimas, se llama biodegradación. La *biodegradabilidad* del biodiésel ha sido propuesta como una solución para el problema de los residuos. Los combustibles biodegradables tales como el biodiésel tienen un intervalo grande de expansión en diversas aplicaciones y son respetuosos con el medio ambiente.

En años recientes el biodiésel se ha hecho más atractivo por sus beneficios medioambientales y el hecho de que es obtenido a partir de fuentes renovables.

El biodiésel no es tóxico y degrada sobre cuatro veces más rápido que el petrodiésel. Su contenido de oxígeno mejora el proceso de biodegradación, llevando a un nivel inferior de biodegradación rápida. En comparación con el petrodiésel, el biodiésel muestra mejores parámetros de emisiones. Esto mejora la eficiencia ambiental de los vehículos de transporte y reduce las emisiones de los gases de efecto invernadero (principalmente dióxido de carbono).

Como los combustibles biodiésel se están empezando a comercializar, su existencia en el medio ambiente es un área de interés desde que los derrames de crudo de petróleo constituyen una mayor fuente de contaminación del ecosistema. Entre estas preocupaciones, la calidad del agua es uno de los temas más importantes para la vida de los sistemas. Es importante examinar la biodegradabilidad de los combustibles biodiésel y sus ritmos de biodegradación en medios acuáticos naturales en caso de que lleguen a entrar en este medio durante su uso o disposición. Los compuestos químicos de la biodegradación del biodiésel pueden ser liberados dentro del medio ambiente. Con el

creciente interés en el biodiésel, los aspectos sobre salud y seguridad son cada vez más importantes, incluyendo la determinación de sus impactos medioambientales por transporte, almacenaje, o procesado.

La biodegradación es una degradación causada por actividad biológica, particularmente por la acción de enzimas, que dan lugar a cambios en la estructura química del material. Hay muchos métodos de biodegradación. Entre ellos, el método de evolución de CO₂ es relativamente simple, económico y ambientalmente seguro. Otro método consiste en medir la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) con una respirómetro.

Las biodegradabilidades de varios biodiésels en medio acuático muestran que todos los combustibles biodiésel son fácilmente biodegradables. En un estudio, después de 28 días todos los combustibles biodiésel fueron biodegradados entre un 77 y 89%; el combustible diésel fue solo biodegradado un 18%. Las enzimas responsables de las reacciones de deshidrogenación/oxidación que ocurren a lo largo del proceso de degradación reconocen los átomos de oxígeno y los atacan inmediatamente.

Los datos sobre biodegradabilidad de petróleo y biocombustibles están presentes en la Tabla 6.6.1. En estudios de laboratorio de 28 días, el combustible pesado tuvo una baja biodegradación del 11% debido a su alta proporción de aromáticos de alto peso molecular. La gasolina es altamente biodegradable (28%) tras 28 días. Los aceites vegetales y sus derivados de metil éster (biodiésel) son fácilmente degradados hasta alcanzar un rango de biodegradación entre el 76 y 90%. En unos estudios se demostró que los aceites vegetales son ligeramente inferiores en cuanto a degradación en comparación con sus metil ésteres derivados.

Tabla 6.6.1. Datos de biodegradabilidad de petróleo y biocombustibles. (3)

Muestra de Combustible	Degradación en 28 días (%)
Gasolina (91 octanos)	28
Combustible pesado (crudo Bunker C)	11
Aceite de colza refinado	78
Aceite de soja refinado	76
Metil éster de aceite de colza	88
Metil éster de aceite de soja	90

6.7. Desventajas del Biodiésel como Combustibles Diésel

Las principales desventajas del biodiésel son su alta viscosidad, menor contenido energético, altos puntos de turbiedad y congelación, mayores emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), menor velocidad de giro del motor, coquefacción del inyector, compatibilidad del motor y alto precio.

La Tabla 6.7.1 muestra normas ASTM para combustibles biodiésel y petrodiésel. Las desventajas importantes en operación del biodiésel en comparación con el petrodiésel son problemas de arranque en condiciones frías, menor contenido energético, mayor corrosión por tira de cobre y dificultad de bombeo del combustible por la mayor viscosidad. Este hace aumentar el consumo de combustible cuando se usa biodiésel en vez de petrodiésel, en proporción al contenido de biodiésel.

El biodiésel tiene mayores PP y CP comparado con el diésel convencional. El biodiésel puro y mezclas de biodiésel hacen aumentar las emisiones de NO_x en comparación con combustibles de petrodiésel usados en un motor diésel sin modificar. El pico de par es menor para el biodiésel que para el petrodiésel pero ocurre a una velocidad de giro

menor del motor y generalmente las curvas de par son más planas. El biodiésel hace decrecer de media la potencia del motor en un 5% comparado con el diésel.

Tabla 6.7.1. Normas ASTM para combustibles biodiésel y petrodiésel. (3)

Propiedad	Método de Prueba	ASTM D975 (petrodiésel)	ASTM D6751 (biodiésel, B100)
Punto de Inflamación	D 93	325 K min	403 K
Agua y Sedimentos	D 2709	0,05 max %vol	0,05 max %vol
Viscosidad Cinemática (a 313 K)	D 445	1,3-4,1 mm ² /s	1,9-6,0 mm ² /s
Cenizas de azufre	D 874	-	0,02 max %peso
Cenizas	D 482	0,01 max %peso	-
Azufre	D 5453	0,05 max %peso	-
Azufre	D 2622/129	-	0,05 max %peso
Corrosión por tira de cobre	D 130	No. 3 max	No. 3 max
Número de cetano	D 613	40 min	47 min
Aromaticidad	D 1319	35 max %vol	-
Residuos de carbono	D 4530	-	0,05 max %masa
Residuos de	D 524	0,35 max %masa	-

carbono

Temperatura de destilación (90% volumen reciclo)	D 1160	555 K min-611 K max	-
--	--------	------------------------	---

Resumen

Los datos disponibles de los fabricantes de motores, ASTM, EN, CEC y compañías privadas sugieren que la lubricidad de un petrodiesel con 15 ppm de sulfuros será menor que el diesel existente con 500 ppm de sulfuros. Una hidrogenación severa del combustible diesel fue usada para retirar el azufre del diesel. El resultado final fue un combustible más limpio, pero más pobre en lubricidad. Los distribuidores de petróleo están planeando usar un aditivo lubricante para prevenir fallos prematuros en los sistemas de inyección de los motores.

Los sistemas de inyección de combustibles modernos requieren una mejor lubricación debido a las presiones de operación que son mayores a la tecnología anterior. Algunas pruebas de lubricidad fueron desarrolladas por fabricantes de motores junto a la industria del petróleo en un esfuerzo conjunto de asegurarse que los sistemas de inyección no fallen prematuramente. Dos de estas pruebas emergieron como evaluadores de la lubricidad, el SL-BOCLE y el HFRR. Aunque algunos investigadores sostienen que el SL-BOCLE se correlaciona mejor y más cercanamente con la durabilidad de los sistemas de inyección, el HFRR parece ser el ganador en popularidad porque la EN ha adoptado esta prueba en la norma EN 590.

La lubricidad de un combustible petrodiesel se creyó una vez estar relacionada directamente con la viscosidad del petrodiesel. Aunque la viscosidad y la temperatura tienden a ser correlacionadas con una alta lubricidad, los investigadores determinaron que otros compuestos eran los responsables de la lubricidad natural del combustible. También determinaron que la eliminación de azufre no reducía la lubricidad del combustible; sin embargo, la eliminación de oxígeno y nitrógeno durante la desulfuración resultó en un diesel menos lubricante.

Los investigadores revelaron que la lubricidad de un diésel número uno con bajo azufre sería menor que la de otro diésel número dos. La lubricidad del diésel número dos fue notablemente menor que el nivel aceptable de lubricidad establecido por la EMA, EN y CEC. La adición de pequeñas cantidades de biodiésel con número uno y número dos mejoran significativamente la lubricidad del combustible.

Mezclas con un 1-2% de biodiésel con petrodiésel incrementó notablemente la lubricidad del nuevo diésel número dos de 15 ppm de azufre. Basado en los estudios sobre lubricidad llevados a cabo, se requerirá un 5-6% de biodiésel para alcanzar los niveles de lubricidad establecidos por EMA, EN y CEC.

CAPÍTULO 7

EMISIONES DE

ESCAPE

- 7.1. Efecto del biodiésel en las emisiones contaminantes de motores diésel.
- 7.2. Influencia del biodiésel y diferentes combustibles diésel en emisiones de escape y efectos sobre la salud.

7. EMISIONES DE ESCAPE

7.1. Efecto del Biodiésel en las Emisiones Contaminantes de los Motores Diésel

Introducción

En los Estados Unidos, los motores diésel están regulados para la opacidad de humos, óxidos totales de nitrógeno (NO_x), partículas de materias totales $<10 \mu\text{m}$ (PM-10 o PM), monóxido de carbono (CO), e hidrocarburos totales (THC) de acuerdo a los procedimientos definidos por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) en el Código de Regulaciones Federal. Debido a que la magnitud de emisiones diésel depende de la composición del combustible, la prueba de certificación de emisiones es llevada a cabo con una “certificación de combustible diésel” que representa la media nacional de EEUU. Otras emisiones de los motores diésel tales como hidrocarburos aldehídos y poliaromáticos (PAH) podrían ser regulados en un futuro en un intento de controlar los niveles ambientales de sustancias tóxicas en el aire.

Una importante propiedad del biodiésel es su habilidad para reducir las emisiones totales de partículas procedentes del motor. Las emisiones de partículas son definidas por la EPA como material sólido o condensado recogido en un filtro apropiado a temperatura $\leq 52^\circ\text{C}$. Las partículas materiales incluyen hollín de carbón, derivados aceitosos de combustibles y lubricantes, y aerosoles de ácido sulfúrico. Las partículas materiales son a menudo fraccionadas en términos de sulfatos, fracción soluble orgánica (SOF), o fracción volátil orgánica (VOF), y carbón u hollín.

Los motores diésel son unos contribuyentes significantes de NO_x y PM al ambiente y el aire. La cantidad de CO y THC derivado de los motores diésel es generalmente pequeña en comparación con las emisiones de los motores de gasolina. Por esta razón, el efecto del biodiésel en las emisiones de PM y NO_x es el aspecto primario de este capítulo.

Emisiones Pesadas en Motores

Las emisiones pesadas del motor son reguladas usando una prueba dinamométrica del motor con resultados reportados en g/(bhpétrica del motor) en g/(bhp·h) [$0,7457 \text{ g}/(\text{bhp}\cdot\text{h}) = 1 \text{ g}/(\text{KW}\cdot\text{h})$]. La EPA completó recientemente un estudio sobre los datos publicados de emisiones pesadas del biodiésel. Los resultados para NO_x , PM, CO y THC están resumidos en la Figura 7.1.1:

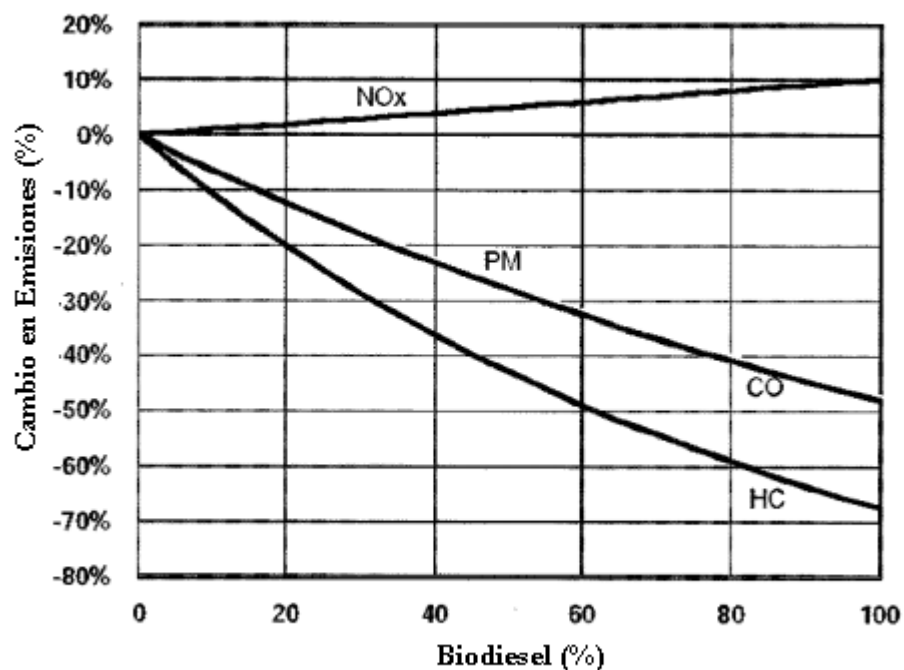


Figura 7.1.1. Resumen de la EPA de EEUU evaluando los efectos del biodiésel en emisiones contaminantes pesadas. (3)

Está claro que, de media, se pueden obtener reducciones sustanciales en las emisiones de PM, CO y THC usando biodiésel. Sin embargo, los datos también muestran un incremento en las emisiones de NO_x . Un análisis más detallado de los datos de emisiones de biodiésel indica que la fracción de carbón sólido de PM es reducida pero la fracción de SOF incrementa. El efecto en PM total depende de las condiciones de

operación del motor. Bajo las condiciones de la prueba de emisiones pesadas, el efecto del carbón sólido domina al igual que las emisiones de PM descienden. La Tabla 7.1.1 resume los cambios en las emisiones medias encontrados por la EPA para B20 (una mezcla de 20% biodiésel con diésel convencional). Los estudios también mostraron niveles significativamente bajos de emisiones de compuestos tóxicos específicos para biodiésel y mezclas de biodiésel, incluyendo aldehídos, PAH e hidrocarburos nitro-poliaromáticos.

El aumento en NO_x puede limitar el mercado en áreas que exceda las normas de calidad del aire. Se han realizado grandes esfuerzos para entender y evaluar los efectos del aumento de NO_x en el medio ambiente. Recientemente, se estudió el efecto sobre la calidad del aire del B20 en diversas ciudades de EEUU. El estudio utilizó un inventario de contaminantes y modelos sobre la calidad del aire de la EPA y del California Air Resources Board para crear modelos sobre los efectos del aumento de las emisiones de NO_x a niveles de concentración de ozono. El modelo sobre la calidad del aire indicó cambios en las concentraciones de ozono de <1 ppb para todas las áreas estudiadas. Esto sugiere que el aumento en NO_x del 2% no supone serias implicaciones a la calidad del aire.

Tabla 7.1.1. Efectos de las Emisiones Medias Pesadas de B20. (3)

Contaminante del Aire	Cambios de B20 (%)
Óxidos de Nitrógeno	+2,0
Partículas de Materia	-10,1
Monóxido de Carbono	-11,0
Hidrocarburos	-21,1

Diversos factores pueden hacer que las emisiones del biodiésel cambien significativamente de los valores medios establecidos por la EPA. Por ejemplo,

diferentes diseños en los sistemas de inyección de combustible y calibraciones del motor pueden resultar en valores distintos de los medios. La Figura 7.1.2 muestra como las emisiones del biodiésel cambian con el nivel de mezcla en motores procedentes de dos fabricantes y motores de diversos años desde 1987 a 1995. Los resultados incluyen cuatro estudios independientes usando motores de la Detroit Diesel Corporation y Cummins.

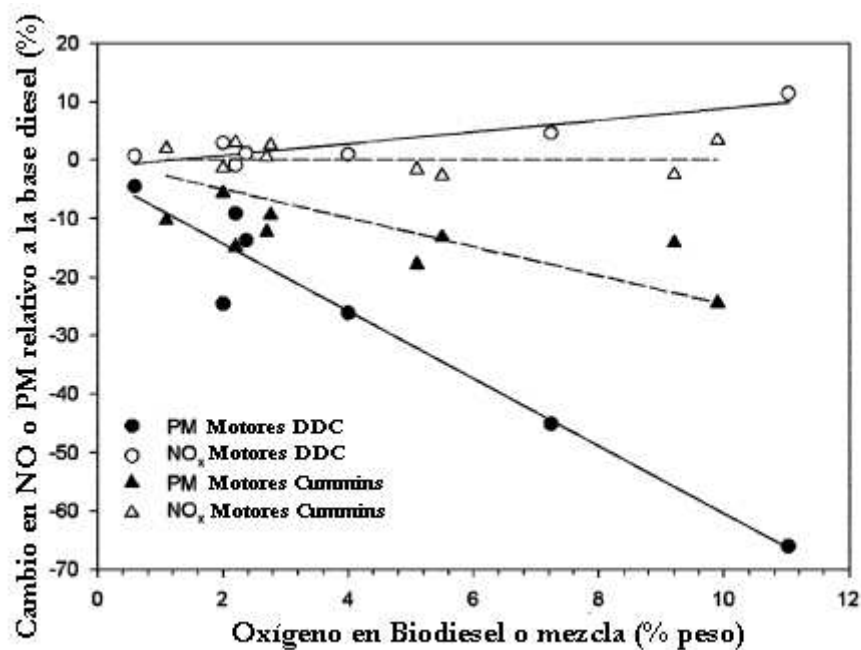


Figura 7.1.2. Cambios en emisiones de PM o NO_x para metil ésteres de soja y mezclas de etil y metil ésteres de colza, en motores de 4 tiempos. (3)

Como indica la Figura 7.1.2, una gran reducción de PM puede ser obtenida en motores de la DDC, pero con el coste de un gran aumento de las emisiones de NO_x. Las diferencias entre los motores de ambas compañías están probablemente relacionadas con las diferentes iniciativas tomadas para optimizar la relación NO_x/PM; en algunos casos, el tipo de sistema de inyección de combustible también difiere (es decir, inyector de unidad frente sistema common rail). Para los motores DDC al 2% peso de oxígeno

(B20), el aumento de NO_x es del 3% y la reducción de PM es del 15%, aproximadamente. Para los tres motores Cummins, el incremento medio de NO_x fue de solo 0,4% y la pendiente de la recta de regresión fue $<0,02$. La reducción en las emisiones de PM para Cummins fue de un 12% operando con B20. Revisando estos datos se observó que para los motores L10 y N14 no se producía un aumento de óxidos de nitrógeno. El motor 1995 B5.9 mostró realmente un descenso en las emisiones de NO_x cuando se operaba con combustibles de ésteres de soja o colza.

Otro factor que puede afectar a las emisiones de NO_x es la materia prima del biodiésel o su formulación. Los combustibles biodiésel procedentes de diversas fuentes y con un amplio intervalo del valor de yodo fueron estudiados. El número de yodo es una medida del grado de saturación, o del número de enlaces dobles carbono-carbono presentes en cadenas de ácidos grasos del biodiésel. Los resultados, resumidos en la Figura 7.1.3, indican que los biodiésel más saturados muestran menores emisiones de NO_x pero esencialmente los mismos niveles de PM. Todas las formulas de biodiésel mostraron el mismo consumo de combustible y eficiencia térmica del motor. Un combustible con un valor de yodo de 40 tendría unas emisiones de NO_x equivalentes a la norma, pero tendría un muy alto punto de turbiedad.

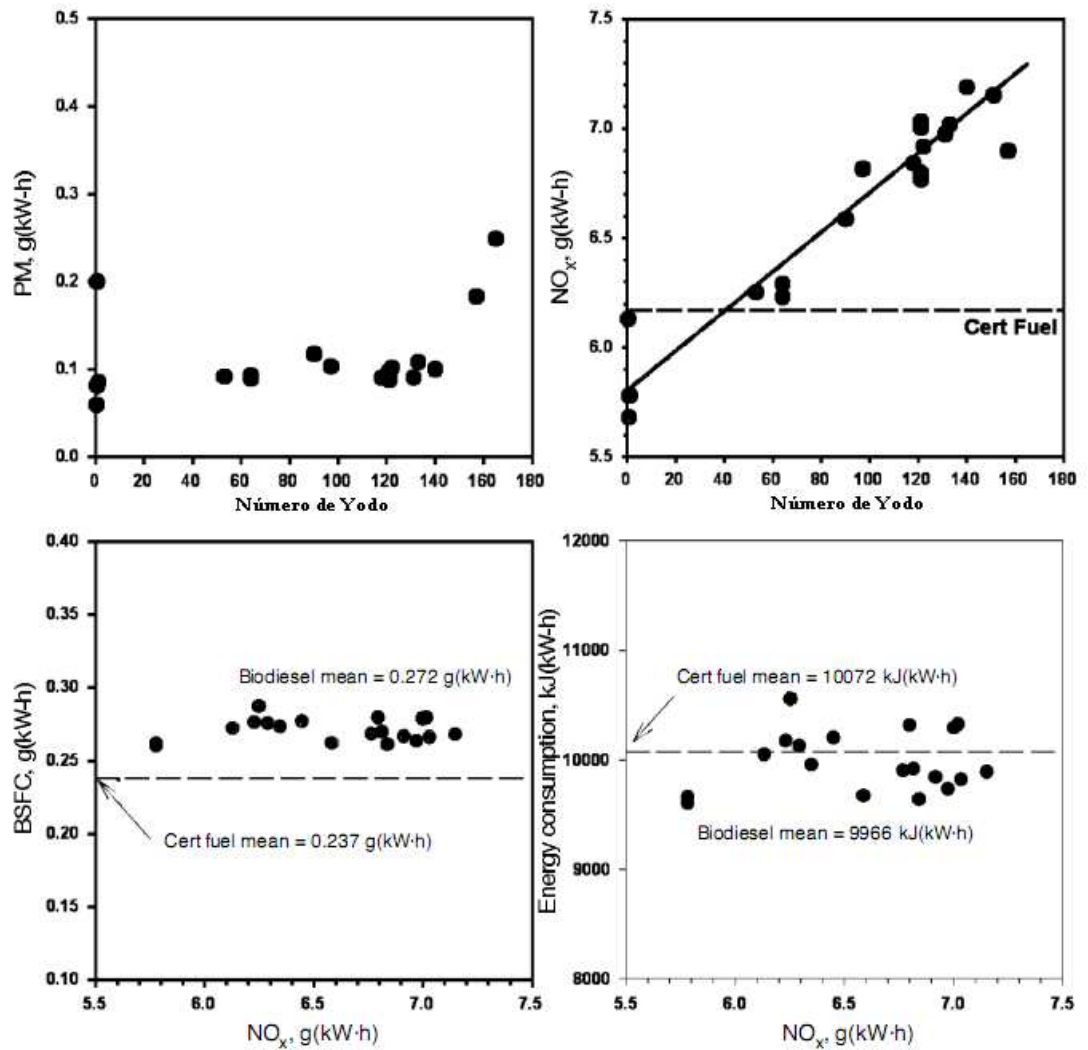


Figura 7.1.3. Efecto del número de yodo del biodiésel en las emisiones y coste del combustible.

Los datos para los combustibles B100 fueron testados en 1991 para motores Series 60 de la DDC con la prueba de transitorios pesados. (3)

Emisiones Pesadas en Vehículos

Solo pruebas sobre emisiones pesadas de chasis han sido llevadas a cabo usando biodiésel. Los resultados de las pruebas con biodiésel usando motores pesados no se corresponden directamente con los resultados de las pruebas en vehículos pesados en dinamómetros. Algunos camiones clase 8 usando combustible diésel convencional y

B35 fueron realizadas sobre ciclos de 5-picos. Los vehículos estaban formados por motores de Cummins, Detroit Diesel y Mack. Las tendencias de las emisiones de NO_x variaban, aumentando en unos vehículos y disminuyendo en otros. Las emisiones de PM fueron más consistentes en los diferentes tipos de motores, con un descenso del 20% para motores de DDC y Cummins, pero mostrando ningún cambio o un ligero aumento para motores Mack.

Emisiones Ligeras en Motores y Vehículos

Combustibles de metil y etil éster de aceite de colza fueron probados en 1994 y 1995 en motores Cummins B5.9 de dos pickup Dodge en una prueba dinamométrica usando doble ciclo arterial y el chasis de la versión de la prueba de transitorios pesados. El ciclo arterial dio menores emisiones de g/milla comparado con el ciclo con chasis pesado, pero el relativo efecto del biodiésel en las emisiones fue esencialmente el mismo. Para etil éster B100, los NO_x decrecieron un 13% para cada camioneta, y el PM aumentó en un 16 y 43% para las camionetas de 1994 y 1995 respectivamente, comparado con diésel. Los NO_x para el metil éster fue 3,7% mayor que el etil éster con las camionetas de 1994, mientras que el PM fue un 6% mayor.

Los datos europeos sobre emisiones reguladas de metil éster de aceite de colza (B100) fueron revisados. La mayoría de los datos son para coches diésel ligeros de pasajeros usando varias pruebas con motores europeos y el procedimiento FTP de los EEUU. Las emisiones son altamente dependientes del ciclo de conducción. Los NO_x aumentaron para todos los vehículos y motores estudiados, con un 10% de media. Las PM generalmente disminuyeron, dependiendo del vehículo y motor, con el FTP dando el menor descenso (0-20%), y el modo-13 estable dando un descenso del 10-50%. Los datos sobre emisiones tóxicas de estos vehículos también fueron revisados, y se encontró que eran altamente dependientes del ciclo de conducción. Las emisiones de PAH con biodiésel en motores de inyección directa variaban entre 80 y 110% de los combustibles convencionales para el FTP, y desde casi cero a 80% para emisiones PAH en diésel para varias pruebas estables.

Los resultados de las pruebas del dinamómetro para motores ligeros parecieron seguir las tendencias establecidas por los motores más pesados, es decir, los NO_x aumentaron y las PM decrecieron. En un estudio más reciente, un motor Mercedes Benz OM904LA fue probado usando metil éster de aceite de colza (B100) y diésel convencional. Las reducciones en las emisiones de PM fueron atribuidas a unas menores emisiones de hollín comparado con otras pruebas de combustibles.

Un motor diésel ligero Daimler Benz OM611 fue probado con diésel de muy bajo contenido en azufre, y una mezcla de B20. Metil éster de soja puro fue mezclado con combustible diésel de bajo contenido en azufre para producir una mezcla B20. Los resultados de la mezcla B20 fueron unas emisiones de NO_x neutrales comparadas con ambos combustibles diésel de referencia. Las reducciones en las emisiones de PM fueron mejores con el combustible diésel convencional que con el diésel de bajo azufre (32 y 14% respectivamente), debido principalmente a las diferencias en las propiedades de los combustibles.

Dos tipos de metil éster de colza y combustible diésel convencional fueron probados en un motor ligero europeo. Los resultados de las pruebas mostraron que las emisiones de NO_x aumentaron y que las de PM decrecieron. Los autores atribuyeron ese aumento de las emisiones de NO_x a cambios en las condiciones de bombeo del combustible. El biodiésel causó un levantamiento prematuro de la aguja, con el correspondiente avance en el tiempo de inyección. Los análisis de las emisiones de PM revelaron que el hollín del biodiésel tenía un mayor porcentaje de SOF comparado con las PM derivadas del diésel; sin embargo, el hollín total decreció para el biodiésel. El análisis de las emisiones no reguladas reveló menores emisiones de PAH para el biodiésel comparado con el diésel convencional. Para ambos biodiésel y diésel convencional, las emisiones totales no reguladas fueron dependientes de la carga del motor, con emisiones mayores observadas para pequeñas cargas en el motor.

Debido al escaso mercado de motores diésel pequeños en los EEUU, se han llevado a cabo muy pocos estudios sobre emisiones ligeras. Los resultados disponibles sugieren que para camionetas pickup grandes y vehículos deportivos, los efectos de las emisiones contaminantes del biodiésel pueden diferir de los observados en motores pesados. Bajo

ciclos con cargas ligeras tales como los encontrados en vehículos ligeros, pickup grandes y coches deportivos, el efecto del biodiésel en las emisiones de hollín puede ser menor que los observados en motores pesados. El aumento de SOF causado por el biodiésel domina, y las PM totales pueden realmente aumentar. El aumento de NO_x con el biodiésel en motores pesados puede verse invertido para cargas ligeras. Sin embargo los datos limitados para motores de coches de pasajeros mostraron que los efectos de NO_x y PM fueron similares a los observados en motores pesados.

Estrategias de Reducción de las Emisiones de NO_x

La causa del aumento de las emisiones de NO_x en biodiésel, al menos para sistemas de inyección, se mostró estar relacionada a un pequeño cambio en el tiempo de inyección causado por las diferentes propiedades mecánicas del biodiésel en comparación con el diésel convencional. Debido al mayor módulo de compresibilidad (o velocidad del sonido) del biodiésel, hay una transferencia más rápida de la presión de la bomba a la aguja de inyección, resultando en un levantamiento de la aguja más temprano y un avance en el tiempo de inyección. Recientemente, este efecto fue examinado con más profundidad. Se encontró que el B100 derivado de soja produce un avance de 1° en el tiempo de inyección pero casi 4° en el inicio de la combustión. La duración de la inyección de combustible fue también menor para el biodiésel.

Incluso antes de ese trabajo, los cambios en el tiempo fueron investigados en motores Cummins L10 y Cummins N14. Los retardos en los tiempos de inyección pueden reducir las emisiones de NO_x con un poco de pérdida de efectividad por la reducción de PM y una pérdida en combustible. Por ejemplo, en el estudio del N14 llevado a cabo por Ortech, el retardo en el tiempo realmente aumentó las emisiones de PM usando B20 al 4,1% sobre el nivel base del diésel. Resultados similares fueron observados para el estudio del L10. En los Estados Unidos y en la mayoría de países, los cambios en los tiempos de inyección constituyen apisonamiento, o cambios en el sistema de control de las emisiones, y eso requeriría una recertificación del motor sobre normas de emisiones.

Los tiempos de inyección, presión de inyección y la recirculación de los gases de escape fueron investigados para varias mezclas de biodiésel de soja y diésel convencional usando un modo-13 y prueba estable con un motor Navistar 7.3 L HEUI. Se encontró que las emisiones de NO_x aumentaron para el biodiésel bajo todas las condiciones de velocidad y carga. Sin embargo, el ritmo de generación de PM y sus formas variaron con las condiciones. Niveles relativamente bajos de mezclas entre 10-30% son más sensibles a los cambios en los parámetros del mapa del motor que las mezclas altas (50 y 100%). Para estas mezclas con niveles bajos, fue posible reducir las NO_x con unas PM fijas pero no se pudo reducir ambos a la vez usando cambios en los tiempos y presión de inyección.

Una manera de reducir las emisiones de NO_x a un nivel igual al presente en el diésel convencional es aumentando el número de cetano (CN) o disminuyendo el contenido en aromáticos. Se encontró que el B20 respondió al di-t-butil peróxido (DTBP), un mejorador del CN cuando fue probado en un motor DDC Series 60 en 1991. Los NO_x fueron menores en un 6,2% preservando unas emisiones de 9,1% en PM para biodiésel. El DTBP y 2-etil hexil nitrato fueron examinados en un motor similar y los resultados se muestran en la Figura 7.1.4. Este estudio confirma que los aditivos para mejorar el CN pueden reducir las emisiones de NO_x , al menos para motores que no tienen altos retardos en los tiempos de inyección. Sin embargo, las altas cantidades de aditivo necesarias, superiores a 5000 ppm, no son rentables económicamente.

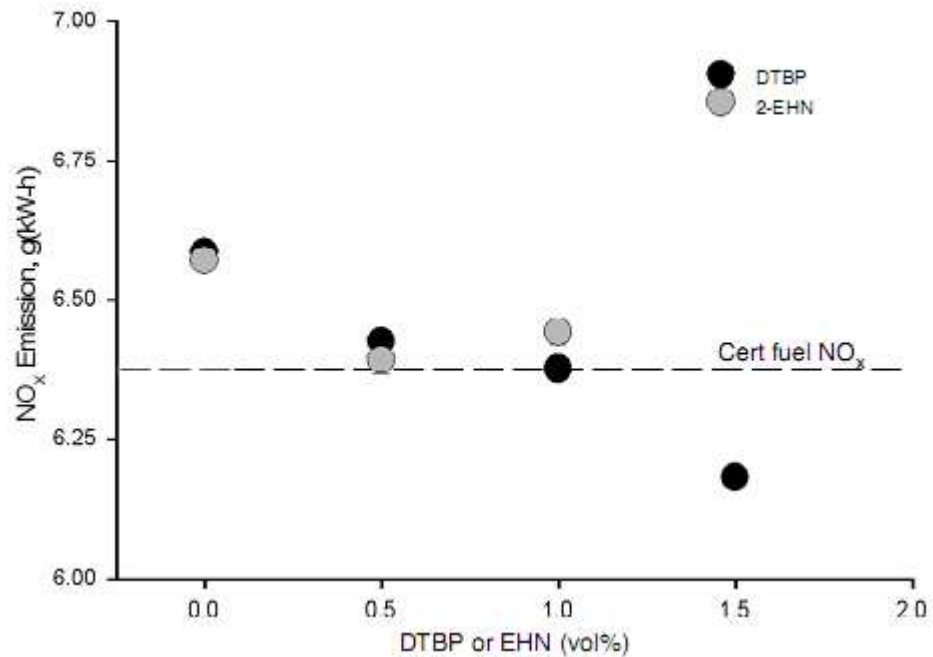


Figura 7.1.4. Efecto de los aditivos en las emisiones de NO_x para B20 de soja, con di-terc-butil peróxido (DTBP) y 2 etil hexil nitrato (2-EHN) probados en 1991 sobre motores Series 60 de DDC. (3)

Otra forma es mezclar con aromáticos o compuestos con alto CN, tales como alquilatos o diésel Fischer-Tropsch, junto a biodiésel. La prueba estable multimodo fue llevada a cabo usando un motor Cummins L10 en el cual las emisiones de NO_x aumentaron de 6,4 a 7,4 g/(bhp·h) cuando se comparó diésel convencional con metil éster 100% de soja. Añadiendo un 20% de alquilatos pesados se consiguieron unas emisiones neutrales de NO_x comparado con el diésel de referencia. El n-hexadecano se empleó para reducir las emisiones de NO_x (datos sin publicar), se encontraron resultados similares para diésel FT. Estos estudios demostraron como el diésel puede ser reformulado para incluir biodiésel pero con un bajo contenido de aromáticos para controlar las emisiones de NO_x y PM simultáneamente.

Resumen

Hay un amplio acuerdo general de que el biodiésel y mezclas de biodiésel producen reducciones significativas en las emisiones de PM y un aumento de las emisiones de NO_x para motores pesados. Algunas estrategias para mitigar el aumento de NO_x fueron demostradas; sin embargo, el aumento de las emisiones de NO_x supone una barrera para la expansión del uso del biodiésel. Una comprensión mayor del efecto de las emisiones contaminantes de este nuevo combustible requerirá una mayor cantidad de datos sobre motores y vehículos de todas las formas y tamaños.

7.2. Influencia del Biodiésel y Diferentes Combustibles Diésel en Emisiones de Escape y Efectos sobre la Salud

Introducción

Para evaluar las emisiones de biodiésel [metil éster de aceite de colza (RME)] frente al petrodiésel en una amplia base, se investigaron cuatro combustibles diferentes. Además del combustible diésel (DF) con bajo azufre Sueco MK1, cumpliendo con las normas Suecas SS 15 54 35, y biodiésel RME Alemán, cumpliendo con las normas Alemanas DIN 51606 (estas normas fueron reemplazadas por la norma Europea EN 14214, ver Tabla B-3 en Apéndice B), los combustibles examinados fueron un combustible petrodiésel, cumpliendo con la norma Europea EN 590, y un DF con bajo azufre y alto contenido en aromáticos y bajo punto de ebullición, cumpliendo con la norma EN 590 y referenciado como DF05. Los datos técnicos para los combustibles, el motor DaimlerChrysler OM904LA y una prueba de ciclo ECE-R 49 en modo13 también son reportados.

Resultados

Las sumas ponderadas de ritmos de emisión específicas para la prueba en modo-13 son resumidas en las figuras siguientes.

Monóxido de Carbono (CO; Figura 7.2.1). Para todos los combustibles, las emisiones fueron claramente lejanas al límite legal de 4,0 g/kWh (Euro II) válidas para los motores usados. El RME condujo a un considerable descenso en las emisiones de CO. Esto pudo ser en parte debido al oxígeno presente en los enlaces del éster, que permite que más CO sea oxidado a CO₂.

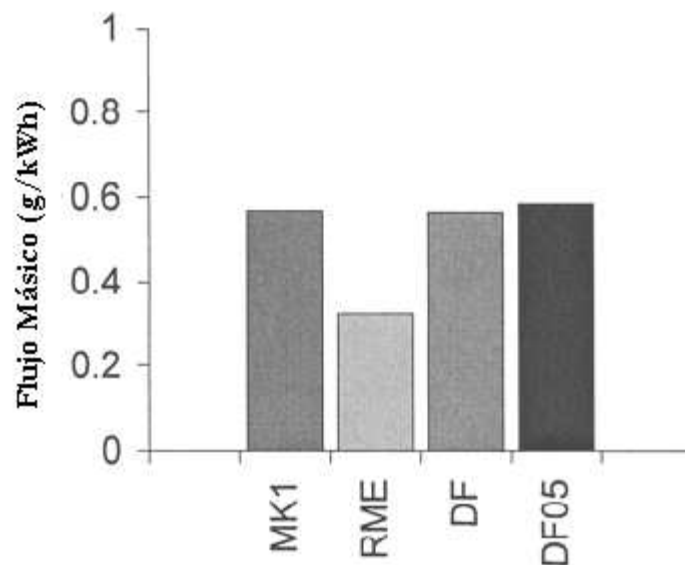


Figura 7.2.1. Ritmos de emisión de CO. (3)

Hidrocarburos (HC; Figura 7.2.2). Para los hidrocarburos, los ritmos de emisión estaban también lejanos del límite legal de 1,1 g/kWh. El RME causó un importante descenso.

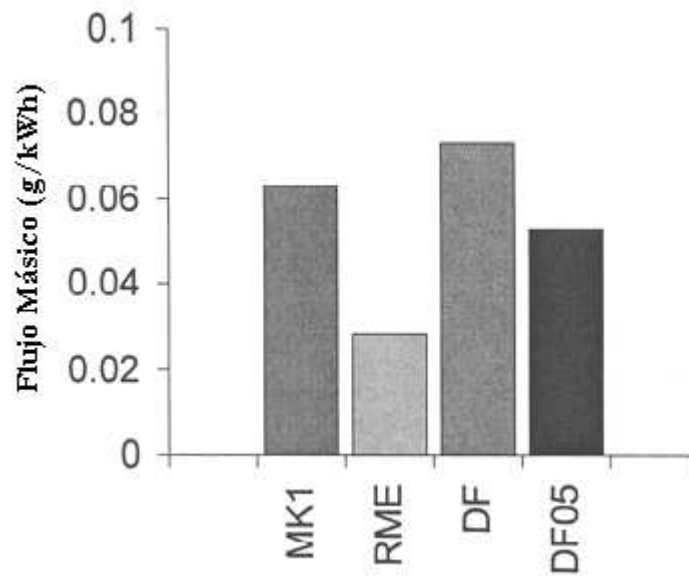


Figura 7.2.2. Ritmos de emisión de HC. (3)

Óxidos de Nitrógeno (NO_x ; Figura 7.2.3). Los ritmos de emisión estaban por debajo del límite legal de 7 g/kWh; sin embargo, se acercaban a ese límite. Esto demuestra que los NO_x , al igual que las PM, son los componentes críticos para motores diésel.

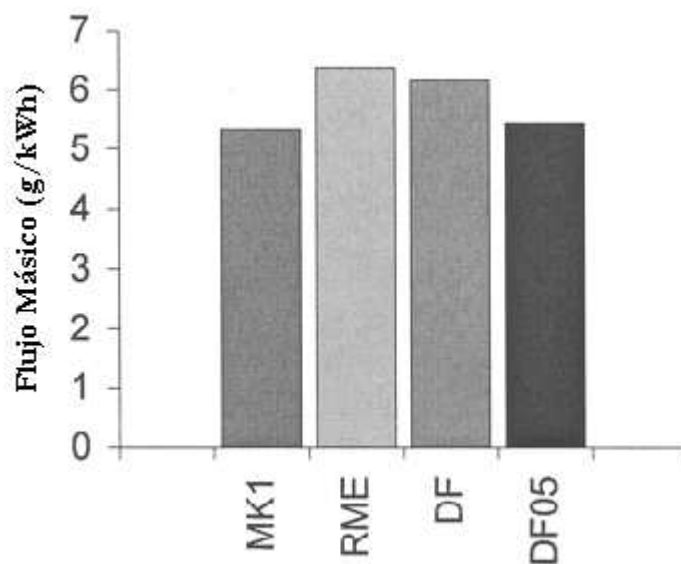


Figura 7.2.3. Ritmos de emisión de NO_x . (3)

El RME conlleva un aumento en las emisiones de NO_x si el funcionamiento del motor (tiempo y curso de inyección) permanece inalterados. Sin embargo, es posible optimizar los motores diésel que usan RME mediante un software. Una condición para poder aplicar esta tecnología es la existencia de un sistema a bordo para la detección del combustible, para lo cual se desarrolló un sensor.

PM (Figura 7.2.4). El límite legal de 0,15 g/kWh fue superado por los cuatro combustibles. Los combustibles no convencionales suponen una reducción entre el 25 y casi el 40% comparado con el clásico DF.

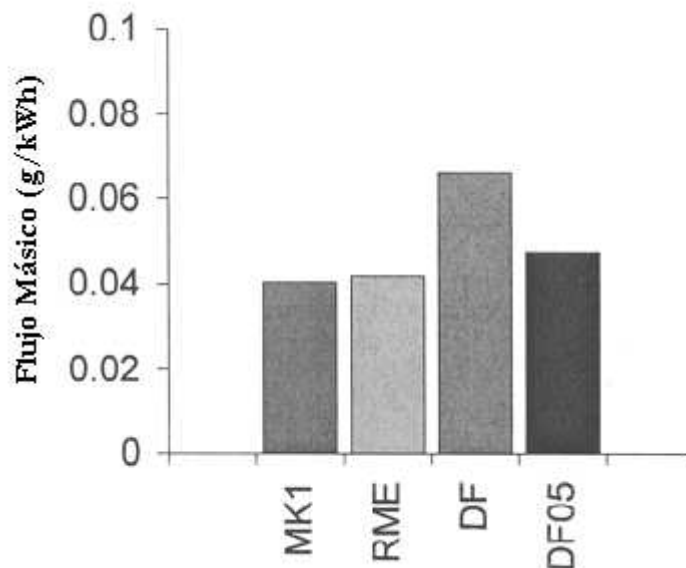


Figura 7.2.4. Ritmos de emisión de PM. (3)

Distribución del Tamaño de Partículas (Figura 7.2.5). Los motores diésel son la mayor fuente de emisión de partículas finas (diámetro $<2,5 \mu\text{m}$) y son la principal fuente de emisión de partículas ultrafinas (diámetro $<0,1 \mu\text{m}$). Las partículas ultrafinas son consideradas como mucho más relevantes toxicológicamente. Las emisiones procedentes del uso de motores diésel ocurren principalmente en el rango de 10-300 nm. Así, este rango fue medido de acuerdo al procedimiento de la literatura. Los cuatro combustibles

produjeron emisiones bastante diferentes. El RME conllevó mayores emisiones en el rango 10-40 nm comparado con el DF. El MK1 causó una reducción sobre el rango medido, en el cual el DF05 produjo una cantidad de partículas considerablemente mayor. Sin embargo, esto debe ser diferente para diámetros mayores en el rango no cubierto por el analizador porque las emisiones de partículas, en general, fueron menores comparadas con DF.

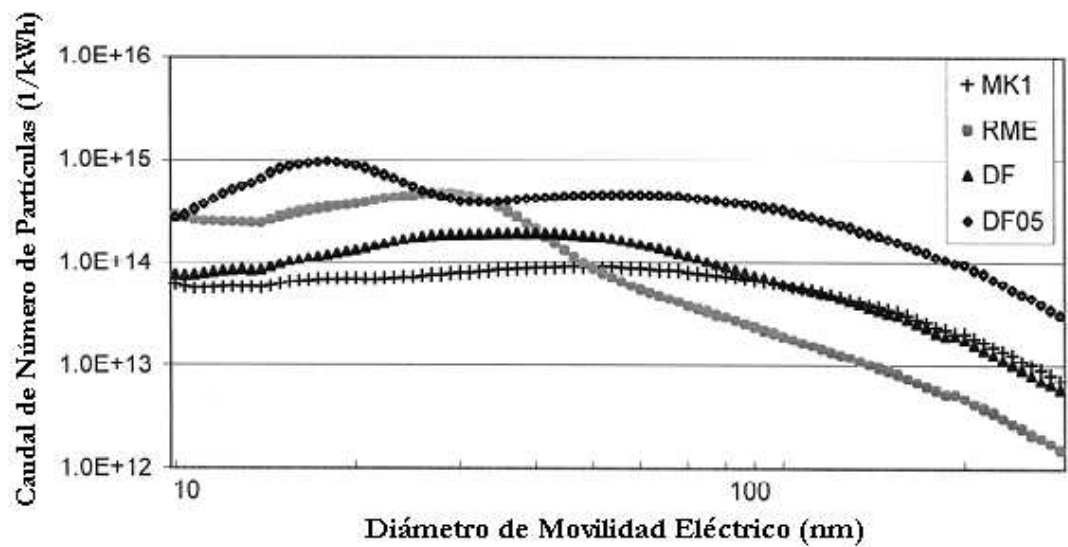


Figura 7.2.5. Distribución del tamaño de partículas con respecto al número de partículas. (3)

Hidrocarburos Aromáticos (Figura 7.2.6). Los compuestos aromáticos, se observan principalmente en los modos idle y light-load. En los otros modos, la concentración en las emisiones de escape es <1 ppb, así que no pueden ser distinguidas de la concentración de fondo. Los resultados mostraron que el RME supuso una reducción significativa en estas emisiones.

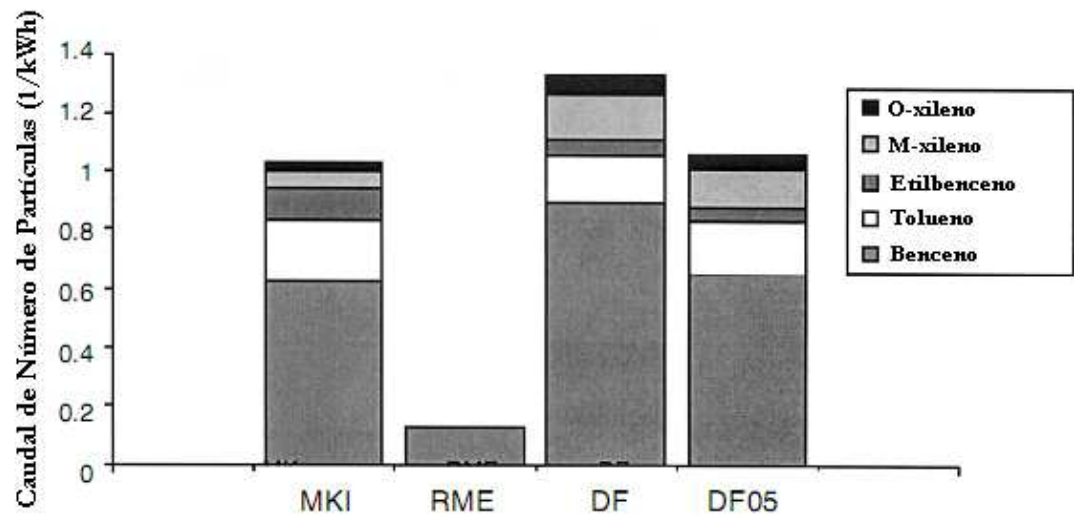


Figura 7.2.6. Ritmos de emisión de hidrocarburos aromáticos. (3)

Alquenos (Figura 7.2.7). Entre los HC insaturados, el etileno, acetileno y propileno fueron los compuestos principales de escape. De manera similar a los aromáticos, fueron difícilmente detectables salvo en los modos idle y light-load. Los “nuevos” combustibles, MK1 y DF05, tenían ritmos de emisión considerablemente superiores.

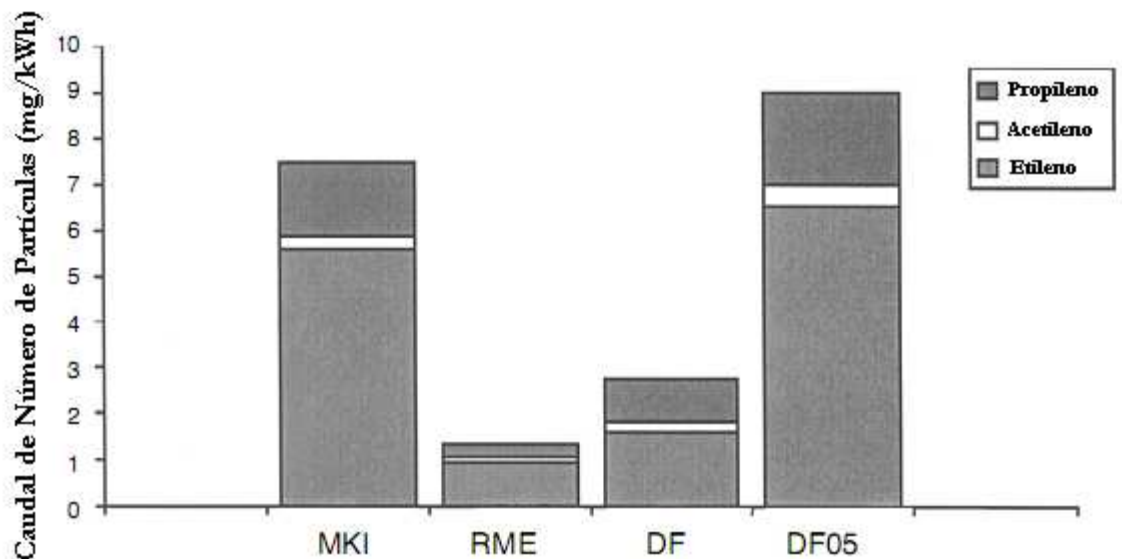


Figura 7.2.7. Ritmos de emisión de alcanos. (3)

Aldehídos y Cetonas (Figura 7.2.8). Como los alcanos, aldehídos y cetonas, contribuyeron a la formación de niebla tóxica. Los aldehídos tenían una contribución entre el 30-50% en las emisiones de HC totales. Estos resultados mostraron una reducción del 30% para RME y DF05 comparado con DF, y un ligero aumento para MK1.

Los resultados de la extracción de PM producidos por los combustibles investigados son comparados en la Figura 7.2.9. El RME, MK1 y, en menor medida, DF05, produjeron un considerable descenso en las PM comparado con DF. Esto es probablemente debido al menor contenido en azufre de estos combustibles comparados con DF. El material sólido (principalmente hollín/carbón) fue el menor para el RME, indicando una fracción mayor de combustible sin quemar en la fracción orgánica soluble de estos extractos. En algunos modos de carga, el RME produjo casi ningún hollín.

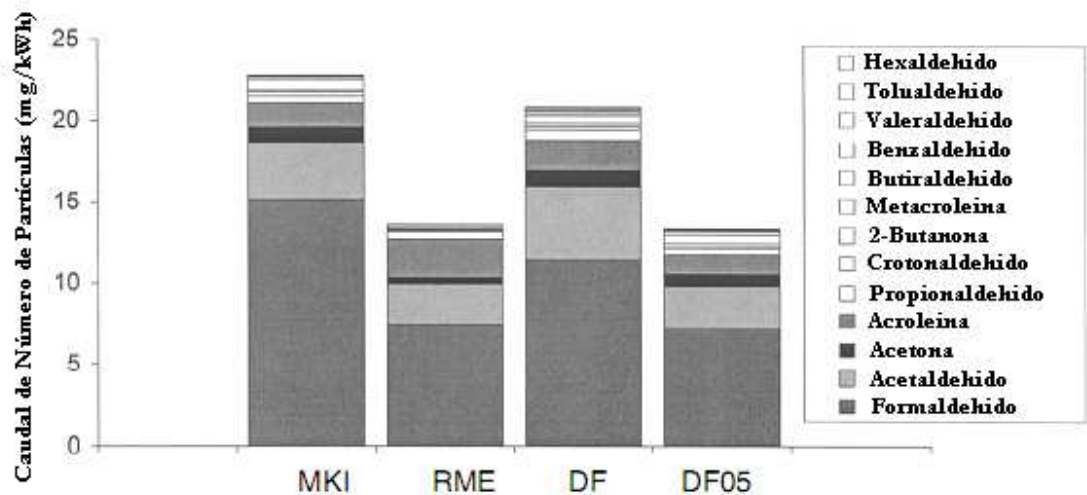


Figura 7.2.8. Ritmos de emisión de aldehídos y cetonas. (3)

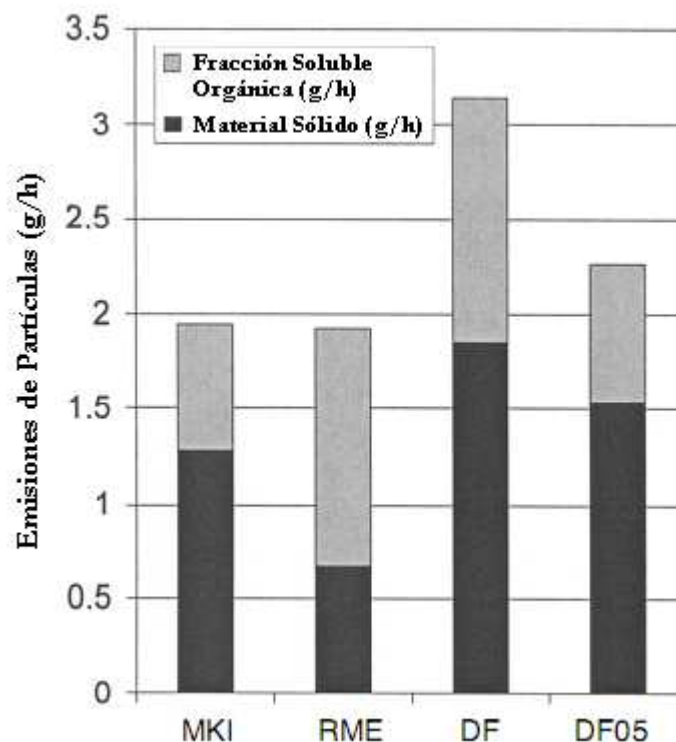


Figura 7.2.9. Emisiones de partículas estratificadas para sólidos y fracciones solubles. (3)

Algunas propiedades mutagénicas fueron investigadas con el procedimiento malayo/*Salmonella typhimurium*. Los efectos mutagénicos de las partículas extraídas de los combustibles estudiados variaron de forma importante (Figura 7.2.10). El RME produjo los menores efectos mutagénicos. Las mutaciones de los extractos de MK1 fueron de 2-3 veces, del DF05 3-4 veces, y del DF 4-5 veces mayores que los del RME. Los resultados con (+S9) y sin (-S9) activación metabólica por enzimas difieren ligeramente.

El tan pequeño número de mutaciones para RME es atribuido a su menor contenido de HC aromáticos policíclicos en las emisiones de PM de combustibles biodiésel. Las mutaciones inducidas por MK1 –y DF05– fueron también generalmente menores a las del DF. Este efecto es debido a su menor contenido en azufre. Existe una correlación entre el contenido en azufre del DF y los efectos mutagénicos de sus emisiones. Debido a que el RME, MK1 y DF05, contienen casi nada de azufre, un intervalo similar de efectos mutagénicos podría esperarse del uso de estos combustibles comparado con un

DF de 41 ppm de azufre. Sin embargo, las mutaciones de MK1 – y DF05- fueron más fuertes que las del RME. Esto pudo ser debido a los compuestos aromáticos presentes en MK1 y DF05 que no están en RME. Los compuestos aromáticos presentes en DF aumentan aun más los efectos mutagénicos de sus emisiones.

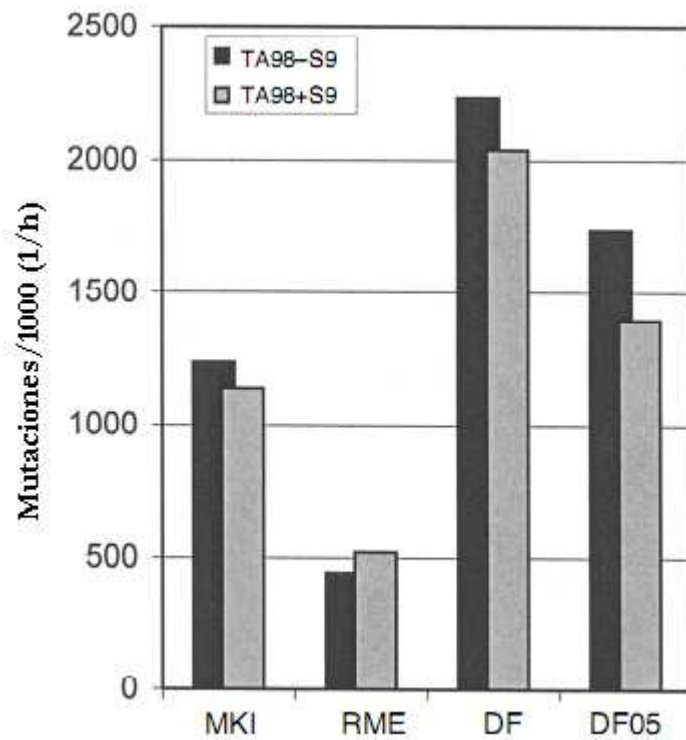


Figura 7.2.10. Efectos mutagénicos de las extractos de partículas con y sin activación metabólica. (3)

Conclusiones

Las emisiones de escape procedentes de un motor diésel moderno fueron medidas usando: (i) DF convencional de acuerdo a la norma DIN EN590; (ii) DF MK1 Sueco con bajo contenido en azufre; (iii) biodiésel (RME); y (iv) un nuevo DF con características de ebullición inferiores, bajo contenido en azufre y alto contenido en aromáticos. Los resultados para las emisiones no reguladas deben ser interpretados con

cuidado porque los errores en las medidas son relativamente grandes cuando se analizan gases con bajas concentraciones. El biodiésel tuvo efectos positivos y negativos en las emisiones de escape. Además, las mutaciones de las emisiones de RME fueron mucho menores que las de los combustibles fósiles, indicando una reducción en el riesgo de sufrir cáncer.

CAPÍTULO 8

ESTADO ACTUAL DE LA INDUSTRIA DEL BIODIÉSEL

8.1. Estado actual del biodiésel en los Estados Unidos.

8.2. Estado actual del biodiésel en la Unión Europea.

8.2.1. Situación actual en Europa, España y Andalucía.

8.3. Estado del biodiésel en Asia, las Américas, Australia y Sudáfrica.

8. ESTADO ACTUAL DE LA INDUSTRIA DEL BIODIÉSEL

8.1. Estado Actual del Biodiésel en los Estados Unidos

¿Por qué Biodiésel?

Durante gran parte del siglo XX, los combustibles con base petrolífera fueron baratos y abundantes. Se encontraban nuevos yacimientos a lo largo del mundo, y parecía que volvería a ser un combustible barato. A lo largo del siglo XX, el transporte motorizado proliferó tras la invención del automóvil, algo únicamente disponible para las sociedades de clase alta y adinerada. Hoy en día, hay al menos un automóvil por casa y en muchos casos dos o más.

Durante este tiempo, la industria creció de acuerdo a las necesidades de la sociedad; los medios de transporte más eficientes traen consigo mejores bienes y servicios para la industria, con un gran uso del diésel para camiones, trenes o barcos. La sociedad de los EEUU y su industria, para soportar su crecimiento, se hizo más y más consciente del problema de la contaminación (aire, agua y tierra). Se hizo difícil obtener permisos para construir nuevas refinerías de petróleo, y el coste de éstas se hizo muy elevado. La capacidad de refinerías de petróleo en los EEUU se encuentra al límite, lo que ha supuesto un sustancioso aumento del precio de las importaciones de gasolina y diésel. Actualmente, los EEUU dependen en aproximadamente un 60% de otros países para cubrir sus necesidades de petróleo.

Durante este tiempo, la agricultura sufrió un importante cambio. Mejoras en el cultivo y técnicas de plantado, conservación de la tierra, gestión de pesticidas y la productividad en general se han convertido en un negocio competitivo. Treinta años atrás, los granjeros estadounidenses aumentaron radicalmente sus tierras, rebajaron costes y redujeron los efectos medioambientales de sus actividades. Aunque esta eficiencia resultó en frutos más baratos para los consumidores, no supuso nuevas mejoras para los granjeros. Muchos de ellos están obligados a tener un segundo trabajo ajeno a la agricultura para lograr un sueldo decente.

La dependencia cada vez mayor de crudo extranjero, la presión cada vez mayor para reducir la contaminación y la necesidad de crear empleo en los EEUU ha hecho que el biodiésel comience a tener un papel cada vez mayor.

Estado Actual de la Industria

El Departamento de Agricultura de los EEUU (USDA) y otras organizaciones comenzaron a investigar sobre los aceites vegetales como una fuente de recursos a finales de los setenta y principios de los ochenta tras la crisis de crudo de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEC). La conclusión general fue que los aceites vegetales eran demasiado viscosos para ser usados en motores modernos durante largos períodos de tiempo. Transesterificando el aceite vegetal en metil éster daba lugar a un combustible o compuesto de mezcla más similar al petrodiesel que podría ser usado como sustituto en motores existentes. Este aceite vegetal modificado no tenía todavía comparación económica con el diésel convencional y fue visto entonces como un combustible de emergencia; así, los esfuerzos de investigación disminuyeron. Una pequeña cantidad de investigaciones técnicas siguieron durante los ochenta y principios de los noventa. El tema retomó fuerza de nuevo a principios de los noventa cuando el Congreso comenzó a investigar sobre posibles alternativas frente al petróleo importado tras la Guerra Tormenta del Desierto. El paso siguiente de la Energy Policy Act en 1992 y la formación de la National Soydiesel Development Board por once granjeros Qualified State Soybean Boards fueron el comienzo de la industria del biodiésel en los Estados Unidos. La National Soydiesel Development Board adoptó otras materias primas para el biodiésel en 1995, cambiando su nombre a National Biodiesel Board (NBB) y focalizando sus esfuerzos en fijar las técnicas y necesidades regulatorias para comercializar un nuevo combustible en los EEUU.

Los tempranos esfuerzos incluyeron el desarrollo de normas ASTM específicas para biodiésel (ver Apéndice B), una cantidad significativa de pruebas sobre emisiones en una gran variedad de aplicaciones, y mantener el status legal de biodiésel a través de registros con la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la finalización de las Tier 1 y Tier 2 sobre los requisitos a nivel de salud de la Sección 211(b) de la enmienda de la Clean Air

Act en 1992. El biodiésel es el único combustible alternativo en completar las Tier 1 y 2, probar y presentar los datos a la EPA a un coste de \$2.2MM. Desde su inicio, la NBB e industrias privadas han invertido más de \$50 MM en investigación sobre biodiésel, desarrollo y promoción, la mayoría derivados de los granjeros estadounidenses de soja a través de programas de la Soybean Check-off. Durante este tiempo, las demostraciones a nivel mundial tuvieron éxito; el interés del gobierno y la investigación comenzaron a aumentar al igual que el interés por otras investigaciones distintas a la soja. Con estos datos y esfuerzos, la industria ha comenzado a ver un incremento significativo en los volúmenes de venta con respecto a años anteriores. Las ventas de B100 en los EEUU han aumentado de 25 millones de galones (aproximadamente 95 millones de litros; 83.300 toneladas/año) en 2003, superiores a los 500.000 galones (1665 toneladas) en 1999 (Figura 8.1.1).

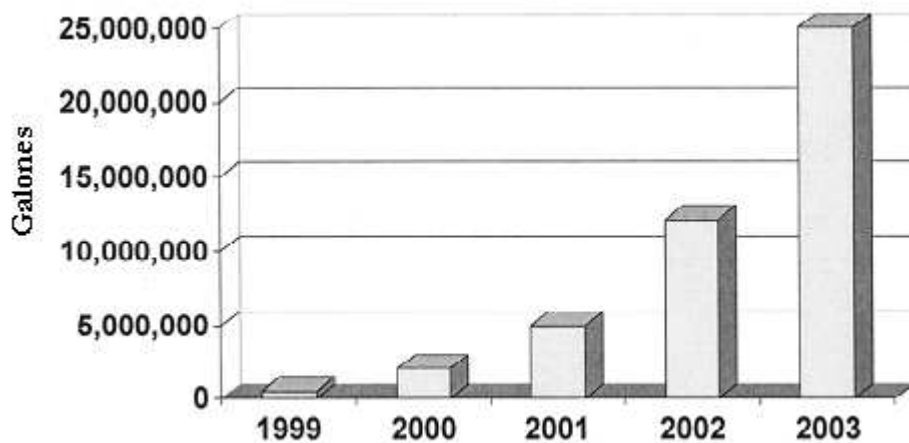


Figura 8.1.1. Ventas de biodiésel en los EEUU por años. (3)

La NBB estima que la mayoría del biodiésel usado actualmente es una mezcla con petrodiesel. Esta estimó en 2003 que $\approx 79\%$ del biodiésel fue usado por las flotas estatales, federales y gubernamentales en una mezcla B20 (20% biodiésel y 80% petrodiesel). La NBB estima que un 30% del biodiésel usado en 2003 fue una mezcla B2; usado principalmente por los granjeros del medio-oeste. El resto de biodiésel fue usado con un combustible puro por individuos o entidades concienciados

medioambientalmente, tales como la ciudad de Berkeley en California y los dueños de automóviles diésel de Volkswagen.

El aumento en el uso del combustible ha supuesto también al biodiésel un aumento de las compañías productoras y distribuidores. En 1995, solo había una compañía encargada de la producción y distribución en los EEUU. Sobre noviembre de 2003, hay más de 1100 distribuidores y más de 300 puntos de venta (Figura 8.1.2) en los EEUU, aumentando día a día. En 2004, estaban en operación 20 plantas de biodiésel, con otras 15 anunciadas o propuestas (Figura 8.1.3).

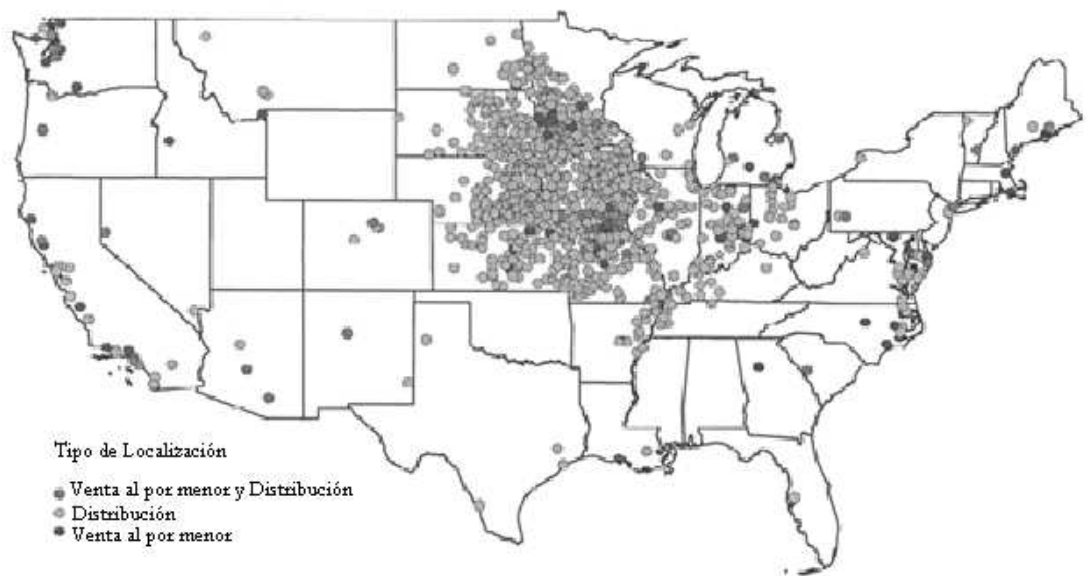


Figura 8.1.2. Puntos de venta y de distribución del biodiésel (Noviembre 2003). (3)

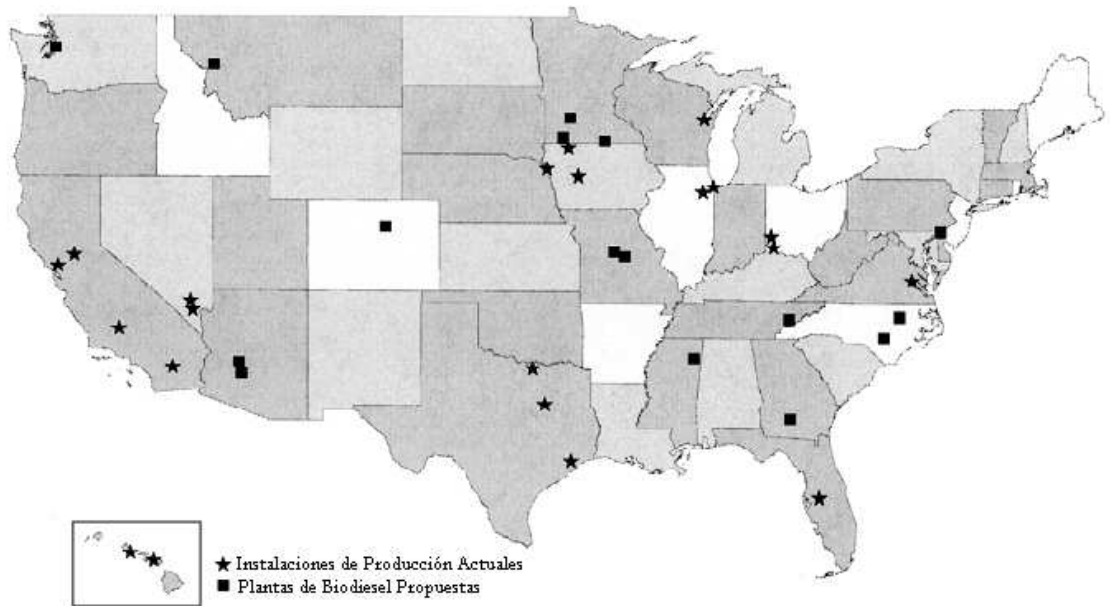


Figura 8.1.3. Plantas de producción actuales y propuestas (Marzo 2004). (3)

El crecimiento continuado de la industria del biodiésel dependerá de los esfuerzos dirigidos hacia el uso del biodiésel y el valor que estos esfuerzos toman en el mercado. Cualquiera de ellos puede suponer un aumento importante del volumen de biodiésel en el futuro.

Conductores de Mercado del Biodiesel-2004

Para entender mejor las razones reales por el interés sobre el biodiésel, la NBB comisionó una revisión. La reciente revisión llevada a cabo por internet entre los adultos residentes mayores de 18 años reveló que el biodiésel tiene un gran potencial en el mercado nacional. Algunas de las claves de este estudio fueron que el 27% de los consumidores de los EEUU habían escuchado algo sobre el biodiésel y sobre sus beneficios y características; el 77% estaría de acuerdo en usar biodiésel; el 61% pagaría al menos entre \$0,01-0,04 más por galón para el biodiésel, sin embargo el 39% dijo que no pagarían más por ello; el 63% consideraría la compra de un coche diésel; el 89% apoyaría un impuesto federal para hacer que el biodiésel alcance un precio similar al

diésel, y el beneficio del biodiésel más importante para los consumidores americanos era la reducción de la dependencia de crudo extranjero y los beneficios para la salud, en ese orden.

Los trágicos sucesos de terrorismo del 11 de septiembre de 2001, en Nueva York y Washington D.C., y la reciente guerra de Iraq, han afectado claramente a la opinión pública. Un estudio similar dos años después colocó a los beneficios para la salud en primer lugar, los beneficios para el medio ambiente en segundo lugar y en tercer lugar la reducción de la dependencia de crudo importado.

Desarrollo Económico

El incremento en el uso del biodiésel significa un nuevo uso para grasas y aceites además de la necesidad de construir nuevas plantas productoras y la contratación del personal correspondiente. Usando biodiésel, además, se tiene un beneficio económico para granjeros, comunidades locales y la nación en general. Con todo ello se consigue aumentar la investigación sobre el biodiésel, creando nuevos puestos de trabajo y, en definitiva, ingresos económicos.

El aumento de la utilización de biodiésel renovable resulta en unos beneficios económicos importantes para los sectores urbanos y rurales. Un estudio completado en 2001 por la USDA encontró que un incremento medio anual en la demanda de biodiésel equivalente a 200 millones de galones supondría un beneficio acumulado en 2010 de \$5200 millones, a una media de \$300 millones al año. El precio de una fanega de sojas aumentaría una media de \$0,17 anualmente durante un período de 10 años.

Algunos estados han llevado a cabo diversos estudios macroeconómicos, y estos predicen mayores puestos de trabajo, mayor actividad económica, y los correspondientes efectos económicos sobre la sociedad.

Legislación

La combinación de todos estos beneficios, junto al precio desorbitado del barril de crudo, ha hecho el resurgimiento de normas y leyes en beneficio del biodiésel. Las leyes beneficiosas han sido introducidas en más de 30 estados a lo largo de los dos últimos años, y el número está creciendo. Las leyes cambian de un estado a otro (por ejemplo Minnesota mandó que la mayor parte del petrodiesel contenga un 2% de biodiésel a principios de verano del 2006).

La parte más crítica de las leyes es la proposición de un impuesto en manos del Congreso, que provocaría una tasa de aproximadamente \$0,01 por cada 1% de biodiésel usado en la mezcla. Dependiendo del precio de grasas y aceites, y del combustible diésel, este impuesto podría hacer que las mezclas de biodiésel fueran competitivas frente al petrodiesel convencional.

8.2. Estado Actual del Biodiésel en la Unión Europea

Introducción

El estado actual de producción de biodiésel en la Unión Europea (UE) representa medidas políticas con el objetivo fundamental de lograr una utilización total de fuentes de energía renovables de una manera gradual (ver Tabla 8.2.1). Con estas políticas, la UE está llevando a cabo una estrategia directa para utilizar energías renovables, por las siguientes razones: (i) combatir el cambio climático; (ii) reducir las cargas de contaminación locales; (iii) crear puestos de trabajo; y (iv) contribuir al desarrollo por medio de fuentes de energía seguras.

Tabla 8.2.1. Objetivos actuales de la UE y viabilidad^a. (3)

Tipo de Energía	1995 Eurostat	2001 Eurostat	AGR 1995-2001	Objetivos de papeles blancos	AGR necesaria 2001-2010
1. Viento	2,5 GW	17,2 GW	37,9 %	40 GW	9,8 %
2. Agua	87,1 GW	91,7 GW	0,9 %	100 GW	1,0 %
3. Fotovoltaica	0,04 GWp	0,26 GWp	36,6 %	3 GWp	31,2 %
4. Biomasa	44,8 Mtoe	56,5 Mtoe	3,6 %	135 Mtoe	10,3 %
5. Geotérmica	2,72 Mtoe	3,43 Mtoe	3,9 %	5,2 Mtoe	4,7 %
6. Térmica solar	6,5 Mio m ²	11,4 Mio m ²	9,8 %	100 Mio m ²	27,2 %

^aAGR, ritmo de crecimiento anual; EU, Unión Europea

Para lograr estos objetivos, la siguiente cronología de sucesos fue llevado a cabo en las leyes de la UE:

- 1997 – White Book COM (97)599: Energía para el Futuro: Fuentes Renovables de Energía.
- 2000 – Green Paper COM (2000)769: Hacia una Estrategia Europea para la Seguridad en el Suministro de Energía.
- 2001 – Directiva 2001/77/EC en la Promoción de Electricidad Producida a partir de Fuentes de Energía Renovables en el Mercado Interno de la Electricidad.
- 2002 – Directiva 2002/91/EC en el Funcionamiento de Energía en Edificios.

- 2003 – Directiva 2003/30/EC en la Promoción del Uso de Biocombustibles u Otras Fuentes de Energía Renovables para Transporte.
- 2004 – Directiva 2003/96/EC Reestructurando el Marco de la Comunidad para la Imposición de Contribuciones para los Productos Energéticos y Electricidad.

En este White Book, la UE y sus países miembros fijaron el objetivo de aumentar la producción y uso de energías renovables a un mínimo del 12% del total de energía doméstica consumida para el año 2010. Las cantidades de energía verde y biocombustibles deberían ser de 2,2 y 5,75% respectivamente.

La Directiva Promociona los Biocombustibles

El 28 de mayo de 2003, la Directiva Europea para promocionar los biocombustibles tuvo su efecto. La parte central de esta directiva es un plan de acción que prescribe unas proporciones mínimas de biocombustibles por cada país miembro basado en su participación en el mercado de los combustibles. El plan de acción exige para el biocombustible un compromiso del 2% de todo el combustible consumido en la UE a principios de 2005. Se espera que este porcentaje aumente al 5,75% para 2010 (ver Tabla 8.2.2).

Tabla 8.2.2. Plan de Acción de Biocombustibles en la UE^a. (3)

	Consumo de Gasolina	Consumo de Diésel	Total
Año/Mínima Participación^b	(1000 toneladas métricas)		
2005/2,00%	2341	2532	4873
2006/2,75%	3219	3482	6701

2007/3,50%	4096	4431	8527
2008/4,25%	4974	5381	10355
2009/5,00%	5852	6331	12183
2010/5,75%	6730	7280	14010

^aUE, Unión Europea

^bBasado en los consumos de combustible de 1998

Dependiendo de cómo y cuanto evoluciona el consumo total de combustible, aproximadamente entre 14 y 16 MMT de biocombustibles deberán ser producidos en la UE para el año 2010. El biodiésel debería suponer unas 7,5MMT. En términos de cantidades absolutas de biocombustibles, satisfacer estos objetivos es un gran reto para los países miembros de modo individual. Así, no fue sorprendente que estos objetivos, que originalmente fueron sugeridos como obligatorios por la Comisión de la UE, fueron el tema de una intensa discusión entre el Parlamento de la UE, el Consejo de Ministros, y la Comisión de la UE. El compromiso resultante fue que los objetivos no son obligatorios; pero de hecho son objetivos indicados. Sin embargo, la Comisión reservó el derecho de prescribir el objetivo para un país miembro individual si el país no hace el esfuerzo de lograr las metas fijadas.

Además, la realización de la directiva promotora del biodiésel hace de la Comisión responsable de informar al Parlamento de la UE. Los temas que deben ser informados incluyen la eficiencia medioambiental de cada biocombustible, su contribución al mantenimiento del medio ambiente y la protección climática, al igual que la independencia energética. Se debe enfatizar aquí que la directiva promotora de biocombustibles contiene un fortalecimiento para los países miembros de adaptar la preferencia mineral del aceite fiscal basado en una comparativa de evaluaciones de ciclo de vida (LCA), dependiendo del biocombustible individual.

La industria de los biocombustibles está creciendo en la UE con la necesidad de aumentar la transparencia en el sector desde la producción de materias primas hasta el valor añadido al biocombustible. Así, la Union for the Promotion of Oil and Protein Plants (UFOP) participó en la financiación y dirección de una evaluación del LCA basada en estudios globales de disponibilidad. Este trabajo fue comisionado por la Technical Association for Combustion Engines (Fachvereinigung Verbrennungskraftmaschinen; FVV), una institución fundada para la industria alemana de la automoción para promocionar la investigación sobre los problemas trascendentes en compañías individuales. En 2003, la UFOP comisionó el Institute for Energy and Environmental Research para mejorar la LCA de metil éster de aceite de colza. Aunque el marco futuro sobre impuestos será determinado por comparación de la LCA, se debe criticar que no hay una estrategia fijada a nivel de la UE entre la industria del biodiésel y sus asociaciones comerciales. La principal meta es acelerar el desarrollo estratégico de nuevos combustibles y tecnologías de motores para lograr el transporte con contaminación nula de CO₂, satisfaciendo así la auto imposición obligatoria de la European Association of the Automobile Industry de reducir las emisiones de CO₂ a 140g/km en 2008.

Otro aspecto importante de la industria del biodiésel es la producción de este según se prescribe en la norma EN 14214, que tuvo efecto en noviembre de 2003. Según esta, los países miembros están obligados a controlar la calidad del biodiésel, es decir, la cantidad de biocombustible permitido en gasolina o petrodiesel en las gasolineras. La nueva norma europea EN 590, permite ahora la mezcla de un máximo de 5%.

Directiva sobre Impuestos en la Energía

Después de casi doce años de intensa coordinación entre los países miembros, la directiva sobre impuestos energéticos tuvo efecto el 31 de octubre de 2003. La directiva sobre impuestos energéticos es la base legal para la legislación nacional y regulaciones sobre ventajas en impuestos para biocombustibles. El Artículo 16 de esta directiva autoriza a los países miembros aplicar exenciones fiscales a la porción de biomasa de los biocombustibles. La directiva limita específicamente esa exención fiscal. Esta limitación es

significante para bio-etanol usado para producir etil tert-butileter (ETBE) pero también para biodiésel, cuya producción implica la utilización de metanol de origen fósil. La exención fiscal o reducción es válida para solo seis años, aunque este período puede extenderse. Además, los países miembros tienen que informar sobre las reducciones o exenciones a la Comisión de la UE cada doce meses con el primer informe coincidiendo con el 31 de Diciembre de 2004.

En resumen, la promoción de la directiva sobre impuestos energéticos de la UE permite una importante viabilidad para la creación de ventajas fiscales para los biocombustibles como una manera de lograr los objetivos del plan de acción, pero también requiere extensos informes, con un exhaustivo control.

Situación en los Países Miembros de la UE

En Francia, la ventaja fiscal para el biodiesel es 33€/100 l con una tasa impositiva de 41,60€/100 l para combustible diésel convencional. El gobierno determina anualmente la cantidad de biodiésel que recibe esta ventaja. Las cantidades para 2003 y 2004 fueron de 320.000 y 390.000 toneladas métricas, respectivamente. Sin embargo, la capacidad de producción total para biodiésel es de 470.000 toneladas métricas. Con el objetivo de satisfacer la cantidad mínima de biocombustibles en gasolinas y combustibles diésel de acuerdo a la directiva de la UE que promociona los biocarburantes, el gabinete francés decidió recientemente tomar medidas para promover los biocombustibles dentro de un marco legal orientado hacia las energías renovables.

El gobierno del Reino Unido fijó una ventaja fiscal de 0,20€/100 l para biodiésel sin límite de cantidad. Esta ventaja fiscal no satisface una brecha de mercado, de acuerdo a la Asociación de Biocombustibles Británica. La capacidad de producción en desarrollo se está concentrando enormemente en el uso de aceites de fritura y grasas animales; no obstante, esto debe ser evaluado con el fin de satisfacer los criterios de calidad fijados en la norma EN 14214. El gobierno de Italia también determina una cantidad anual de biodiésel exento de impuestos. Para el 2003, esta cantidad fue de 120.000 toneladas métricas.

Como Alemania, Suecia ha hecho excepción con los biocarburantes desde comienzos del 2004 fijando la “tasa impositiva para aceites minerales” en 0. La ventaja fiscal es financiada por un aumento de los impuestos en el combustible diésel convencional. La exención fiscal es de 36€/100 l. En Austria, también, el biodiésel no está sujeto a tasas impositivas, y tampoco hay límite de cantidad.

Capacidad y Desarrollo de Producción

Gracias al marco promocional y legal descrito, la capacidad de producción de biodiésel ha aumentado de manera inesperado en la UE y especialmente en Alemania. Desde 1996 a 2003 con una capacidad superior a 2,2 MMT, la capacidad de producción de biodiésel se ha cuadruplicado en la UE. La capacidad de producción de biodiésel para el año 2004 está descrita en la Tabla 8.2.3. En Alemania, existen 24 compañías productoras de biodiésel con una capacidad de 1,1 MMT. Una nueva planta adicional con una capacidad de 0,5 Mio está bajo construcción. La capacidad aumentó hacia el final de 2006 en aproximadamente 16 Mio de toneladas métricas. Alemania será el primer país miembro en cumplir y realizar la directiva sobre la promoción del biodiésel en la UE. El desarrollo de las ventas en Alemania desde 1991 se encuentra en la Tabla 8.2.4.

Tabla 8.2.3. Capacidad de Producción de Biodiésel en Europa en 2004^a. (3)

País	Capacidad (1000 toneladas métricas/año)
Alemania	1097
Francia	520
Italia	370
Austria	120

España	70
Eslovenia	70
República Checa	63
Dinamarca	30
Suecia	8
Reino Unido	5
Irlanda	2
Bélgica	0

^aCapacidad total: 2.355.000 toneladas métricas/año

Tabla 8.2.4. Desarrollo de las Ventas de Biodiésel en Alemania. (3)

Año	Ventas (toneladas métricas)
1991	200
1992	5.000
1993	10.000
1994	25.000
1995	45.000
1996	60.000
1997	100.000
1998	100.000

1999	130.000
2000	340.000
2001	450.000
2002	550.000
2003	700.000
2004	850.000

En Alemania, el 90% de las materias primas para biodiésel es aceite de colza, aunque el aceite de girasol también se usa en el sur de Europa. El parámetro decisivo para el uso de dicha materia prima es la mínima calidad requerida por la norma EN 14214. Debido a que el biodiésel es vendido en Alemania como combustible puro principalmente, la industria del automóvil presiona a la industria del biodiésel para que cumpla rigurosamente con los requisitos que dicta la norma.

8.2.1. Situación actual en Europa, España y Andalucía

Son muchos y muy detallados los estudios acerca de los costes de producción del biodiésel, así como los informes que hacen aconsejable su uso desde el punto de vista medioambiental. Pero la rentabilidad de su producción ha venido supeditada desde el principio a una exención del impuesto especial sobre hidrocarburos, puesto que el precio de venta del biodiésel resultaba mayor que el precio del gasóleo procedente del petróleo. Esta necesidad se va haciendo menos perentoria a medida que el precio del petróleo va subiendo, como está ocurriendo durante los últimos años. Así pues, una vez que el precio del petróleo supere un determinado nivel, el coste de producción de ambos se iría igualando, y la exención podría pasar a ser parcial e incluso llegar a desaparecer.

En las circunstancias actuales, la situación de la estructura de costes es la siguiente:

Cuadro 1 (2)

- Precio de la semilla de girasol: 0,2764 €/kg.
- Precio sin impuestos del Gasóleo auto: 0,458 €/litro (abril 2005)
- Precio con impuestos: 0,879 €/litro
- Diferencia entre el precio de la semilla y el del gasóleo con impuestos: **0,6026 €/litro**

Este sería el coste máximo de fabricación, por litro, que haría rentable la producción de biodiesel desde la semilla de girasol, teniendo en cuenta la exención del impuesto especial de hidrocarburos de que disfrutaban los biocarburantes.

La empresa ASSIA, SL., comercializa dos tipos de plantas, de pequeño tamaño, con capacidades de 5.000 l/hora o de 10.000 l/día. Estas tienen un coste de aproximadamente 1.461.000 € y 600.000 € respectivamente, produciendo biodiésel a un coste de 0,36 €/l y la planta podría ser llevada por un solo operario.

Por tanto, teniendo en cuenta los precios actuales y los datos aquí expresados, incluso para una planta de pequeña dimensión sería rentable la fabricación del biodiésel. Este coste disminuiría, lógicamente, si consideramos una planta de mayor tamaño por las economías de escala generadas.

También este ha sido el motivo por el que las grandes petroleras no han entrado aún en la producción a gran escala del biodiésel. Hasta ahora, la fabricación y venta de biodiésel les producía mayor pérdida que ganancia, ya que es un producto sustitutivo de uno de los que le generan más beneficio y además se producía con pérdidas, o beneficio mínimo. En la medida en que suba el precio del petróleo, la opción de los biocarburantes se irá haciendo más interesante para estas compañías.

En la actualidad esto ya se está produciendo. Empresas multinacionales como Repsol, tanto en España como en Argentina y Endesa, así como otras más pequeñas como Meroil ya han firmado o están ultimando acuerdos para la fabricación y distribución del biodiésel, tanto puro como en distintos porcentajes de mezclas con gasoil, y estos ya se encuentran disponibles en las gasolineras, y por tanto empezando a despertar la curiosidad del consumidor.

En este contexto, hemos de detenernos también en el coste que para el Estado va a suponer que el uso del biodiésel se vaya extendiendo. En el cálculo más sencillo, si el 2% del gasóleo consumido se sustituye por biodiésel, las arcas del estado dejarán de ingresar un 2 % del importe del impuesto especial de hidrocarburos recaudado por su venta.

Cabe esperar que el precio del petróleo siga la misma tendencia alcista de los últimos tiempos. Así, hasta que el alto precio haga rentable la producción de biocarburantes, habrá un periodo de tiempo en el que para el Estado será una apuesta costosa.

Como ya se puede intuir, solo habrá un despegue de la producción y consumo de biodiésel cuando el Estado asuma su parte de trabajo, es decir, regular su producción y venta y establecer incentivos para que las grandes compañías vean rentable entrar en esta industria.

Como ya hemos comentado, el escenario propuesto por la Unión Europea prevé que los biocarburantes alcancen en 2010 un 5,75% de cuota de mercado entre los combustibles para transporte. Para España estos objetivos supondrían unas necesidades de producción de biodiésel del orden de las 400.000 toneladas en el año 2005 y 1,2 millones de toneladas en 2010. Para la UE serían unas 13,8 millones de toneladas en 2010.

De acuerdo con los datos del último barómetro europeo de las energías renovables, la producción europea de biodiésel en 2003 alcanzó casi el millón y medio de toneladas, de las cuales casi la mitad se produjeron en Alemania, siendo Francia e Italia los otros dos grandes productores europeos, mientras que España ocupó un lugar entre los pequeños

productores junto a otros países, como Dinamarca, Austria, Reino Unido y Suecia (Tabla 8.2.1.1).

Tabla 8.2.1.1. Producción de Biodiésel en la UE en 2003, 2004 y Previsión para mitad de 2006.

(2)

País	Producción en 2003 (Miles de Tm)	Producción en 2004 (Miles de Tm)	Capacidad estimada de producción, mediados de 2006. (Miles de Tm)
Alemania	720	1.035	1.900-2100
Francia	350	348	600-800
Italia	266	320	500-550
Reino Unido	25	Sin datos	250
Austria	15	57	150
Polonia	Sin datos	Sin datos	100-120
España	6	13	70-80
Eslovaquia	Sin datos	15	70-80
República Checa	Sin datos	60	60-70
Dinamarca	10	70	30-40
Suecia	8	1	8-10

Irlanda	Sin datos	Sin datos	5
TOTAL	1.400	1.919	3700-4200

A la hora de hacer previsiones respecto al grado de cumplimiento de los objetivos marcados por la Directiva, no solo hay que tener en cuenta la cantidad producida, puesto que el consumo cada año aumenta considerablemente. Basta señalar que a 31 de diciembre de 2004 el porcentaje de energía consumida procedente de energías renovables fue del 6,5%, mientras que a finales del 2003 dicho porcentaje se situó en el 7%, es decir, que en términos relativos disminuyó.

A continuación se muestran las plantas productoras, en construcción y en proyecto existentes en España (Fuente: ²²):

Tabla 8.2.1.2. Plantas Productoras de Biodiésel en España. (22)

Nombre	Localidad	Provincia	Prod. (Tn)
Bercam	Los Yébenes	Toledo	6.000
Biocarburantes Almadén (Grupo Activos)	Almadén	Ciudad Real	32.000
Biocarburantes CLM (Natura)	Ocaña	Toledo	105.000
Biocarburantes de Castilla (Biocast)	Valdescorriel	Zamora	20.000
Biocom Energía	Algemés	Valencia	110.000
Biocom Pisuerga	Castrojeriz	Burgos	8.000

Biodiesel Andalucía 2004 (BIDA)	Fuentes de Andalucía	Sevilla	36.000
Biodiesel Caparroso EHN (Acciona Energía)	Caparroso	Navarra	70.000
Biodiesel Castilla La Mancha (Biodiésel CLM)	Santa Olalla	Toledo	45.000
Bionet Europa	Reus	Tarragona	50.000
Bionor Transformación	Berantevilla	Alava	30.000
Bionorte	San Martín del Rey Aurelio	Asturias	4.000
Combustibles Ecológicos Biotel	Barajas de Melo	Cuenca	72.000
Ecoproma Montalbo	Montalbo	Cuenca	50.000
Entabán Biocombustibles del Guadalquivir	Sevilla	Sevilla	50.000
Grupo Ecológico Natural (GEN)	Llucmajor	Baleares	16.000
Idae	Alcalá de Henares	Madrid	5.000
Linares Biodiesel Technologies	Linares	Jaen	100.000
Stocks del Vallés BDP	Barcelona	Barcelona	31.000
Transportes Ceferino Martinez	Vilafant	Girona	5.000

De todas estas planta productoras, una pequeña parte de ellas están trabajando a pérdidas, y el resto están paradas por falta de rentabilidad. Esto es debido a que el

biodiésel importado de EEUU se está vendiendo a 600 €/Tm, como consecuencia de la subvención de 200 dólares por tonelada, junto a la tasa cero de Hidrocarburos, frente al coste de producción de biodiésel en España de 750 €/Tm.

Tabla 8.2.1.3. Plantas de biodiésel en construcción. (22)

Nombre	Localidad	Provincia	Prod. (Tn)
BioOils Energy "La Rábida"	Palos de la Frontera	Huelva	200.000
Albabio	Níjar	Almería	6.000
Bicco Biofuels España	Villaverde	Madrid	45.000
Biocemsa	Elda	Alicante	20.000
Biocombustibles Andaluces	Arahal	Sevilla	60.000
Biocombustibles de Castilla y León	San Cristóbal de Entreviñas	Zamora	20.000
Biocombustibles de Zierbena	Zierbena	Vizcaya	200.000
Biocombustibles La Mancha	Alcázar de San Juan	Ciudad Real	100.000
Biodiesel Bilbao (Acciona Bunge)	Zierbena	Vizcaya	200.000
Biodiesel Canarias	Las Palmas de Gran Canaria	Las Palmas	
Biodiex Biocarburantes (Cil Global)	El Carpio	Córdoba	6.000
Bioenergética Extremeña (Bionex)	Valdetorres	Badajoz	250.000
Bionor Sur	Palos de la Frontera	Huelva	200.000
CEPSA y Abengoa Bionergía	San Roque	Cádiz	200.000

COANSA SOS Cuétara	Andújar	Jaen	200.000
Cooperativa Acor	Olmedo	Valladolid	70.000
Entaban Biocombustibles Galicia	El Ferrol	A Coruña	200.000
Entaban Ecoenergéticas (Huesca)	Huesca	Huesca	25.000
Gebiosa (General de Biocarburantes)	Pontejos	Cantabria	155.000
Green Fuel Extremadura	Los Santos de Maimona	Badajoz	110.000
Infinita Renovables Galicia	Salvaterra de Miño	Pontevedra	300.000
Olcesa Biodiésel	Tarancón	Cuenca	50.000
Onticar Biocarburantes, S.L.	Ontiñena	Huesca	27.000
RNC Grupo Sagredo	Briviesca	Burgos	49.000

Tabla 8.2.1.4. Plantas de biodiésel en proyecto. (22)

Nombre	Localidad	Provincia	Prod. (Tn)
Abencis Tudela	Tudela	Navarra	24.000
Biocarburantes de Galicia (BGAL)	Begonte	Lugo	20.000
Biocarburantes del Estrecho	Ceuta	Ceuta	250.000
Biocarburantes Tarragona, S.L.	Poligono Constantí	Tarragona	40.000
Biodar	Aviles	Asturias	20.000
Biodiesel Dosbio 2010 (Jédula)	Jédula	Cadiz	200.000

Biodiesel Esla Campos	Cabreros del Río	Leon	100.000
Bioseda Tarragona	Tarragona	Tarragona	40.000
BioTeruel	Albalate del Arzobispo	Teruel	5.000
Combunet	Monzón	Huesca	20.000
Diesel Energy Bilbao	Ziérbana	Vizcaya	150.000
Green Fuel Andalucía (Endesa)	Los Barrios	Cadiz	110.000
Green Fuel Aragón	Andorra	Teruel	110.000
M+W Zander Olite	Olite	Navarra	100.000
Moyresa Gurasol	Cartagena	Murcia	140.000
Natura Energía Renovable	Alicante	Alicante	200.000
Natura Energía Renovable (El Musel)	Gijón	Asturias	250.000
Sevenia Bioenergética, S.A.	Motril	Granada	80.000
UTE Isolux Infinita Renovables Corsan Covian	Fuentes de Andalucía	Sevilla	300.000

El Girasol en Andalucía

En otros países europeos el cultivo mayoritariamente usado para producir biodiésel es la colza; en países asiáticos es la soja, y en países latinoamericanos como Brasil hay otras variedades de oleaginosas susceptibles de este uso. Pero en España, el cultivo más extendido y aprovechable para la producción del biodiésel es el girasol.

Sabemos que la obtención de biodiésel a partir de aceite vegetal es de 1 Tm de biodiésel por cada 2,5 Tm de semillas de girasol.

La proporción sería, aproximadamente la siguiente:

$$2 \text{ Has de cultivo} \rightarrow 2,5 \text{ Tm de semilla} \rightarrow 1 \text{ Tm de biodiésel}$$

El consumo de gasóleo en Andalucía en el año 2003 se cifró en 3.100.000 Tm. Por tanto, según estos datos, para abastecer las necesidades andaluzas con un combustible 100 % biodiésel, harían falta cultivar unos 6.200.000 Has, que equivalen a 62.000 km² de superficie, o lo que es lo mismo, a más del 70 % de toda la superficie de Andalucía. Si el objetivo se fija en 5,75 % de sustitución, las cifras bajarían a 356.000 has cultivadas de girasol para producir unas 180.000 Tm de biodiésel.

Según la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía, los datos relativos a superficie cultivada y rendimiento del girasol en Andalucía son los siguientes:

Tabla 8.2.1.5. Superficie Cultivada y Rendimiento en Andalucía. (2)

	Producción	Superficie	Rendimiento
	(Tm.)	(Has.)	(Kg./Ha)
Media años			
	389.056	315.268	1.234
2000 a 2003			
Año 2004	345.671	295.555	1.170

Esto viene a decirnos que si toda la producción de girasol se dedicase a fabricar biodiésel, se hubieran obtenido casi 140.000 Tm de biodiésel, (aproximadamente un 4,5% del consumo de gasóleo en Andalucía en 2003). Pero esto no es así, puesto que ahora mismo, el aceite de girasol es un producto que se consume y se exporta, y supone una salida para la producción agrícola que el propio agricultor no va a arriesgar.

Por tanto, el desarrollo de la producción para biodiésel debe provenir de las tierras de retirada aprovechadas para cultivos “non food” o industriales, de manera que el agricultor pueda aprovechar las subvenciones de la PAC para cultivos energéticos, actualmente de 45 € / Ha cultivada.

De hecho, durante los últimos 10 años, en España se han dejado de cultivar cerca de dos millones de hectáreas de secano, como consecuencia de la aplicación de la PAC, por tanto, existe superficie suficiente para la producción de biomasa mediante este tipo de cultivos, que además de contribuir al desarrollo del sector de las energías renovables, pueden representar una buena oportunidad para relanzar la actividad en el sector agrario

Igualmente, esta producción deberá complementarse con el uso como materia prima de aceites usados. Esto, además de garantizar la cantidad necesaria para llegar a las cifras de biodiesel deseadas, soluciona un gran problema ecológico, como es la eliminación de estos residuos, altamente contaminantes.

Por tanto podemos concluir que Andalucía tiene capacidad suficiente para cumplir con las cifras establecidas en la Directiva 2003/30/CE antes del 2010. De hecho, el objetivo propuesto por la Junta de Andalucía es la sustitución del 12 % de los combustibles dedicados al transporte por biocarburantes antes del 2010, es decir, un objetivo claramente superior al establecido por la normativa de la UE.

Por último, hemos de señalar que la consecución de estos objetivos pasa por solicitar a la administración, tanto española como europea el incremento de la superficie cultivada de girasol en Andalucía, y en España, de cara a cumplir las cifras previstas.

Si hablamos de la UE-15, para poder producir la suficiente cantidad de biocarburantes, se requerirá un incremento de la superficie utilizada para los cultivos energéticos de 3,9 millones de hectáreas en 2005 a 9,4 millones de hectáreas en 2010.

8.3. Estado del Biodiésel en Asia, las Américas, Australia y Sudáfrica

Introducción

Esta sección trata brevemente el estado del biodiésel fuera de los EEUU y Europa. Algunos de los países con actividad relacionada con el biodiésel y sobre los que se va a tratar son Argentina, Brasil, Canadá y Nicaragua en las Américas; China, Japón, Malasia, Filipinas, Corea del Sur y Tailandia en Asia, al igual que Australia y Sudáfrica.

Las Américas

Argentina. Argentina es el mayor exportador mundial de semillas de aceite y el tercer exportador de semillas de aceites comestibles, principalmente soja y girasol. Además, está situada como el cuarto país productor de semillas. Consecuentemente, hay un enorme potencial para la producción de biodiésel. Desafortunadamente, la crisis socioeconómica actual que sufre el país están dificultando las decisiones sobre inversiones, que es la principal barrera para cualquier desarrollo relacionado con el biodiésel. Existen siete plantas de producción de biodiésel con capacidades entre 10 y 50 t/d, y al menos 11 proyectos, empezando con cooperativas a pequeña escala hasta producciones a gran escala con EEUU e inversiones de 30 millones de dólares, todos ellos pendientes. Hoy en día, sin embargo, solo una pequeña unidad está produciendo de manera eficiente.

Brasil. En mayo de 2002, el programa PROBIODIESEL (Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel) fue anunciado, con el objetivo de fijar el marco para el desarrollo y producción del biodiésel. El programa es coordinado por el Ministerio de Ciencias y Tecnologías, la Secretaría de Tecnología y Política de Empresa. Además de la producción de metil éster de aceite de soja (SME), el desarrollo de un etil éster de aceite de soja (SEE) está bajo consideración porque Brasil tiene, tradicionalmente, una importante producción de bioetanol a partir de caña de azúcar. El bioetanol ha sido usado como un biocombustible líquido para propósitos de transporte

desde hace muchos años. Ambos SME y SEE serán usados como mezclas B-5 con diésel fósil.

Una norma provisional relacionada con el biodiésel fue desarrollada a través de la Agência Nacional do Petróleo (ANP, Agencia Nacional del Petróleo); ver Apéndice B. Hay algún interés en usar aceite de castor como materia prima para biodiésel porque el castor crece en la parte semiárida noreste del país y puede proporcionar una fuente de ingresos. El biodiésel puro de esta materia prima tendría una alta viscosidad.

Canadá. Los científicos canadienses de la Universidad de Saskatoon (la casa de la “canola”, la variedad básica 00 de aceite de colza desde los últimos 30 años) fueron los organizadores de la primera conferencia sobre el biodiésel en Canadá en marzo de 1994. El biodiésel no es todavía un combustible comercial en Canadá, pero la reciente fundación de la “Biodiesel Canada Association” indica que las actividades comerciales están en fase de desarrollo y serán aceleradas.

Hoy en día, el biodiésel tiene los mismos impuestos que el diésel fósil en Canadá, con excepción de la provincia de Ontario donde los impuestos provinciales no se aplican al biodiésel.

El biodiésel es registrado como un combustible y como un aditivo para combustibles con la Agencia de Protección Ambiental de Canadá y cumple las normas de diésel limpio como se establece por tal agencia. El biodiésel puro (100% o B-100) ha sido designado como un combustible alternativo por los cuerpos federales y provinciales.

Canadá es también conocido por su gran producción de aceite de colza (“canola”), pero las semillas de girasol también crecen allí. Hoy Canadá es el cuarto exportador mundial de semillas de aceite. Actualmente se están usando como materias primas aceites vegetales, aceites de frituras y grasas animales.

Durante los últimos años, se han esforzado en Canadá para desarrollar una Canadian General Standards Board sobre normas para los combustibles biodiésel. Estos esfuerzos no se han visto recompensados con la publicación de normas y especificaciones; la

norma europea EN 14214 y la americana US ASTM D 6751-02 FAME controlan la dirección sobre la calidad en el país.

Nicaragua. A principios de 1990, una planta productora de biodiésel con capacidad de 3000 t/año fue establecida con el apoyo de un programa de desarrollo de Austria. Es la única porque la materia prima es producida a partir de la *Jatropha curcas* local, que produce un biodiésel aceptable de acuerdo con la norma europea EN 14214.

Sudáfrica

Un estudio fue llevado a cabo con el objetivo de determinar la influencia del biodiésel en la economía sin afectar la producción de materias primas. Se concluyó que el biodiésel podría reemplazar un 20% de diésel importado. Así, el gobierno decidió aplicar una reducción del 30% en los impuestos para el biodiésel. La South African Bureau of Standards esbozó una norma para el biodiésel (ver Apéndice B) basada en la norma europea, con algunos cambios como el valor de yodo. Las materias primas de interés incluyen aceite de soja y el aceite de la *jatropha curcas*.

Australia

Hoy, la producción de biodiésel en Australia está todavía en su infancia, pero la producción de biocombustibles líquidos está recibiendo una atención cada vez mayor. Los dos factores principales que pueden ser responsables de esta situación son las cantidades de petróleo importado que representan más de la mitad del total usado y que el transporte motorizado es el mayor contribuidor a la contaminación aérea del país. De hecho una reducción en los gases de escape procedentes del transporte es la clave principal para lograr las estrategias sobre calidad del aire establecidas por los gobiernos de Commonwealth, State y Territory.

Entre otras medidas regulatorias, el Ministro de Medio Ambiente Federal y el Ministro de Agricultura anunciaron un estudio de dos años con una inversión de 5 millones de dólares australianos para dirigir barreras de mercado incrementado el uso de biocombustibles (principalmente bioetanol y biodiésel) en transporte. El estudio desarrollará una estrategia para aumentar la producción de biocombustibles hasta los 350 millones de l/año hacia el 2010.

Según se informa, existen algunas pequeños “productores de patio trasero” a pequeña escala y tres grandes plantas productoras, dos de ellas con actividad comercial. La capacidad total de producción ronda las 48.000 t/año. Se han identificado seis nuevos productores potenciales, que pretenden establecer capacidades de producción superiores a las 40.000 t/año; y, además, hay otros diez productores a pequeña escala con potencial destacado.

El biodiésel no está actualmente disponible para ser suministrado en toda Australia. Existen solamente tres estaciones de servicio que venden biodiésel. Actualmente, el biodiésel tiene un precio aproximadamente igual al del diésel fósil (0,90 \$ AUS/l).

Asia

China. El sector de transporte fue abandonado por los planes de economía de China durante muchos años, y la carencia de infraestructuras es el mayor obstáculo para el sector de la energía y la economía del país. No obstante, China es uno de los mayores consumidores mundiales de combustible diésel fósil en todo el mundo. En torno a 60-70 millones de toneladas de combustible diésel fósil son usados cada año. El gobierno chino acentuó su apoyo a los biocombustibles hace algún tiempo, pero parece que con la construcción de la mayor planta productora de bioetanol del mundo con aproximadamente 600.000 t/año en Changchun, provincia de Jilin, el desarrollo de este biocarburante tiene una mayor prioridad que el biodiésel. En 1998, el Instituto de Biocombustibles de Austria completó un estudio junto al Centro para el Desarrollo de Energías Renovables (CRED) en Beijing y el Instituto de Agricultura de Escocia (SAC) junto al programa INCO de la UE. Este estudio evaluó las materias primas disponibles

para la producción de biodiésel a partir de una gran variedad de fuentes potenciales. No existen regulaciones especiales o ventajas fiscales para el biodiésel en China y Hong Kong, pero siguiendo el ejemplo del bioetanol, esto puede cambiar en un futuro cercano.

Actualmente, el aceite de colza, aceite de algodón, y aceites de frituras reciclados están siendo investigados y usados para pruebas de producción de biodiésel. Todos los productores existentes de biodiésel están produciendo de acuerdo a la norma EN 14214. Una planta química de vegetales que comenzó su actividad en junio de 2001 en Gushan ha establecido una capacidad de producción de 10.000 t/año y se ha convertido en el primer productor comercial de biodiésel, y pretende ampliar su productividad hasta las 100.000 t/año hacia el final de 2004. Una compañía petrolífera en Beijing planea establecer una planta con capacidad de 50.000 t/año usando los procesos y tecnologías de la empresa de Gushan.

El mercado potencial se espera que crezca rápidamente; la tasa de propietarios de vehículos en China es de aproximadamente 8,5 vehículos/1000 personas (igual al nivel de EEUU en 1912), y se espera que el número crezca seis veces hacia el 2020 (52 vehículos/1000 personas). De acuerdo a estos datos, se espera que la energía para el transporte demandada en China crezca un 6,4%/año desde 1999 a 2020. Esto indica que China espera superar a Japón en 2005 y convertirse en el segundo mayor consumidor mundial de combustibles para el transporte.

India. En este momento, las iniciativas sobre biodiésel están principalmente en las fases de investigación, desarrollo y demostración de proyectos. El 12 de septiembre del 2002, se llevo a cabo la primera conferencia sobre bioetanol/biodiésel en Nueva Delhi, la cual estaba promocionada por el Ministerio de Desarrollo Rural y la Petroleum Conservation Research Association. Debido a que se trata de un país tropical, la India tiene una gran variedad de plantas domésticas que producen semillas petrolíferas con suficiente volumen potencial, tales como Sal (*Shorea robusta*), Neem (*Azadirachta indica*) y especialmente la *J. curcas*, que son consideradas como materias primas potenciales para la producción de biodiésel. Se informó de que en un futuro cercano, una planta con

capacidad de 100 t/año comience a operar cerca de Hyderabad en el estado de Andhra Pradesh.

Japón. La ciudad de Kyoto introdujo el biodiésel obtenido de aceites de frituras en 220 camiones recolectores de basura en 1997, y ha usado una mezcla B-20 para 81 autobuses de ciudad desde el 2000. Si todo los aceites desechados fueran reciclados y reusados como combustible biodiésel (BDF), un mercado de aproximadamente 30 mil millones de yenes sería probablemente creado. Para poder llegar a alcanzar tal mercado, sin embargo, es necesario establecer un sistema integrado de reciclaje en los ciudadanos, empresas y administraciones locales.

Malasia. Como se informó en la Conferencia Internacional del Biodiésel en 1998, que fue organizada por la PORIM (Palm Oil Research Institute of Malaysia), se han iniciado pruebas de plantas piloto y el uso de este combustible en motores diésel parece tener unos resultados prometedores. Esto incluye pruebas muy detalladas en flotas de autobuses, que fueron iniciadas por Daimler-Benz en 1987. La compañía de aceite mineral de Malasia, PETRONAS, está estudiando y observando cuidadosamente los estudios e investigaciones llevadas a cabo en Europa. Con las limitaciones en materias primas de Europa, la exportación de aceite de palma puede llegar a ser un lugar adicional para la industria del aceite de palma de Malasia.

Filipinas. En 2001, la Autoridad de Coco de Filipinas anunció el lanzamiento de un programa a nivel nacional para desarrollar el uso de biodiésel de aceite de coco como un combustible alternativo. El aceite de coco contiene un 45-53% de ácido láurico, que es un ácido graso saturado de cadena corta (12:0) con un elevado nivel de oxígeno del 14,9%. Aunque los altos nivel de oxígeno generan menores contenidos en energía y por tanto menor rendimiento del motor por un lado, por otro lado dan lugar a una mejor combustión y por tanto menores niveles de emisiones contaminantes.

Corea del Sur. El biodiésel es aprobado como un combustible alternativo. Se esperan ventajas fiscales en dos o tres años. Las investigaciones mostraron que hay dos plantas productoras a pequeña escala, con una capacidad total de 8000 t/año; una compañía a gran escala con producción de 100.000 t/año bajo construcción. El biodiésel fue suministrado a flotas de vehículos que operaban para gobiernos municipales para pruebas, las cuales fueron completadas en julio de 2004.

Tailandia. Varias mezclas de aceites vegetales, sin esterificar (coco y palma), mezclados con diésel o queroseno fueron introducidos en el pasado bajo el nombre de “biodiésel”; muchos de ellos no cumplían las normas oficiales sobre usos comerciales. Otras pruebas están en progreso con biodiésel “real” a partir de aceites de cocina reciclados (llamado “super-biodiésel”), pero los niveles de calidad alcanzados no han sido reportados todavía.

CAPÍTULO 9
OTROS USOS DEL
BIODIÉSEL

9. OTROS USOS DEL BIODIÉSEL

Aunque se está tratando el biodiésel por sus usos para el transporte, los ésteres de aceites vegetales poseen otras aplicaciones que serán tratadas brevemente a continuación.

Uno de los principales usos alternativos del biodiésel es como *mejorador de cetano*. Entre ellos destacan los ácidos nitrados de glicol con cadenas C_6 , C_8 , C_{14} , C_{16} y C_{18} (ácido oleico), mostrando un buen comportamiento debido al balance de números de carbonos y grupos nitrados. Estos compuestos son más estables y menos volátiles que el etilhexil nitrato (EHN), el mejorador de cetano más común comercialmente, con una mejora de la capacidad superior al 60% de la del EHN.

El biodiésel también puede ser usado como *aceite térmico*. En Italia, los ésteres de aceites vegetales sirven como aceites térmicos en vez de combustible diésel. Una norma europea, EN 14213, fue establecida para este propósito. Las especificaciones de la EN 14213 son dadas en la Tabla B-2 del Apéndice B.

Otro uso supuesto del biodiésel como *combustible* ha sido *en aviación*. Los principales problemas asociados a ello son las propiedades frías del biodiésel, haciendo que solo sea factible para vuelos a baja altura.

Además de servir como combustibles, los ésteres de aceites vegetales y grasas animales pueden ser utilizados para números usos. Los metil ésteres pueden servir como *intermediarios en la producción de alcoholes grasos de aceites vegetales*. Los alcoholes grasos son usados con *fnes surfactantes y de limpieza*. Los ésteres ramificados de ácidos grasos son usados como *lubricantes*, haciendo de su biodegradabilidad un punto a favor. Los ésteres de aceites vegetales también poseen buenas propiedades como *solvente*. Esto es mostrado por su uso como un medio para limpiar las playas contaminadas con vertidos de crudo (petróleo). El alto punto de inflamación, compuestos orgánicos poco volátiles, y propiedades ambientales benignas son sus principales puntos atractivos. La fuerza como solvente del metil de soja es demostrada también por su valor de Kauri-Butanol (relativo al poder solvente de los hidrocarburos), siendo similar o superior a los solventes orgánicos convencionales. Los metil ésteres de aceite de colza fueron sugeridos como

compuestos aptos para la *producción de plásticos* y como *absorbente para la limpieza de emisiones de gases industriales*. Los alquil ésteres hidrogenados mezclados con combustibles basados en ácidos carboxílicos o parafínicos producen un mejor rendimiento de la combustión.

CAPÍTULO 10

GLICERINA

10. GLICERINA

Introducción

El *Glicerol* [también llamado propano-1,2,3-triol o *glicerina*; ver Figura 1.4.1 en Capítulo 1], un alcohol trihídrico, es un líquido claro, de agua blanco, viscoso, de sabor dulce e higroscópico a temperatura ambiente por encima de su punto de fusión. El glicerol fue descubierto por primera vez en 1779 por Scheele. El glicerol se encuentra en la naturaleza en forma de glicéridos en todas las grasas animales y aceites vegetales, y es recuperado como un subproducto cuando estos aceites son saponificados en el proceso de fabricación de jabones, cuando los aceites y grasas son rotos en la producción de ácidos grasos, o cuando los aceites y grasas son esterificados con metanol (u otro alcohol) en la producción de metil (alquil) ésteres. Desde 1949, ha sido producido comercialmente por síntesis a partir del propileno.

Los usos del glicerol son numerosos, algunos de ellos son: la industria farmacéutica, cosméticos, pastas de dientes, gomas foam, resinas sintéticas, gomas de mascar. La industria del tabaco y la alimentación también consumen grandes cantidades de glicerol o glicéridos.

El glicerol se encuentra combinado con grasas animales y aceites vegetales. Es raro encontrarlo en estado puro en estas grasas; usualmente se encuentra presente en forma de triglicérido combinado con tales ácidos grasos, y estos son generalmente mezclas de combinaciones de glicéridos de diversos ácidos grasos. Los aceites de coco y crudo de palma contienen altas cantidades de ácidos grasos C_6 - C_{14} (70-80%) que generan grandes cantidades de glicerol (ver Tabla A-2 en Apéndice A para los perfiles de los ácidos grasos). El glicerol también se encuentra en la naturaleza en todas las células animales y vegetales en forma de lípidos tales como lecitina y cefalinas.

El término “glicerol” se aplica solo al compuesto química 1,2,3-propanotriol. El término “glicerina” se aplica al producto comercial refinado que contiene normalmente una cantidad >95% de glicerol. Existen diversos grados de glicerina disponibles en el mercado, diferenciándose por el contenido de glicerol y por otras características como el color, olor e impurezas.

Propiedades

Las propiedades físicas del glicerol están listadas en la Tabla 10.1. El glicerol es completamente soluble en agua y alcohol, ligeramente soluble en dietil éter, etil acetato y dioxano, e insoluble en hidrocarburos. El glicerol es raras veces visto en estado cristalizado por su tendencia al superenfriamiento y su pronunciada depresión en el punto de congelamiento cuando se mezcla con agua. Una mezcla de 66,7% de glicerol y 33,3% de agua forma una mezcla eutéctica con un punto de congelación de -45,5°C.

El glicerol, el alcohol trihídrico más simple, forma ésteres, éteres, aminas, aldehídos, halidos y compuestos insaturados tales como acroleína. Como un alcohol, el glicerol también tiene la habilidad de formar sales como el gliceróxido sódico.

Tabla 10.1. Propiedades físicas del glicerol. (3)

Propiedad	Valor
Punto de Fusión (°C)	18,17
Punto de Ebullición (°C)	
0,53 kPa	14,9
1,33 kPa	166,1
13,33 kPa	222,4
101,3 kPa	290
Gravedad Específica, 25/25°C	1,2620
Presión de Vapor (Pa)	
50°C	0,33
100°C	526

150°C	573
200°C	6100
Tensión Superficial (20°C, mN/m)	63,4
Viscosidad (20°C, mPa·s)	1499
Calor de Vaporización (J/mol)	
55°C	88,12
95°C	76,02
Calor de Solución con Dilución Infinita (kJ/mol)	5,778
Calor de Formación (kJ/mol)	667,8
Conductividad Térmica [W/(m·k)]	0,28
Punto de Inflamación (°C)	
Cleveland open cup	177
Pensky-Martens closed cup	199
Punto de Combustión (°C)	204

Fabricación

Hasta 1949, todo el glicerol era obtenido a partir de grasas y aceites. Actualmente el 80% aproximadamente de la producción de EEUU y el 90% de la producción mundial es procedente de glicéridos naturales. Una variedad de procesos para síntesis del glicerol a partir del propileno existen hoy en día, pero solo uno es usado aun para producción comercial con un grado importante. El primer proceso de síntesis, puesto en marcha en

1948, dio lugar al descubrimiento de que el propileno podría ser tratado con cloro para obtener alil cloruro. Debido a que el alil cloruro podría ser convertido en glicerol de diversas maneras, la síntesis de glicerol a partir de propileno se hizo posible. La producción de glicerol sintético destacó en 1960s y 1970s, cuando ocupaba un 50-60% del mercado, pero como la disponibilidad de glicerina natural aumentó, muchos de los productores sintéticos cerraron sus plantas dejando a un solo productor con una capacidad mundial de 134.000 toneladas. La glicerina sintética representa ahora algo menos del 10% de la producción global.

El glicerol a partir de glicéridos (glicerol natural) es obtenido a partir de tres fuentes: industria del jabón, producción de ácido graso y producción de éster graso. En la industria del jabón, la grasa es calentada con una solución de soda caústica (hidróxido sódico) y sal. Las grasas reaccionan con el caústico para formar jabón y glicerol. La presencia de sales causa una separación en dos capas: la capa superior es jabón y la capa inferior contiene glicerol, agua, sal y el exceso de caústico. Los procesos de saponificación en continuo para producir jabones son ahora comunes y producen una solución de hidróxido sódico o potásico (llamado “lye” o lejía) similar a los procesos en reactores o calderas.

En la producción de ácidos grasos, el proceso más común es en continuo, con una hidrólisis a gran presión, donde una corriente continua ascendente a través de una columna lleva agua a 250-260°C a 5 MPa (720 psi). La grasa es rota por el agua en ácidos grasos y glicerol. Los ácidos grasos son retirados por la cabeza de la columna, y el glicerol contenido en la fase acuosa (llamado “agua dulce”) cae y se retira por el fondo. La concentración de agua dulce por evaporación resulta en un producto llamado “crudo hidrolísero”. Los ácidos grasos procedentes de la rotura son usados para fabricar jabones, reducidos a los correspondientes alcoholes grasos, o vendidos como ácidos grasos.

Una tercera fuente de glicerol natural es la transesterificación de aceites o grasas con alcohol para producir ésteres grasos (ver Figura 1.4.1 en Capítulo 1). El glicerol es separado de los ésteres resultantes, usualmente metil ésteres, por lavado con agua. La acidificación con ácido hidroc্লórico y la retirada del metanol residual produce un

glicerol crudo con un bajo contenido en sal. Los metil ésteres han sido históricamente reducidos a sus correspondientes alcoholes grasos, pero con la llegada del biodiésel, la industria de los combustibles se ha convertido en una gran consumidora de metil ésteres, al igual que la industria de los detergentes. La Tabla 10.2 proporciona un balance de la producción global de glicerol por fuente. En 2001, la producción de biodiésel, casi toda ocurrida en Europa, acaparó un porcentaje del 11% o una producción de casi 90.000 toneladas métricas. Antes de 1995, la fuente de glicerol era inconsecuente.

Tabla 10.2. Fuentes globales para la producción de glicerol. (3)

Proceso	Producción Global (%)
Ácidos Grasos	41
Industria del Jabón	21
Metil Ésteres para Alcoholes Detergentes	14
Metil Ésteres como Biodiésel	11
Sintético	9
Otro	4

Grados. Se comercializan dos grados de glicerol: (i) glicerol procedente de lejías de jabones, obtenido por concentración de lejías procedentes del proceso de fabricación de jabones en continuo, con un contenido aproximado del 80% de glicerol y (ii) glicerol procedente de la hidrólisis de crudo resultado de la hidrólisis de grasas, con un contenido del 88-91% de glicerol y un pequeño contenido de sales orgánicas. Debido a que el glicerol procedente de la producción de metil ésteres contiene sales, es usualmente vendido como crudo salado. El valor del glicerol en el mercado es función de su calidad y del proceso de refinado que ha recibido.

Existen diversos grados para el glicerol refinado, tales como alta gravedad y USP, presentes en el mercado; las especificaciones varían dependiendo del consumidor y el uso al que va a ir destinado. Sin embargo, muchos usos industriales requieren especificaciones igual o más estrictas que las del USP; así, la gran mayoría de la glicerina comercializada tiene como mínimo especificaciones USP.

El glicerol con grado USP es blanco agua, y tiene las especificaciones del USP. Está clasificado como GRAS (generalmente reconocido como seguro) por la FDA (Food and Drug Administration), y es apto para su uso en comidas, industria farmacéutica, y cosméticos. Tiene una gravedad específica mínima a 25°C/25°C de 1,249, correspondiente a un glicerol >95%; sin embargo, el glicerol con mínimo de pureza del 99,5% es el más común en el mercado.

El grado European Pharmacopoeia (PH.EUR) es parecido al grado USP, pero el grado común de PH.EUR tiene un contenido mínimo de glicerol del 99,5%. El grado químicamente puro (CP) designa un glicerol que es casi el mismo que el USP pero con las especificaciones ligeramente distintas. El grado alta gravedad es un glicerol amarillo pálido para uso industrial con una gravedad específica mínima a 25°C/25°C de 1,2595. El grado dinamita, que tiene la misma sp.gr. que la variedad alta gravedad pero es más amarillo, ha desaparecido prácticamente del mercado. Todos estos grados y variedades satisfacen las especificaciones federales para el glicerol (0-G491B-2).

¿Qué hacer con la glicerina, subproducto de la producción del biodiésel?

El auge de la producción de biodiésel está planteando el problema de qué hacer con la gran cantidad de glicerina que se genera como subproducto en el proceso de fabricación de este biocombustible, que cada vez crece más como resultado de los objetivos de crecimiento de esta producción.

Por cada tonelada de biodiésel se generan 100 kg de glicerina. Solamente la producción de Alemania de 8 millones de tn de biodiésel genera 800.000 tn de glicerina, más que el total del consumo mundial, estimado en 500.000 tn.

La glicerina se ha venido empleando hasta ahora en cosmética y en algunos productos alimentarios y farmacéuticos. No obstante, estos usos tradicionales son incapaces de absorber la gran cantidad de glicerina que se produce.

Se está trabajando básicamente en la resolución del problema utilizando la glicerina como materia prima de plantas químicas que producirían otros productos químicos de más interés y valor comercial.

Así por ejemplo, la glicerina se puede usar para reacciones de síntesis con catalizadores para obtener ácido oxálico u ácido succínico o glutárico, que se emplean para fabricar plásticos; o hacer reaccionar la glicerina con otros compuestos y obtener productos para fabricar detergentes u oligómeros utilizables por la industria alimentaria o farmacéutica.

Usos

El glicerol es usado en casi todas las industrias. Su mayor uso es en medicamentos y productos para la boca incluyendo pasta de dientes, enjuague bucal, y aclaradores orales (Tabla 10.3). Es usado en el procesamiento del tabaco y para foams de uretano. El uso en alimentación, farmacias y cosméticos está creciendo.

Tabla 10.3. Uso del Glicerol en Norte América. (3)

	1978	1998
Uso	(t)	
Resinas	21.510	9400
Celofán y Bastidores	6380	5365
Tabaco y Triacetina	20.300	24.235

Explosivos	2890	2220
Cuidados Orales y Farmacéuticos	19.760	44.215
Cosméticos	4340	21.645
Alimentación, incluyendo Emulsificantes	14.830	42.180
Uretanos	13.810	17.780
Miscelánea y Ventas de Distribuidores	26.730	18.130
Total	130.550	185.170

Alimentación. El glicerol como comida es fácilmente digerible y no tóxico; su metabolismo lo sitúa con los carbohidratos, aunque está presente en forma combinada en todos los vegetales y grasas animales. En condimentos y tintas para comidas, el glicerol actúa como un solvente, y su viscosidad le da cuerpo al producto. Las pasas saturadas con glicerol se vuelven suaves cuando se mezclan con cereales. Es usado como un solvente, un agente humectante, y como ingrediente de jarabes. En caramelos, el glicerol retarda la cristalización del azúcar. El glicerol es usado como un medio calefactor en contacto directo con comidas en procesos de rápido enfriamiento, y como lubricante en maquinaria usada para el procesamiento y almacenamiento de la comida. El glicerol en forma de éster es muy usado como emulsificante. Las mezclas de mono- y diglicéridos son las más empleadas, pero los monoglicéridos destilados son a veces usados. Los poligliceroles y los ésteres de poligliceroles han aumentado su uso en comidas, particularmente en mantequillas y margarinas.

Medicamentos y Cosméticos. En medicamentos y cosméticos, el glicerol es un ingrediente de muchas tinturas y elixires, y el glicerol de almidón es usado en jaleas y ungüentos. Es

empleado en medicamentos para la tos y anestésicos, tales como soluciones de glicerol-fenol, para tratamientos de los oídos y en aspectos bacteriológicos. Sus derivados son usados en tranquilizantes (por ejemplo, gliceril guaiacolate) y nitroglicerina. En cosméticos, el glicerol es usado en muchas cremas y lociones para mantener la suavidad de la piel y reemplazar las células muertas. Es ampliamente usado en pastas de dientes para mantener la suavidad y viscosidad deseadas, y dar brillo a la pasta.

Tabaco. En el proceso del tabaco, el glicerol es una parte importante de la solución que se esparce sobre el tabaco antes de que las hojas se envuelvan y empaquetan, con el fin de retener la humedad, previniendo que el tabaco se seque. También es usado en el tabaco de mascar para añadir dulzor y prevenir la deshidratación, y como un plastificante en papales de cigarro.

Materiales para Envolturas y Embalajes. Las cubiertas de las carnes y algunos tipos especiales de papales, tales como el papel de periódico, necesitan plastificantes para darles flexibilidad y dureza; tal que, el glicerol es completamente compatible con los materiales base usados, siendo absorbido por ellos.

Lubricantes. El glicerol puede ser usado como lubricante en lugares donde el aceite fallaría. Es recomendado para compresores de oxígeno porque es más resistente a la oxidación que los aceites minerales. Es también usado para lubricar bombas y portes expuestos a fluidos tales como gasolina y benceno, que disolverían los lubricantes tipo aceite. En comida, industria farmacéutica e industria cosmética, donde hay contacto con lubricantes, el glicerol debería ser usado en lugar de aceites.

Polímeros de Uretano. Un uso importante del glicerol es como un bloque constructor fundamental en poliéteres para polímeros de uretano. En este caso, es el iniciador para llevar a cabo la reacción en la que los óxidos de propileno son añadidos para producir

polímeros trifuncionales que, en reacción con diisocianatos, producen foams de uretano flexibles.

Otros Usos. A finales de 1990, cuando el glicerol estaba alcanzado unos precios bajos debido al gran aumento de la producción de biodiésel en Europa, al menos una compañía consumidora formuló la glicerina dentro de detergentes de lavado líquidos como un sustituto parcial del propilen glicol. El glicerol es también usado en compuestos de cemento, fluidos de embalsamiento, compuestos para enmascaramiento y protección, compuesto para soldadura, asfaltos, cerámicas, productos fotográficos y adhesivos.

CAPÍTULO 11

RESULTADOS Y

CONCLUSIONES

11.1. Ensayo I.

11.2. Ensayo II.

11.3. Ensayo III.

11.4. Ensayo con metóxido sódico.

11.5. Densidad del biodiésel.

11.6. Viscosidad del biodiésel.

11. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

CROMATOGRAMAS E INFORMES

11.1. Ensayo I

Los resultados obtenidos en forma de cromatograma y report son los siguientes:

E1-2a1 CS

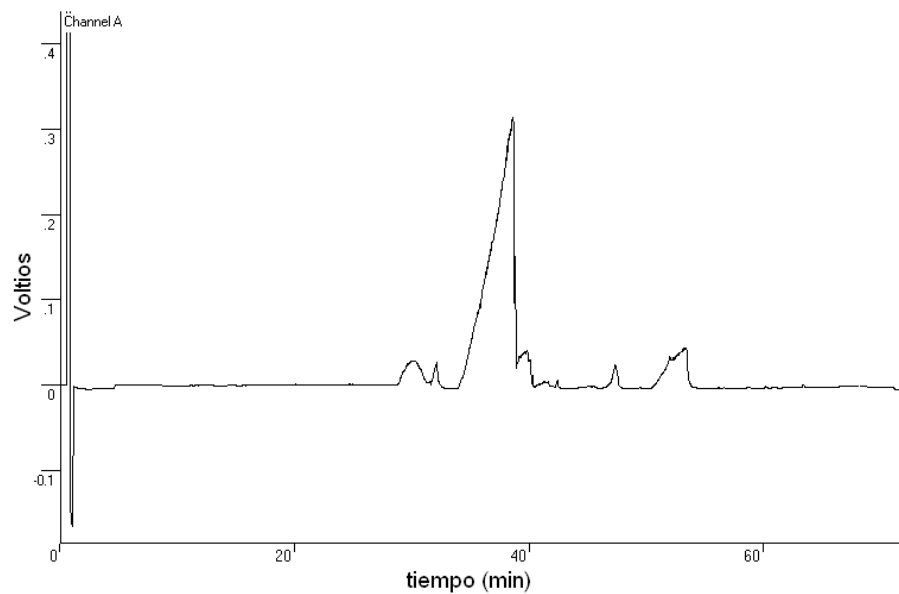


Figura 11.1.1. Cromatograma E1-2a1 CS

Tabla 11.1.1. Report E1-2a1 CS

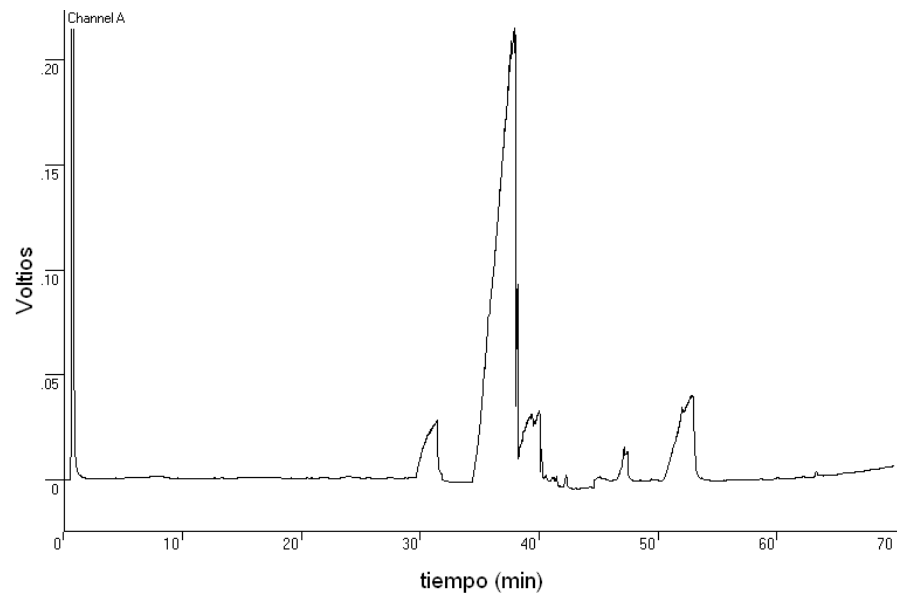
Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	5,9417	0,647	466429	4,1
2	1,0051	0,672	78904	4,1
3	2,5137	0,682	197326	4,1

4	1,7756	0,722	139385	0,0
5	3,7181	0,748	291873	0,0
6	3,8517	0,776	302359	0,0
7	3,4856	0,805	273621	1,9
8	0,0204	8,217	1604	15,4
9	0,0140	19,149	1099	35,6
10	0,0299	20,093	2348	13,1
11	0,0272	21,165	2136	22,0
12	0,0239	21,770	1879	0,0
13	0,0195	22,318	1535	51,7
14	0,0161	23,696	1265	25,4
15	0,0271	24,728	2130	19,8
16	0,0196	24,940	1542	0,0
17	0,0162	25,233	1275	0,0
18	0,0133	26,411	1045	0,0
19	0,0509	28,288	3999	40,0
20	0,9550	29,661	74967	59,7
21	0,7594	30,001	59615	0,0
22	1,7895	30,234	140479	103,6
23	1,2970	32,145	101820	23,1

24	32,1725	38,040	2918078	0,0
25	12,5303	38,596	983644	0,0
26	4,1321	38,608	324377	44,9
27	1,0690	38,850	83919	5,9
28	0,8324	39,194	65341	0,0
29	1,4829	39,665	116411	0,0
30	0,7421	39,843	58253	0,0
31	0,6354	40,097	49881	15,9
32	0,1730	40,307	13581	7,4
33	0,1544	40,834	12117	36,5
34	0,1094	41,036	8589	0,0
35	0,1911	41,289	15002	0,0
36	0,0657	41,493	5159	0,0
37	0,1850	41,654	14523	20,6
38	0,0540	41,920	4241	0,0
39	0,0492	42,007	3859	0,0
40	0,2213	42,421	17375	11,5
41	0,0165	42,856	1294	15,1
42	0,0395	43,160	3099	0,0
43	0,0195	43,492	1530	0,0

44	0,0198	43,651	1552	0,0
45	0,0300	43,856	2351	0,0
46	0,1093	44,429	8577	51,5
47	0,1026	45,057	8053	41,3
48	0,0731	45,201	5741	0,0
49	0,0495	45,441	3887	0,0
50	0,1006	45,585	7901	49,8
51	1,4773	47,364	115972	28,1
52	0,0677	49,465	5316	13,0
53	0,0921	49,743	7230	0,0
54	2,3975	52,034	188210	76,6
55	0,0925	52,157	7261	76,6
56	0,4023	52,315	31580	0,0
57	3,1371	53,287	246265	0,0
58	2,3187	53,354	182017	27,8
59	0,0129	56,628	1013	0,0
60	0,0136	58,806	1068	0,0
61	0,0250	60,194	1959	0,0
62	0,0153	62,283	1203	0,0
63	0,1790	63,398	14052	19,1

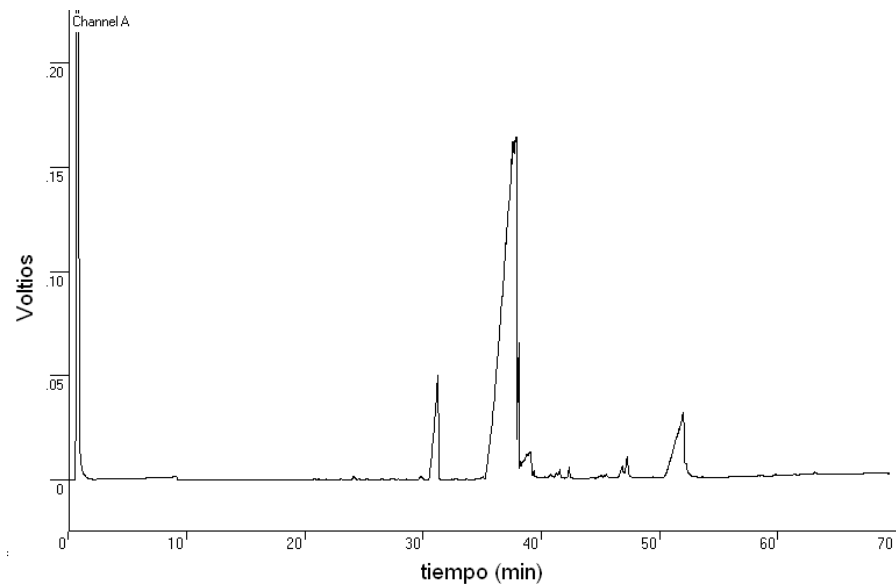
64	0,0871	63,612	6837	19,1
65	0,0474	64,027	3723	0,0
66	0,0451	64,224	3537	0,0
67	0,0810	64,470	6361	0,0
68	0,1364	65,212	10710	0,0
69	0,0681	65,497	5346	0,0
70	0,0984	65,645	7722	0,0
71	0,1091	66,282	8566	0,0
72	0,1168	66,617	9172	0,0
73	0,1187	67,063	9319	0,0
74	0,1845	67,603	14484	0,0
75	0,1893	68,179	14861	0,0
76	0,2851	68,268	22383	0,0
77	0,1618	69,188	12700	0,0
78	0,1232	69,812	9673	0,0
79	0,1858	70,511	14588	51,7
Totales	99,9995		7850098	

E1-2a2 CS**Figura 11.1.2.** Cromatograma E1-2a2 CS**Tabla 11.1.2.** Report E1-2a2 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	3,8375	0,655	188237	2,4
2	2,8674	0,664	140649	0,0
3	5,5470	0,688	272090	0,0
4	5,6272	0,728	276025	0,0
5	2,8672	0,761	140638	0,0
6	8,1715	0,769	400824	17,1
7	0,0540	7,537	2649	0,0

8	0,0248	7,820	1217	0,0
9	0,0235	8,350	1153	0,0
10	0,0261	16,151	1280	0,0
11	0,0380	17,275	1863	29,1
12	0,0254	21,816	1245	38,8
13	0,0324	23,823	1590	0,0
14	0,0347	24,005	1702	0,0
15	0,0266	24,458	1303	53,4
16	0,0214	27,414	1052	19,0
17	4,3402	31,382	212895	78,4
18	49,4872	37,860	2427423	106,0
19	2,7920	39,203	136953	103,3
20	1,1502	39,378	56417	0,0
21	2,1296	39,988	104461	38,1
22	0,2284	40,199	11202	6,3
23	0,1956	40,695	9594	0,0
24	0,5119	41,493	25111	1,9
25	0,2106	42,269	10331	11,0
26	0,0432	43,810	2121	0,0
27	0,0597	44,370	2928	0,0

28	0,1400	45,119	6869	64,0
29	0,0261	45,402	1278	0,0
30	0,0684	45,518	3354	52,1
31	0,0255	46,353	1249	0,0
32	0,7199	47,181	35313	24,0
33	0,3822	47,377	18748	13,5
34	0,0320	48,502	1567	0,0
35	0,0226	49,462	1107	16,1
36	0,0457	49,750	2240	0,0
37	3,5135	52,043	172344	82,8
38	4,4532	52,893	218436	65,0
39	0,0340	56,148	1667	0,0
40	0,0301	58,681	1477	0,0
41	0,0368	60,082	1805	0,0
42	0,0228	62,218	1117	0,0
43	0,0740	63,331	3629	65,1
Totales	100,0001		4905153	

E1-2b1 CS**Figura 11.1.3.** Cromatograma E1-2b1 CS**Tabla 11.1.3.** Report E1-2b1 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura ½ (seg)
1	8,0399	0,652	286030	2,5
2	7,5791	0,690	269637	0,0
3	7,7640	0,718	276214	0,0
4	25,4846	0,799	906645	10,6
5	0,0295	8,992	1048	17,3
6	0,0633	24,143	2251	10,0
7	0,0665	29,806	2368	12,2

8	3,2735	31,275	116460	22,8
9	0,0625	35,059	2222	13,2
10	30,4375	37,611	1082853	0,0
11	7,0136	37,874	294519	19,1
12	1,4379	38,104	51157	9,0
13	0,1048	38,221	3730	0,0
14	0,9091	38,794	32343	0,0
15	0,4236	39,052	15069	0,0
16	0,2284	39,071	8125	19,7
17	0,0967	39,380	3439	8,8
18	0,0433	39,537	1540	12,0
19	0,0353	40,001	1254	0,0
20	0,0419	40,297	1492	0,0
21	0,1400	40,791	4982	24,9
22	0,0825	41,268	2935	11,7
23	0,1760	41,577	6261	9,8
24	0,1695	42,354	6030	7,8
25	0,0349	44,895	1240	9,5
26	0,0448	45,078	1594	10,2
27	0,0366	45,324	1302	12,6

28	0,0792	45,503	2818	12,0
29	0,2751	46,866	9787	15,7
30	0,4186	47,294	14891	11,3
31	4,8562	51,988	172764	50,1
32	0,0287	58,398	1021	18,3
33	0,0288	58,667	1025	0,0
34	0,0879	59,863	3128	13,4
35	0,0836	61,421	2975	0,0
36	0,0944	62,014	3357	0,0
37	0,1226	63,153	4362	48,2
38	0,0382	64,290	1359	17,6
39	0,0674	68,111	2399	0,0
Totales	100,0000		3557626	

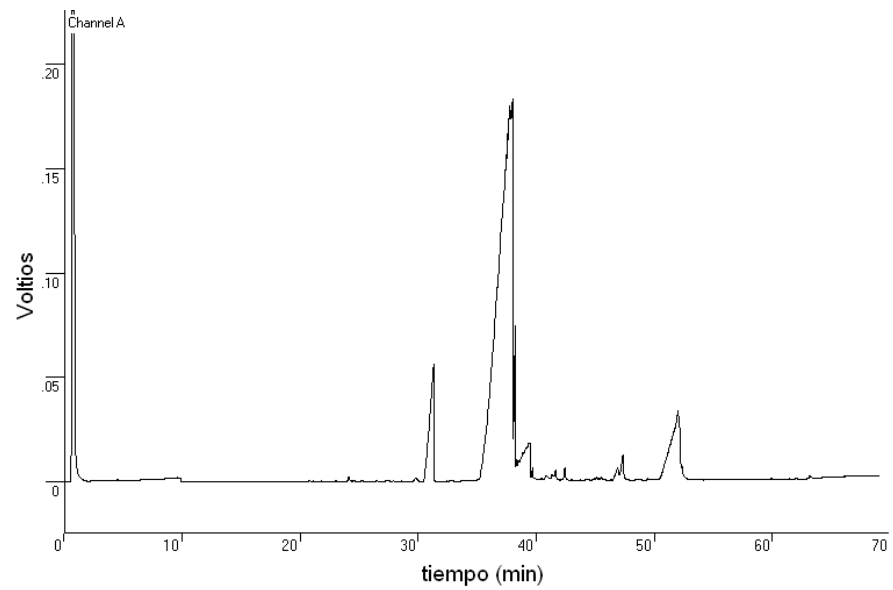
E1-2b2 CS

Figura 11.1.4. Cromatograma E1-2b2 CS

Tabla 11.1.4. Report E1-2b2 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura ½ (seg)
1	9,3245	0,673	347708	2,7
2	4,2346	0,694	157907	0,0
3	4,2345	0,714	157905	0,0
4	4,2698	0,742	159220	0,0
5	1,9054	0,754	71053	0,0
6	2,3290	0,757	86849	0,0
7	4,1991	0,774	156582	0,0
8	4,2343	0,794	157896	0,0

9	9,5592	0,815	356460	3,6
10	0,0298	9,728	1110	12,9
11	0,0636	24,123	2371	8,9
12	0,0745	29,796	2777	13,0
13	3,5616	31,304	132810	22,8
14	0,0297	32,796	1107	10,6
15	28,8338	37,623	1075201	0,0
16	6,7763	37,783	252686	0,0
17	1,1354	37,900	42339	0,0
18	4,1868	37,996	156125	10,8
19	1,5380	38,210	57351	9,2
20	0,1108	38,306	4133	12,9
21	0,2667	38,507	9947	0,0
22	0,6505	38,888	24258	0,0
23	1,5708	39,406	58575	37,5
24	0,1310	39,708	4884	7,8
25	0,0466	39,803	1738	10,3
26	0,0298	40,098	1111	0,0
27	0,0574	40,477	2140	0,0
28	0,1525	40,889	5686	25,7
29	0,1040	41,367	3880	13,8
30	0,1786	41,659	6659	9,8
31	0,1949	42,428	7267	8,3
32	0,0278	44,409	1035	0,0

33	0,0361	44,955	1346	28,8
34	0,0384	45,130	1432	0,0
35	0,0629	45,545	2344	22,4
36	0,3020	46,194	11260	19,2
37	0,4537	47,348	16919	11,5
38	0,0276	49,457	1028	13,8
39	4,7738	52,006	178012	53,3
40	0,2190	52,341	8167	13,9
41	0,0453	63,187	1688	9,5
Totales	100,0001		3728966	

E1-3a1 CS

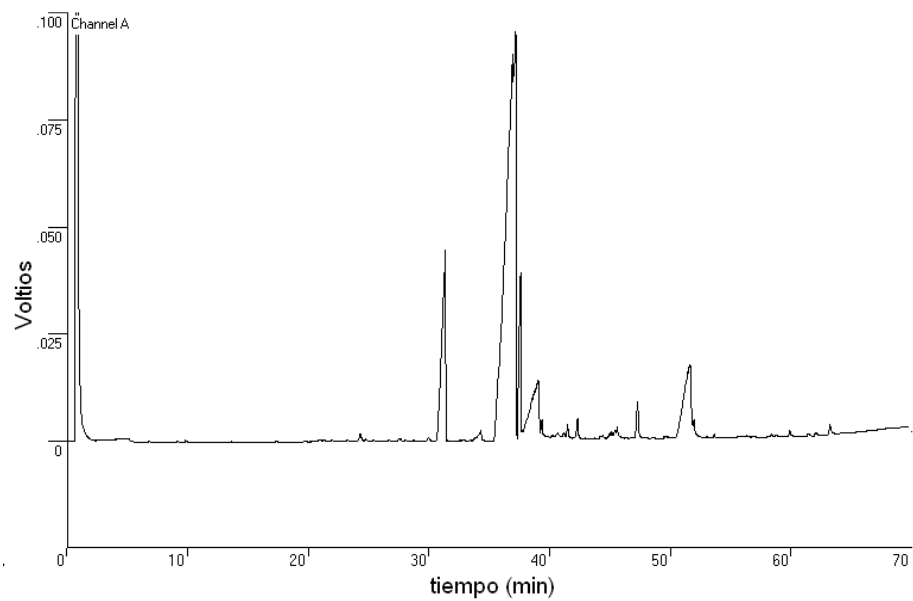


Figura 11.1.5. Cromatograma E1-3a1 CS

Tabla 11.1.5. Report E1-3a1 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	49,5399	0,810	866755	5,9
2	0,1068	24,310	1868	9,8
3	0,0708	29,962	1239	11,2
4	5,4020	31,361	94513	20,2
5	0,3430	34,306	6001	19,3
6	23,8533	36,960	417339	81,1
7	6,9721	37,186	121984	17,1
8	2,5572	37,590	44741	11,8
9	3,8580	39,024	67500	49,3
10	0,2444	39,361	4276	8,7
11	0,1200	39,500	2100	12,1
12	0,0610	39,901	1067	0,0
13	0,1184	40,256	2071	0,0
14	0,2264	40,681	3962	0,0
15	0,1189	41,180	2080	0,0
16	0,2172	41,495	3800	8,9
17	0,3148	42,308	5508	7,9

18	0,0609	44,411	1066	0,0
19	0,0826	44,985	1445	14,5
20	0,0865	45,167	1514	0,0
21	0,1075	45,422	1881	0,0
22	0,1992	45,599	3485	17,3
23	0,5150	47,313	9010	9,1
24	4,2045	51,658	73563	41,2
25	0,3497	51,971	6119	13,4
26	0,0973	59,912	1702	9,0
27	0,1727	63,268	3021	9,6
Totales	100,0001		1749610	

E1-3a2 CS

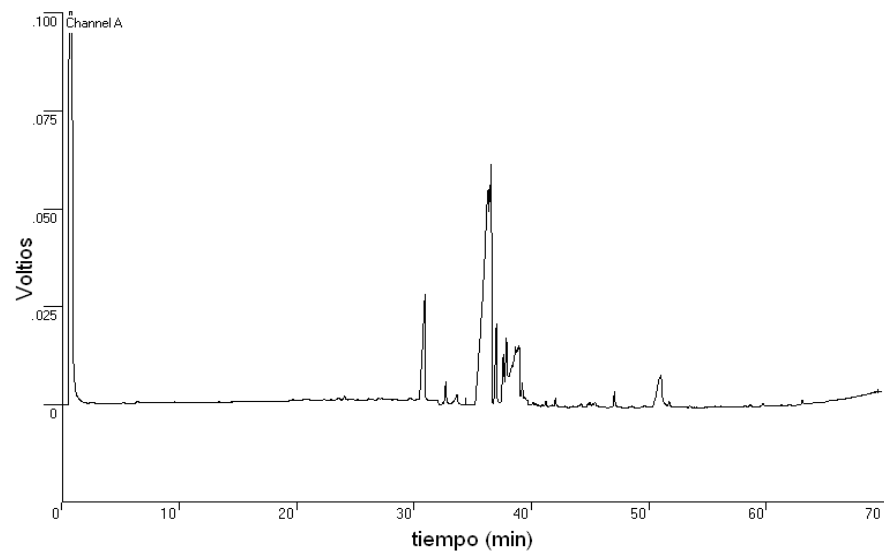


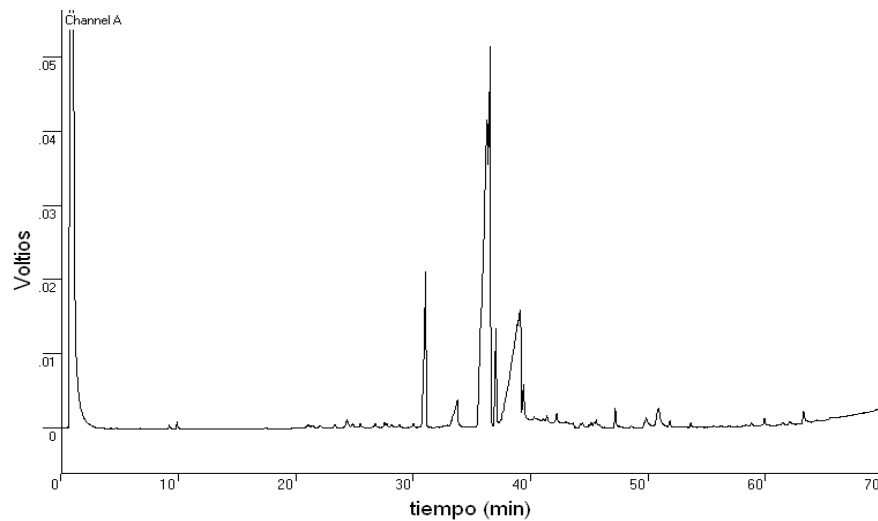
Figura 11.1.6. Cromatograma E1-3a2 CS

Tabla 11.1.6. Report E1-3a2 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	11,6914	0,638	258815	2,6
2	6,4158	0,656	142029	0,0
3	15,8250	0,669	350322	0,0
4	11,8115	0,746	261474	0,0
5	7,1286	0,766	157807	0,0
6	8,7324	0,786	193312	0,0
7	14,7555	0,805	326647	2,3
8	0,0652	20,093	1444	40,7
9	0,0619	23,617	1371	25,9
10	0,0770	24,071	1704	11,4
11	1,9006	30,917	42074	15,2
12	0,2597	32,711	5749	7,7
13	0,2767	33,697	6125	17,8
14	8,4151	36,299	186267	53,9
15	3,9019	36,575	86377	19,1
16	0,8915	37,024	19736	8,8
17	0,6011	37,631	13307	10,1

18	0,9677	37,886	21423	11,1
19	1,9945	38,644	44152	64,8
20	1,0438	38,947	23108	20,2
21	0,2399	39,226	5179	9,4
22	0,1511	39,374	3346	0,0
23	0,0697	39,874	1542	0,0
24	0,0892	40,142	1975	0,0
25	0,1131	40,424	2503	0,0
26	0,0701	40,936	1552	0,0
27	0,1122	41,238	2483	11,6
28	0,0500	41,787	1108	0,0
29	0,1650	42,072	3653	9,0
30	0,0563	42,875	1246	0,0
31	0,0465	44,059	1030	0,0
32	0,0831	44,234	1839	33,4
33	0,0675	44,803	1495	16,0
34	0,0751	44,987	1663	0,0
35	0,0582	45,229	1288	0,0
36	0,1378	45,408	3050	21,7
37	0,2670	47,095	5910	8,1

38	1,1786	51,031	26092	28,6
39	0,1106	51,743	2447	11,8
40	0,0481	63,086	1065	19,8
Totales	100,0000		2213729	

E1-3b1 CS**Figura 11.1.7.** Cromatograma E1-3b1 CS**Tabla 11.1.7.** Report E1-3b1 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	17,4269	0,802	273277	3,0

2	13,5918	0,811	213138	0,0
3	12,0813	0,838	189451	0,0
4	34,2615	0,853	537267	4,7
5	0,1041	24,347	1632	14,8
6	1,6173	31,057	25362	11,6
7	0,5372	33,752	8424	22,1
8	7,3670	36,284	115524	42,3
9	4,0734	36,558	63876	16,9
10	0,7136	37,059	11190	7,8
11	5,3499	39,102	83894	52,5
12	0,3487	39,404	5468	9,6
13	0,1663	39,509	2608	13,4
14	0,0887	40,036	1391	0,0
15	0,0948	40,310	1486	0,0
16	0,1320	40,568	2070	0,0
17	0,0891	41,083	1397	0,0
18	0,1269	41,398	1990	22,7
19	0,1443	42,229	2263	10,0
20	0,0771	43,042	1209	0,0
21	0,0644	44,280	1010	26,9

22	0,1009	44,445	1583	0,0
23	0,0649	45,176	1018	0,0
24	0,1047	45,600	1642	0,0
25	0,0731	45,849	1146	0,0
26	0,1793	47,249	2811	0,0
27	0,2251	49,868	3529	32,6
28	0,4946	50,916	7756	26,8
29	0,0798	51,866	1251	20,1
30	0,0837	59,932	1313	11,6
31	0,1378	63,284	2162	10,4
Totales	100,0002		1568138	

E1-3b2 CS

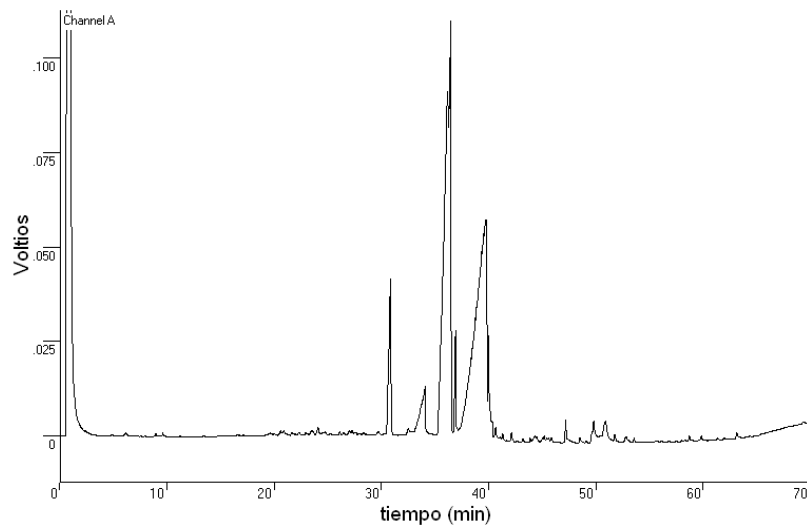


Figura 11.1.8. Cromatograma E1-3b2 CS

Tabla 11.1.8. Report E1-3b2 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	7,1121	0,637	251264	3,1
2	2,2315	0,646	78952	0,0
3	2,2687	0,656	80267	0,0
4	1,8968	0,668	67107	0,0
5	3,0872	0,676	109224	0,0
6	9,0463	0,683	320054	0,0
7	11,7928	0,766	417224	0,0
8	2,0455	0,797	72368	0,0
9	2,6035	0,807	92110	0,0
10	1,8595	0,812	65787	0,0
11	24,2048	0,847	856357	8,3
12	0,0416	6,135	1472	15,5
13	0,0462	19,628	1633	23,0
14	0,0425	20,587	1504	10,2
15	0,0806	20,922	2850	25,7
16	0,0344	21,637	1216	19,2
17	0,0418	22,319	1479	15,2

18	0,0340	22,947	1202	19,6
19	0,0346	23,478	1223	14,1
20	0,0407	23,609	1440	21,7
21	0,0941	24,091	3331	13,7
22	0,0318	24,765	1124	14,4
23	0,0295	26,119	1045	9,9
24	0,0425	27,017	1503	12,6
25	0,0384	27,263	1360	18,7
26	0,0424	29,740	1501	15,0
27	1,4397	30,836	50937	11,5
28	0,0638	32,529	2256	0,0
29	0,0396	32,720	1401	0,0
30	1,2125	34,075	42899	31,8
31	7,9153	36,181	280041	47,8
32	3,9508	36,449	139778	16,9
33	0,6630	36,923	23456	7,7
34	11,6008	39,764	410434	55,1
35	0,7907	40,010	27973	9,6
36	0,0812	40,382	2874	0,0
37	0,2214	40,670	7832	23,9

38	0,0963	41,053	3405	0,0
39	0,1215	41,330	4300	27,3
40	0,0433	41,690	1533	0,0
41	0,0324	41,903	1148	0,0
42	0,1458	42,152	5158	11,3
43	0,0628	42,676	2222	0,0
44	0,0899	43,196	3182	0,0
45	0,0333	43,554	1178	0,0
46	0,0502	43,889	1776	10,8
47	0,1184	44,314	4188	0,0
48	0,0921	44,489	3260	0,0
49	0,0603	45,030	2134	0,0
50	0,0648	45,203	2293	0,0
51	0,0502	45,436	1775	0,0
52	0,0576	45,606	2037	0,0
53	0,0789	45,866	2791	0,0
54	0,0610	46,353	2158	0,0
55	0,1973	47,219	6979	7,9
56	0,0745	47,513	2636	8,6
57	0,0784	48,543	2772	22,8

58	0,3735	49,810	13213	24,5
59	0,0983	50,466	3479	0,0
60	0,4950	50,903	17512	28,9
61	0,1145	51,781	4050	22,4
62	0,0776	52,858	2745	29,6
63	0,0291	53,039	1028	0,0
64	0,0374	53,568	1324	0,0
65	0,0464	58,734	1643	0,0
66	0,0464	59,835	1642	0,0
67	0,0456	63,170	1612	0,0
68	0,0958	67,988	3390	0,0
69	0,0759	69,013	2686	0,0
70	0,0533	69,385	1887	0,0
Totales	100,0004		3537974	

La *conversión* alcanzada en la reacción para este primer ensayo se resume en la siguiente tabla, calculada de forma aproximada para dos muestras representativas:

Tabla 11.1.9. Conversión de la reacción a las 24 h.

Muestra	R M:A	Aceite (ml)	ρ_A (g/ml)	m_A (g)	V_B (ml)	ρ_B (g/ml)	m_B (g)	X_V (%)	X_m (%)
E1-2a2 CS	4:1	15	0,90793	13,619	10,5	0,8640	9,072	70,5	66,6
E1-2b2 CS	6:1	15	0,90793	13,619	12,5	0,8680	10,85	83,3	79,67

Estos mismos cálculos los apliqué para diferentes tiempos de reacción: 4, 12, 16 y 24 horas, aplicando en cada uno de ellos las etapas de: preparación de la reacción, decantación de los productos y análisis de las muestras. En la siguiente gráfica se representan los resultados obtenidos:

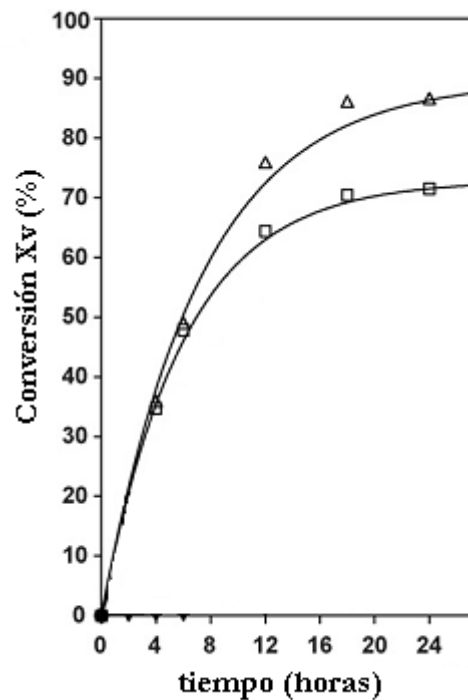


Figura 11.1.9. Efecto de la relación molar metanol:aceite en la producción de FAME ($\Delta = 6:1$; $\square = 4:1$).

Para el caso del tert-butanol como solvente, la relación óptima es de 6:1, y junto a este importante parámetro, otros que pueden afectar a la producción de biodiésel son: tratamiento de la enzima, contenido en agua y el contenido en ácidos grasos libres. A través de la optimización de estos factores, se podría ver aumentada la conversión y contenido en FAMEs.

El uso de *solventes* en el medio de reacción, como el tert-butanol, tiene efectos positivos en la velocidad de reacción. Este efecto puede ser debido a que el tert-butanol, un alcohol que por ser terciario no es sustrato para la enzima, permite disolver una cantidad mayor de metanol y además mantiene disuelto el glicerol producido, favoreciendo así el desplazamiento del equilibrio hacia los productos y evitando el recubrimiento del biocatalizador por el glicerol.

Además de lo dicho, otra de las principales ventajas del uso de *lipasas* como catalizador es que son capaces de esterificar ácidos grasos, es decir, la etapa previa de esterificación ácida usada cuando las materias primas presentan niveles elevados de FFA, no es necesaria, acelerando el proceso productivo. Estas lipasas permiten el uso de materias primas con alto grado de acidez, como son los aceites usados para frituras. Si bien las lipasas esterifican los FFA, la estabilidad de éstas se puede ver afectada por las impurezas de la materia prima, y también que su velocidad de reacción depende de la naturaleza de los ácidos grasos que componen los triglicéridos.

11.2. Ensayo II

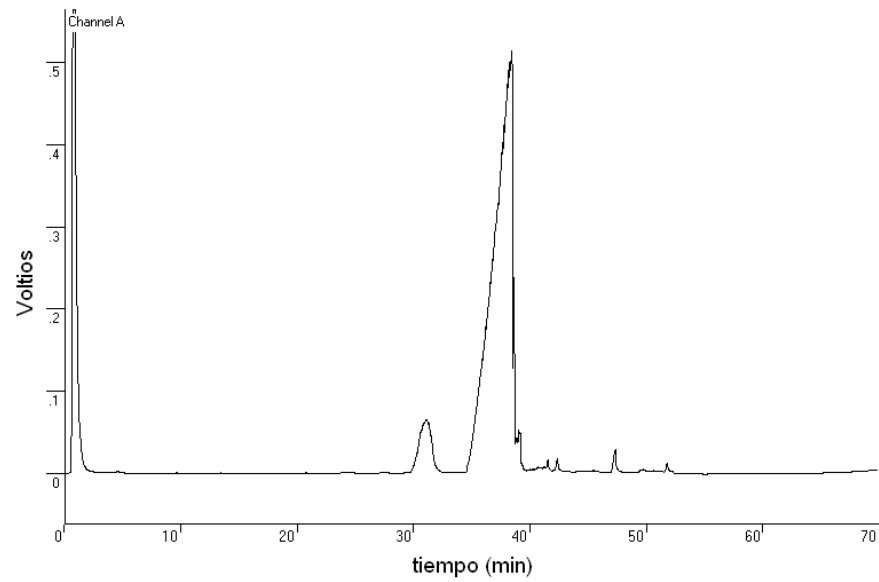
E2-1a CS

Figura 11.2.1. Cromatograma E2-1a CS

Tabla 11.2.1. Report E2-1a CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	0,4629	0,638	40694	3,6
2	5,3803	0,732	472994	4,0
3	3,9576	0,822	347888	0,0
4	13,9246	0,843	1224025	10,8
5	0,0377	4,592	3316	11,3

6	0,0127	13,417	1114	8,3
7	0,0120	20,709	1051	27,9
8	0,0844	24,207	7418	50,1
9	0,0272	27,428	2387	0,0
10	0,0137	27,583	1204	0,0
11	5,5942	31,107	491747	73,0
12	68,2374	38,428	5998325	103,4
13	0,0670	38,876	5891	0,0
14	0,4719	39,103	41482	0,0
15	0,0189	39,997	1661	0,0
16	0,0289	40,251	2539	0,0
17	0,1166	40,719	10248	0,0
18	0,0479	40,881	4214	0,0
19	0,0728	41,242	6402	0,0
20	0,1826	41,537	16048	0,0
21	0,2390	42,351	21006	0,0
22	0,0308	44,305	2707	0,0
23	0,0264	44,725	2320	0,0
24	0,0593	45,474	5217	0,0
25	0,4782	47,313	42003	0,0

26	0,1309	49,740	11505	0,0
27	0,0551	50,608	4840	0,0
28	0,0292	50,999	2566	0,0
29	0,1635	51,794	14375	0,0
30	0,0184	52,794	1621	0,0
31	0,0180	58,647	1585	0,0
Totales	100,0001		8790373	

E2-1b CS

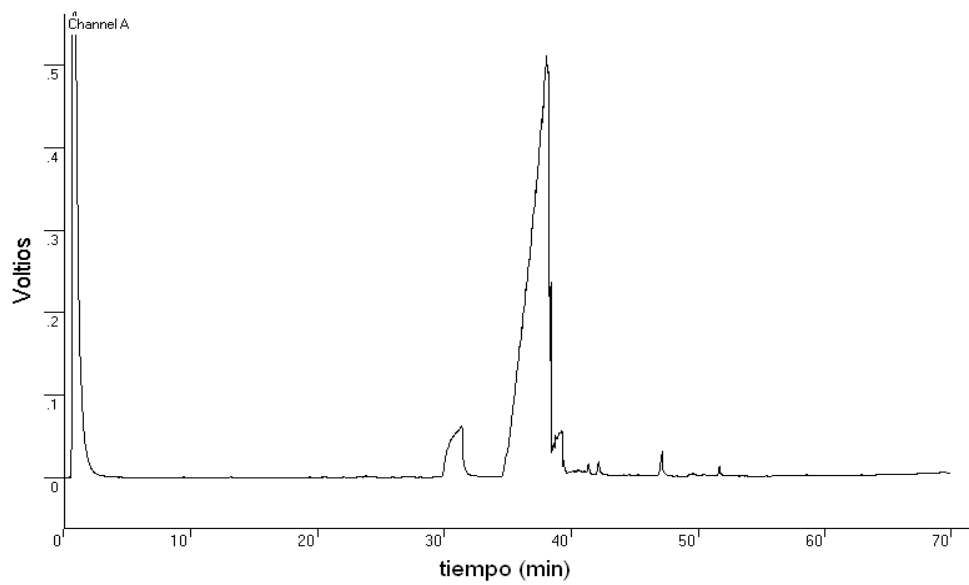


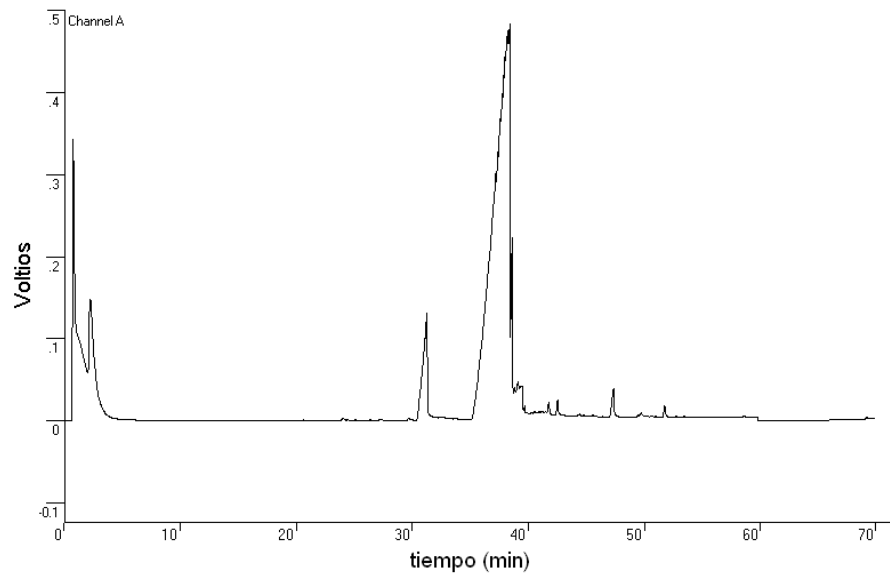
Figura 11.2.2. Cromatograma E2-1b CS.

Tabla 11.2.2. Report E2-1b CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	0,2939	0,645	26092	4,4
2	8,0823	0,802	717544	11,8
3	0,8003	0,807	71049	11,8
4	19,2546	0,816	1709419	14,3
5	0,0143	6,177	1272	16,3
6	0,0114	8,771	1015	12,8
7	0,0191	9,425	1694	11,2
8	0,0191	13,153	1693	11,2
9	0,0176	19,397	1560	23,7
10	0,0229	20,617	2030	36,6
11	0,0175	22,066	1556	24,8
12	0,0127	23,232	1126	13,7
13	0,0139	23,362	1238	21,0
14	0,0635	23,830	5636	35,1
15	0,0152	24,521	1353	26,1
16	0,0120	25,888	1064	16,1
17	0,0153	26,977	1357	0,0

18	0,0155	27,390	1374	0,0
19	1,4477	30,565	128529	59,4
20	1,6583	31,032	147222	0,0
21	2,0358	31,366	180739	36,5
22	61,5767	38,061	5466765	97,6
23	0,0419	38,608	3717	0,0
24	0,0349	38,819	3095	0,0
25	1,8068	39,206	160406	31,6
26	0,0893	39,877	7932	0,0
27	0,1510	40,125	13402	0,0
28	0,1536	40,523	13640	0,0
29	0,1092	40,761	9691	0,0
30	0,1111	41,059	9861	0,0
31	0,2551	41,354	22651	11,1
32	0,3528	42,172	31325	10,6
33	0,0548	42,731	4861	0,0
34	0,0318	43,181	2819	0,0
35	0,0984	44,134	8737	0,0
36	0,0659	44,567	5850	34,4
37	0,0137	45,141	1218	0,0

38	0,0324	45,305	2876	0,0
39	0,0361	45,557	3204	0,0
40	0,0151	46,176	1342	0,0
41	0,5043	47,162	52763	13,0
42	0,1172	49,613	10406	27,2
43	0,0619	50,477	5498	0,0
44	0,0331	50,879	2938	0,0
45	0,1792	51,672	15913	9,5
46	0,0347	52,681	3085	41,9
47	0,0151	53,408	1336	19,5
48	0,0117	55,930	1043	0,0
49	0,0301	58,548	2674	37,9
50	0,0492	69,156	4372	0,0
Totales	100,0000		8877982	

E2-1c CS**Figura 11.2.3.** Cromatograma E2-1c CS**Tabla 11.2.3.** Report E2-1c CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	12,6649	0,791	925187	10,3
2	7,5935	2,236	554714	29,2
3	0,0232	20,611	1693	17,9
4	0,0144	20,946	1053	18,9
5	0,0163	22,906	1190	11,2
6	0,0758	24,049	5538	12,3
7	0,0274	24,457	2001	16,5

8	0,0201	25,122	1470	10,5
9	0,0233	26,378	1702	11,2
10	0,0196	27,202	1434	10,2
11	0,0222	27,388	1624	15,4
12	0,0164	27,785	1199	11,3
13	0,0794	29,710	5797	17,7
14	5,3214	31,253	388739	26,5
15	0,0223	32,441	1632	0,0
16	0,0292	32,733	2136	0,0
17	23,1012	37,229	1687577	0,0
18	3,4727	37,366	253682	0,0
19	28,8682	38,220	2181915	0,0
20	6,7656	38,394	494239	13,7
21	2,3615	38,586	172513	8,1
22	0,5710	38,804	41712	0,0
23	1,0292	39,107	75181	0,0
24	1,0014	39,399	73154	19,6
25	0,2130	39,688	15559	0,0
26	0,1565	39,839	11434	0,0
27	0,2446	40,268	17872	0,0

28	0,1934	40,554	14129	0,0
29	0,1037	40,736	7574	0,0
30	0,1952	40,965	14257	0,0
31	0,2134	41,195	15590	0,0
32	0,1625	41,483	11871	0,0
33	0,4553	41,772	33257	12,0
34	0,5580	42,533	40763	11,2
35	0,1622	43,060	11851	0,0
36	0,0950	43,489	6937	0,0
37	0,0770	43,745	5625	0,0
38	0,1167	44,292	8529	0,0
39	0,1306	44,434	9538	0,0
40	0,1177	44,812	8600	0,0
41	0,0488	45,114	3566	0,0
42	0,0504	45,373	3678	0,0
43	0,0993	45,552	7251	0,0
44	0,1203	45,774	8791	0,0
45	0,1446	46,385	10562	0,0
46	0,7420	47,341	54206	12,0
47	0,0837	47,713	6114	17,5

48	0,0969	48,378	7079	0,0
49	0,0470	49,056	3430	0,0
50	0,0527	49,452	3848	0,0
51	0,0327	49,563	2391	0,0
52	0,2184	49,728	15952	57,9
53	0,0271	50,348	1979	0,0
54	0,0847	50,616	6184	0,0
55	0,0854	50,984	6240	0,0
56	0,2990	51,758	21840	10,5
57	0,0960	52,748	7016	0,0
58	0,0426	53,469	3113	0,0
59	0,0368	53,839	2687	0,0
60	0,0170	54,567	1242	0,0
61	0,0340	55,427	2481	0,0
62	0,0369	55,972	2694	0,0
63	0,0266	56,709	1946	0,0
64	0,0143	57,375	1043	0,0
65	0,0430	58,601	3144	0,0
66	0,0160	58,900	1170	0,0
67	0,0215	67,615	1568	0,0

68	0,0472	69,190	3450	19,5
Totales	99,9999		7305133	

Para este ensayo con CaO se lograron incluso mejores conversiones que con la lipasa, resumido en la siguiente tabla para dos muestras:

Tabla 11.2.4. Conversión de la reacción para CaO.

Muestra	R M:A	Aceite (ml)	ρ_A (g/ml)	m_A (g)	V_B (ml)	ρ_B (g/ml)	m_B (g)	X_V (%)	X_m (%)
E2-1a CS	12:1	100	0,90793	90,793	85	0,8766	74,511	85	82,06
E2-1c CS	12:1	100	0,90793	90,793	83	0,8712	72,309	83	79,64

Es importante y relevante decir que la absorción de humedad o CO₂ por parte del catalizador, supone la desactivación del mismo, como se indica en la siguiente tabla extraída de la referencia bibliográfica n° 11:

Tabla 11.2.5. Propiedades de los compuestos cálcicos usados como catalizadores alternativos (11).

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Fuerza (H ₋)	Cantidad (mmol/g)
CaO	13	15,0 < H ₋ < 18,4	0,12
Ca(OH) ₂	16	9,3 < H ₋ < 15,0	0,10
CaO-Aire	13	9,3 < H ₋ < 15,0	0,03

Una de las principales ventajas de usar óxido cálcico como catalizador es que se puede recuperar gran parte del mismo, la cual queda recogida en la capa superior, junto al biodiésel y puede separarse por una filtración.

Quizás el catalizador se desactive con el uso, pero se recupera una parte que puede ser reutilizada para reacciones posteriores.

Este catalizador se quedaba en el fondo de los frascos que utilicé para almacenar el biodiésel sintetizado, visible por su color marrón.

11.3. Ensayo III

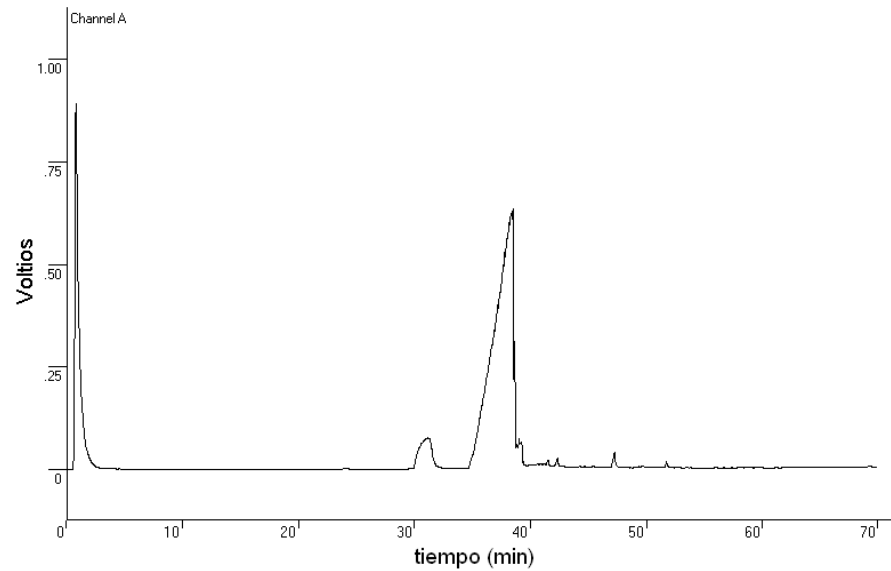
E2-2a CS

Figura 11.3.1. Cromatograma E2-2a CS

Tabla 11.3.1. Report E2-2a CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura ½ (seg)
1	19,7516	0,822	2100000	16,5
2	0,0209	4,546	2224	9,4
3	0,0187	9,582	1988	10,1
4	0,0205	13,317	2176	10,4
5	0,0113	20,638	1199	19,1
6	0,0356	24,073	3781	44,4

7	0,0350	24,187	3723	47,4
8	0,0108	24,880	1148	44,4
9	0,0213	27,461	2261	0,0
10	5,8329	31,151	620157	80,7
11	68,2901	38,360	7260645	108,8
12	0,0344	38,866	3661	0,0
13	0,8194	39,049	87115	0,0
14	0,8300	39,179	88245	10,5
15	0,1647	39,958	17510	0,0
16	0,1347	40,255	14324	0,0
17	0,2775	40,657	29503	0,0
18	0,1714	40,919	18226	0,0
19	0,1571	41,206	16669	0,0
20	0,3517	41,499	37397	17,3
21	0,5146	42,308	54714	14,1
22	0,1220	42,864	12972	0,0
23	0,1285	43,315	13664	0,0
24	0,1671	44,250	17769	0,0
25	0,1366	44,681	14525	0,0
26	0,2083	45,422	22151	0,0

27	0,0790	46,258	8404	0,0
28	0,7686	47,256	81715	0,0
29	0,0628	49,423	6678	0,0
30	0,1614	49,670	17162	0,0
31	0,0749	50,559	7958	0,0
32	0,0608	50,934	6463	0,0
33	0,2340	51,724	24876	11,7
34	0,0534	52,722	5675	0,0
35	0,0291	53,453	3097	0,0
36	0,0304	53,811	3227	0,0
37	0,0096	54,767	1026	0,0
38	0,0175	55,422	1866	0,0
39	0,0252	55,962	2677	0,0
40	0,0179	56,695	1906	0,0
41	0,0106	57,364	1132	0,0
42	0,0101	58,102	1077	0,0
43	0,0504	58,588	5358	0,0
44	0,0120	59,609	1281	0,0
45	0,0097	62,939	1033	0,0
46	0,0158	69,186	1682	0,0

Totales

99,9999

10632070

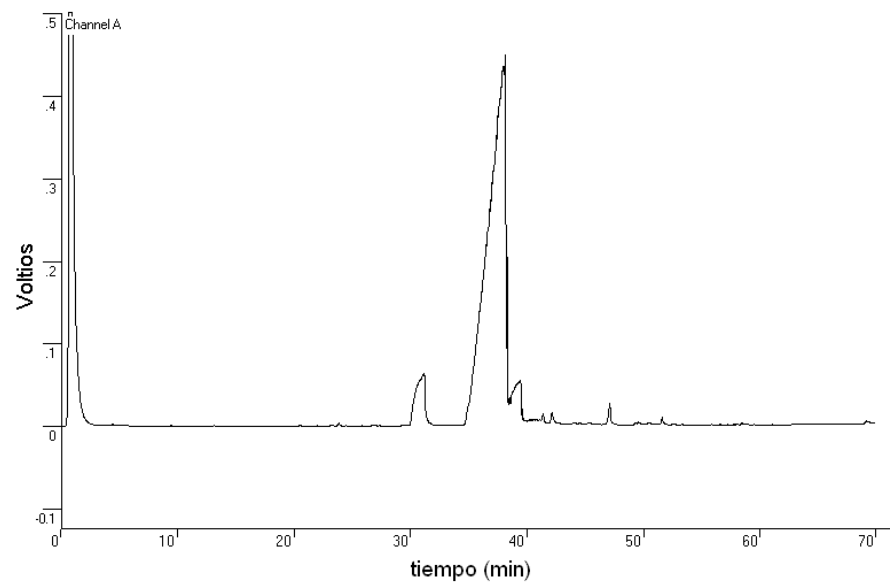
E2-2b CS

Figura 11.3.2. Cromatograma E2-2b CS

Tabla 11.3.2. Report E2-2b CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura ½ (seg)
1	0,0658	0,535	5540	5,3
2	0,3509	0,608	29552	3,9
3	7,5899	0,745	639239	9,5

4	2,3597	0,760	198738	0,0
5	1,8751	0,776	157927	0,0
6	1,7657	0,804	148715	0,0
7	1,2501	0,815	105287	0,0
8	2,1408	0,844	180301	0,0
9	16,2440	0,851	1368102	11,7
10	0,0204	4,418	1718	7,9
11	0,0144	5,699	1215	21,5
12	0,0211	9,417	1774	9,4
13	0,0185	13,141	1559	10,7
14	0,0164	19,307	1382	20,8
15	0,0252	20,520	2119	27,4
16	0,0128	22,007	1080	17,8
17	0,0270	23,317	2277	23,4
18	0,0562	23,831	4729	9,8
19	0,0178	24,473	1498	35,3
20	0,0169	26,732	1422	15,8
21	0,0141	26,958	1192	0,0
22	0,0172	27,348	1445	42,2
23	0,0359	29,722	3027	62,9

24	4,4530	31,177	375040	56,1
25	46,3618	37,942	3904684	0,0
26	2,8449	37,990	239603	0,0
27	4,0134	38,110	338020	9,4
28	1,6890	38,283	142250	7,2
29	0,3787	38,500	31891	0,0
30	0,5367	38,739	45200	0,0
31	1,7892	39,268	150687	0,0
32	0,6245	39,409	52594	11,6
33	0,1450	39,563	12221	6,0
34	0,0976	39,668	8220	0,0
35	0,0853	39,917	7188	0,0
36	0,0992	40,181	8353	0,0
37	0,0865	40,339	7288	0,0
38	0,1274	40,583	10727	0,0
39	0,1364	40,792	11490	0,0
40	0,1141	41,118	9611	0,0
41	0,2678	41,383	22551	13,8
42	0,3714	42,172	31279	12,9
43	0,0849	42,746	7152	0,0

44	0,0552	43,197	4652	0,0
45	0,0749	44,003	6305	0,0
46	0,0734	44,130	6182	0,0
47	0,0696	44,560	5863	0,0
48	0,0492	45,098	4143	0,0
49	0,1264	45,296	10643	51,8
50	0,0340	46,151	2865	0,0
51	0,5682	47,124	47857	12,1
52	0,0344	49,279	2900	0,0
53	0,1255	49,549	10574	0,0
54	0,0887	50,460	7469	0,0
55	0,0439	50,782	3698	0,0
56	0,1669	51,604	14058	11,3
57	0,0406	52,613	3416	0,0
58	0,0163	53,333	1370	0,0
59	0,0129	53,708	1087	0,0
60	0,0120	55,849	1012	0,0
61	0,0570	58,479	4798	41,2
62	0,0167	65,989	1406	18,3
63	0,0715	69,133	6022	33,4

Totales	100,0000	8422197
---------	----------	---------

Las conversiones alcanzadas en cada una de las muestras son las siguientes:

Tabla 11.3.3. Conversión de la reacción para $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Muestra	R M:A	Aceite (ml)	ρ_A (g/ml)	m_A (g)	V_B (ml)	ρ_B (g/ml)	m_B (g)	X_V (%)	X_m (%)
E2-2a CS	12:1	100	0,90793	90,793	82	0,8752	71,766	82	79,04
E2-2b CS	12:1	100	0,90793	90,793	80	0,8752	70,016	80	77,1

Para el caso del hidróxido de calcio, la conversión media alcanzada fue del 81 % (en volumen), con las mismas ventajas que el óxido de calcio: reciclado del catalizador y buena conversión.

11.4. Ensayo con metóxido sódico

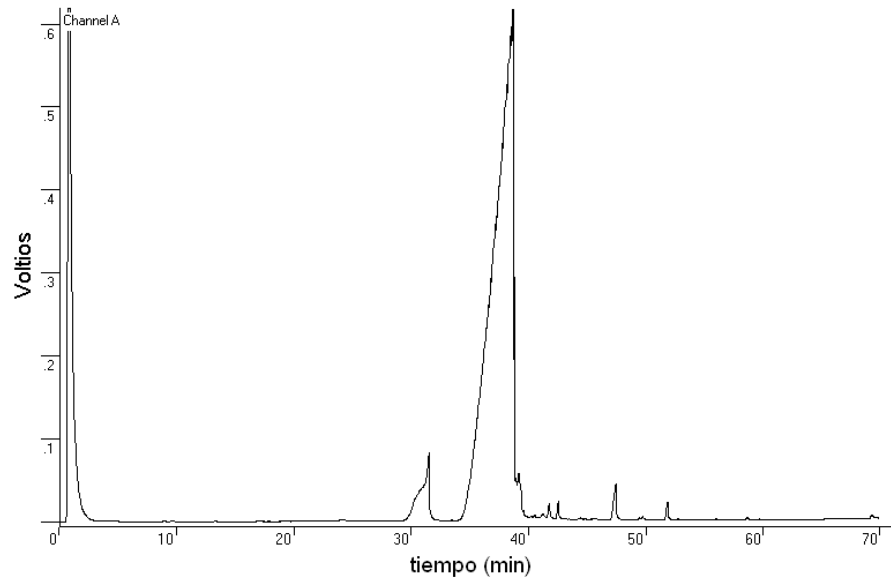
✓ Muestra EP-3

Figura 11.4.1. Cromatograma EP-3 CS

Tabla 11.4.1. Report EP-3 CS

Pico N°	Resultado ()	Tiempo de Retención (min)	Área	Anchura $\frac{1}{2}$ (seg)
1	5,3364	0,807	545903	5,2
2	0,7083	0,813	72461	5,2
3	0,8629	0,822	88277	5,2
4	14,0961	0,833	1441989	10,1
5	0,0098	4,533	1001	8,8

6	0,0454	24,085	4646	48,7
7	0,0268	24,339	2739	21,5
8	0,0186	27,400	1902	56,2
9	4,0208	31,482	411321	41,9
10	72,8028	38,618	7447523	106,9
11	0,3578	39,170	36598	0,0
12	0,0183	39,554	1870	0,0
13	0,0107	40,217	1091	0,0
14	0,0248	40,546	2532	0,0
15	0,0782	41,241	7998	0,0
16	0,1762	41,760	18022	0,0
17	0,1959	42,526	20037	0,0
18	0,0279	44,417	2857	0,0
19	0,0200	44,829	2050	0,0
20	0,0257	45,547	2634	0,0
21	0,6310	47,398	64551	0,0
22	0,0336	49,474	3440	0,0
23	0,0593	49,745	6070	0,0
24	0,0120	51,011	1229	0,0
25	0,2365	51,828	24198	0,0

26	0,0142	52,771	1452	0,0
27	0,0129	56,018	1320	0,0
28	0,0450	58,657	4603	0,0
29	0,0146	59,694	1490	0,0
30	0,0122	66,129	1243	0,0
31	0,0652	69,262	6671	0,0
Totales	99,9999		10229718	

Para este tercer ensayo, la conversión expresada en volumen alcanzó una cifra esperada, y considerada como estándar en la reacción: 92 %.

Tabla 11.4.2. Conversión de la reacción para MeONa.

Muestra	R M:A	Aceite (ml)	ρ_A (g/ml)	m_A (g)	V_B (ml)	ρ_B (g/ml)	m_B (g)	X_V (%)	X_m (%)
EP-3 CS	6:1	500	0,90793	453,965	460	0,8652	397,992	92	87,6

- Interpretación de los Cromatogramas e Informes

Como se puede apreciar en todos y cada uno de los cromatogramas e informes obtenidos, destacan dos picos fundamentalmente por encima del resto:

- 1) Pico N° 1 perteneciente al *Hexano*, que tiene lugar al inicio del proceso analítico (primeros 45-60segundos).

2) Pico N° 2 perteneciente el *Biodiésel*, que tiene lugar sobre el minuto 36-40.

Para garantizar que ese pico representa al Biodiésel (metil éster) y atendiendo a la composición estándar de los aceites de soja y girasol (ver Apéndice A, Tabla A-2), el ácido graso más predominante en ellos es el **Ácido Linoleico (18:2)**; según esto, analicé en el cromatógrafo de gases una **muestra patrón de metil éster de ácido linoleico o metil linoleato**, con el siguiente resultado:

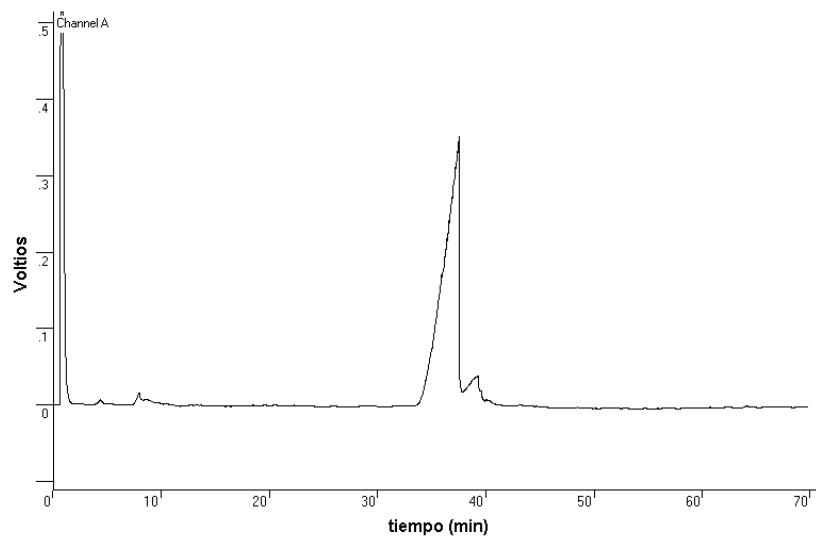


Figura 11.4.2. Cromatograma del patrón de metil linoleato.

En él se observa de nuevo el característico pico N° 2 existente en los demás cromatogramas; de modo que, con toda fidelidad, podemos confirmar que la sustancia presente en todas las muestras analizadas y con una alta concentración, es metil éster de ácido linoleico, en definitiva, biodiésel.

- Resumen final de las muestras

Para terminar adjunto un cuadro resumen con las conversiones medias alcanzadas en los diferentes casos:

Tabla 11.4.3. Cuadro resumen de conversiones.

Catalizador	X_v (%)	X_m (%)
Lipasa Novozym	77	73,13
Óxido de Calcio	84	80,85
Hidróxido de Calcio	81	78
Metóxido Sódico	92	87,6

Conclusiones

Es evidente que el proceso habitual de producción de biodiésel usando hidróxido sódico como catalizador es el proceso que da pie a una mayor obtención de FAME, siendo un proceso sobre el que se sabe y se ha investigado bastante desde hace décadas; pero es factible llevar a cabo la síntesis de biodiésel usando nuevos catalizadores alternativos, como he demostrado en este trabajo fin de carrera.

Lo que he demostrado a nivel de laboratorio como posible alternativa, habría que cambiarlo de escala y pasar a una planta piloto, para estudiar su viabilidad técnica y económica, junto a sus ventajas y desventajas a nivel productivo e industrial.

La principal desventaja que presentan estas nuevas tecnologías es su elevado costo, en comparación con el uso de hidróxido sódico o potásico como catalizadores, que impide que se lleven a cabo a gran escala.

Una vez identificado/s los picos, ha quedado patente que el pico mayoritario es el metil éster (biodiésel) y por lo tanto las conversiones calculadas en cada uno de los casos investigados se pueden tomar como correctas. Hubiera sido de gran ayuda disponer de un espectrómetro de masas o de un HPLC (Cromatógrafo Líquido de Alto Rendimiento), que hubiera aportado una mayor información cuantitativa sobre los compuestos presentes en cada muestra. Considerando una muestra homogénea, se hubiera tenido el dato o porcentaje de cuánto producto (en mi caso metil éster) habría presente en la muestra.

11.5. Densidad del biodiésel

Uno de los parámetros que se recogen en la norma europea EN 14214 sobre el biodiésel (Apéndice B) es la *densidad*. Algunos otros son:

- Contenido en éster
- Viscosidad a 40 °C
- Punto de inflamabilidad
- Contenido en azufre
- Número de cetano
- Contenido en agua
- Contenido en metanol
- Contenido en monoglicéridos
- Contenido en diglicéridos
- Contenido en triglicéridos
- Glicerol libre y glicerol total

- Contenido en fósforo

Uno de los más sencillos de medir es la densidad. Para ello utilicé la técnica de “diferencia de masas”, como ya hice y expliqué para el caso de la densidad del aceite (Capítulo 4).

Las muestras elegidas son representativas de los diversos ensayos realizados con los diferentes catalizadores utilizados, a fin de agilizar el proceso en tiempo y espacio.

La tabla resumen de los resultados obtenidos es la siguiente:

Tabla 11.5.1. Densidad del biodiésel.

Muestra	m vacío (g)	m lleno (g)	Volumen (ml)	Δm (g)	$\rho = \frac{\Delta m}{V}$ (g/ml)
E1-2a2 CS	9,469	13,789	5	4,320	0,8640
E1-2b2 CS	9,284	13,624	5	4,340	0,8680
E2-1a CS	9,243	13,626	5	4,383	0,8766
E2-1c CS	9,455	13,811	5	4,356	0,8712
E2-2a CS	9,244	13,620	5	4,376	0,8752
EP-3 CS	9,454	13,780	5	4,326	0,8652
Densidad media =					0,8700

Como puede observarse viendo en la norma, los valores mínimo y máximo para la densidad a 15 °C (que puede considerarse temperatura ambiente por las condiciones climatológicas actuales) son de 860 y 900 Kg/m³ (0,86 y 0,9 g/ml) respectivamente.

Todas las muestras obtenidas y analizadas se encuentran dentro de los valores permitidos para la densidad según esta norma.

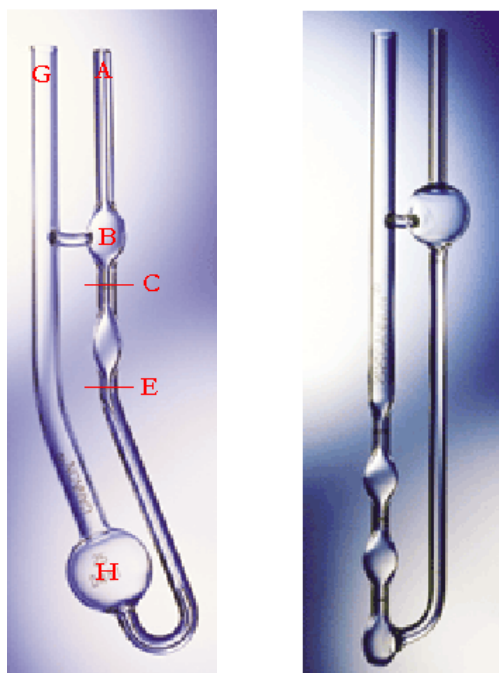
Hay que decir que la densidad es un parámetro que depende de la materia prima y que, por norma general, si la densidad es baja nos indica que hay excesivos restos de alcohol en el biodiésel (reacción poco completa, con baja conversión).

11.6. Viscosidad del biodiésel

La *viscosidad cinemática* en el laboratorio se mide por el viscosímetro Cannon -Fenske que es una especie de tubo en u con cierto número de bulbos y estrangulamientos que le han sido incorporados. Cada tubo está calibrado con rangos específicos, por lo cual existen varias clases de tubos, para diferentes rangos de viscosidad y características de la muestra.

Estos viscosímetros utilizados para la determinación de viscosidad cinemática (para líquidos claros y opacos; Figuras 11.6.1 y 11.6.2 respectivamente) miden el tiempo requerido por una cantidad específica de aceite, a una temperatura dada, para fluir por acción de la gravedad a través de un capilar de dimensiones específicas.

El valor de viscosidad cinemática es el producto del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro ($v = ct$). El valor obtenido es reportado en centistokes acompañado por la temperatura a la cual se realizó la determinación.



Figuras 11.6.1 y 11.6.2. Viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos transparentes y opacos, respectivamente.

En mi caso utilicé el viscosímetro para líquidos transparentes, ya que el color del biodiesel es amarillento, poco opaco.

Instrucciones de uso del viscosímetro para líquidos transparentes Cannon – Fenske.

1. Cerciorarse que el viscosímetro se encuentre limpio.
2. Para cargar la muestra dentro del viscosímetro, llenar el bulbo H hasta la mitad de su capacidad, hacerlo directamente por el tubo G.
3. Colocar el viscosímetro en posición vertical por medio de la pinza para bureta, en el soporte universal. El baño fue fijado a una temperatura de 40 °C para medir la viscosidad según la norma europea EN 14214.
4. Cuando el baño haya alcanzado la temperatura deseada, esperar de 10 a 15 minutos para que la muestra tome la temperatura del baño.

5. Aplicar succión por el tubo A, hasta que el líquido sobrepase ligeramente el aforo C (hasta la mitad o un cuarto del bulbo B).

6. Medir el tiempo que tarda en fluir libremente el líquido desde el aforo C hasta el aforo E.

7. Cada viscosímetro viene con dos constantes, una para temperatura de 40 °C y otra para 100 °C. Calcular la viscosidad cinemática en centistokes (cSt), multiplicando el tiempo (en segundos) por la constante respectiva. En mi caso esos valores eran de:

$$\text{A } 40 \text{ } ^\circ\text{C} \quad C = 0,03963 \frac{\text{mm}^2 / \text{s}}{\text{s}}$$

$$\text{A } 100 \text{ } ^\circ\text{C} \quad C = 0,01400 \frac{\text{mm}^2 / \text{s}}{\text{s}}$$

En la siguiente tabla resumen se recogen los datos obtenidos para la viscosidad en diversas muestras:

Tabla 11.6.1. Viscosidad del biodiésel

Muestra	Tiempo (s)	Viscosidad cinemática (cstoke)
E1-2a2 CS	100,38	3,978
E1-2b2 CS	101,01	4,003
E2-1a CS	105,85	4,195
E2-1c CS	103,96	4,120
E2-2a CS	99,95	3,961

EP-3 CS

102,95

4,080

Viscosidad cinemática media = 4,056 cSt

Como puede comprobarse con la Tabla B-3 del Apéndice B, el biodiésel que he obtenido se encuentra dentro de los límites establecidos para la viscosidad cinemática a 40 °C, con unos valores mínimo y máximo de 3,5 y 5,0 mm²/s, que equivalen a centistokes (cSt).

APÉNDICE A

TABLAS

APÉNDICE A (3)

Este apéndice contiene cuatro tablas organizadas en los siguientes capítulos:

1. Propiedades de ácidos grasos y ésteres de relevancia para el biodiésel.
2. Principales ácidos grasos (% peso) en algunos aceites y grasas usados o probados como alternativas a los combustibles diésel.
3. Propiedades combustibles de varios aceites y grasas.
4. Propiedades físicas combustibles de ésteres de aceites y grasas.

Tabla A-1. Propiedades de Ácidos Grasos y Ésteres de Relevancia para el Biodiésel

Nombre Real (sistemático); acrónimo	M.W.	m.p. (°C)	b.p. ^{a,b} (°C)	Número de Cetano	Viscosidad Cinemática ^c (40°C; mm ² /s = cSt)	HG ^d (kg- cal/mol)
Ácido Caprílico (Octanoico); 8:0	144,213	16,5	239,3			
Metil Éster	158,240		193	33,6 (98,6) ^e	1,16; 0,99 ^k ; 1,37 (25°C) ^k	1313
Etil Éster	172,268	-43,1	208,5			1465
Butil Éster	200,322			39,6 (98,7) ^e		
Ácido Cáprico (Decanoico); 10:0	172,268	31,5	270	47,6 (98,0) ^e		1453,07 (25°C)
Metil Éster	186,295		224	47,2 (98,1) ^e ; 47,9	1,69; 1,40 ^k	1625
Etil Éster	200,322	-20	243-245	51,2 (99,4) ^e	1,99 (25°C)	1780
Propil Éster	214,349			52,9 (98) ^e		

Iso-propil Éster	214,349			46,6 (97,7) ^e		
Butil Éster	228,376			54,6 (98,6) ^e		
Ácido Láurico (Dodecanoico); 12:0	200,322	44	131 ¹			1763,25 (25°C)
Metil Éster	214,349	5	266 ⁷⁶⁶	61,4 (99,1) ^e ; 60,8	2,38; 1,95 ^k ; 2,88 ^k	1940
Etil Éster	228,376	-1,8	163 ²⁵			2098
Ácido Mirístico (Tetradecanoico); 14:0	228,376	58	250,5 ¹⁰⁰			2073,91 (25°C)
Metil Éster	242,403	18,5	295 ⁷⁵¹	66,2 (96,5) ^e ; 73,5	3,23; 2,69 ^k	2254
Etil Éster	256,430	12,3	295	66,9 (99,3) ^e		2406
Butil Miristato	284,484			69,4 (99,0) ^e		
Ácido Palmítico (Hexadecanoico); 16:0	256,430	63	350			2384,76 (25°C)
Metil Éster	270,457	30,5	415-	74,5 (93,6) ^e ; 85,9;	4,32; 3,60 ^k	

			418 ⁷⁴⁷	74,3	
Etil Éster	284,484	19,3/24	191 ¹⁰	93,1	2550
Propil Éster	298,511	20,4	190 ¹²	85,0	2717
Iso-propil Éster	298,511	13-14	160 ²	82,6	
Butil Éster	312,538	16,9		91,9	
2-Butil Éster	312,538			84,8	
Iso-butil Éster	312,538	22,5; 28,9	199 ⁵	83,6	
Triacilglicerol	807,339	66,4	310-320	89	7554
Ácido Palmitoleico [9(Z)-Hexadecanoico]; 16:1	254,412				
Metil Éster	268,439			51,0	2521
Ácido Esteárico (Octadecanoico); 18:0	284,484	71	360	61,7	2696,12
Metil Éster	298,511	39	442- 443 ⁷⁴⁷	86,9 (92,1) ^e ; 101; 75,6	56,1; 4,74 ^k

Etil Éster	312,538	31-33,4	199 ¹⁰	76,8; 97,7		2859
Propil Éster	312,538			69,9; 90,9		3012
Iso-propil Éster	312,538			96,5		
Butil Éster	326,565	27,5	343	80,1; 92,5		
2-Butil Éster	326,565			97,5		
Iso-butil Éster	326,565			99,3		
Triacilglicerol	891,501	73		85		8558
Ácido Oleico [9(Z)-Octadecanoico]; 18:1	282,468	16	286 ¹⁰⁰	46,1		2657,4 (25°C)
Metil Éster	296,495	-20	218,5 ²⁰	55; 59,3	4,45; 3,73 ^k	2828
Etil Éster	310,522		216- 217 ¹⁵¹	53,9; 67,8	5,50 (25°C)	
Propil Éster	324,547			55,7; 58,8		
Iso-propil Éster	324,547			86,6		

Butil Éster	338,574			59,8; 61,6		
2-Butil Éster	338,574			71,9		
Iso-butil Éster	338,574			59,6		
Triacilglicerol	885,453	-5,5	235-240 ¹⁸	45		8389
Ácido Linoleico (9Z, 12Z-Octadecadienoico); 18:2	280,452	-5	229-230 ¹⁶	31,4		
Metil Éster	294,479	-35	215 ²⁰	42,2; 38,2	3,64; 2,65 ^k	2794
Etil Éster	308,506		270- 275 ¹⁸⁰	37,1; 39,6		
Propil Éster	322,533			40,6; 44,0		
Butil Éster	336,560			41,6; 53,5		
Triacilglicerol	879,405			32		
Ácido Linolénico (9Z, 12Z, 15Z-octadecatrienoico); 18:3	278,436	-11	230-232 ¹⁷	20,4		
Metil Éster	292,463	-57/-52	109 ^{0,018}	22,7	3,27; 2,65 ^k	2750

Etil Éster	306,490		174 ^{2,5}	26,7	
Propil Éster	320,517			26,8	
Butil Éster	324,544			28,6	
Triacilglicerol	873,357			23	
Ácido Erúxico (13Z-Docosenoico); 22:1	338,574	33-4	265 ¹⁵	7,21; 5,91 ^k	3454
Metil Éster	352,601		221-222 ⁵		
Etil Éster	366,628		229-230 ⁵		

^aM.W. = peso molecular; m.p. = punto de fusión (°C); b.p. = punto de ebullición (°C)

^bSuperíndices denotan la presión (mm Hg) a la cual el punto de ebullición fue determinado

^cNúmero en paréntesis indica la pureza (%) del material usado para la determinación del número de cetano

^kViscosidad dinámica en (mPa·s = cP)

Tabla A-2. Principales Ácidos Grasos (%peso) en algunos Aceites y Grasas Usados o Probados como Alternativas a los Combustibles Diésel.

Aceite o Grasa	Valor de Yodo	Valor de Saponificación	Composición del Ácido Graso (%peso)										
			8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1	
Babassu	10-18	245-256	2,6-7,3	1,2-7,6	40-15	11-27	5,2-11	1,8-7,4	9-20	1,4-6,6			
Canola	110-126	188-193					1,5-6	1-2,5	52-66,9	16,1-31	6,4-14,1	1-2	
Coco	6-12	248-265	4,6-9,5	4,5-9,7	44-51	13-20,6	7,5-10,5	1-3,5	5-8,2	1,0-2,6	0-0,2		
Maíz	103-140	187-198				0-0,3	7-16,5	1-3,3	20-43	39-62,5	0,5-1,5		
Semilla de Algodón	90-119	189-198				0,6-1,5	21,4-26,4	2,1-5	14,7-21,7	46,7-58,2			
Linaza	168-204	188-196					6-7	3,2-5	13-37	5-23	26-60		
Oliva	75-94	184-196			0-1,3	7-20	0,5-5,0	55-84,5	3,5-21				
Palma	35-61	186-209		0-0,4	0,5-2,4	32-47,5	3,5-6,3	36-53	6-12				

Cacahuete	80-106	187-196	0-0,5	6-14	1,9-6	36,4- 67,1	13-43		0-0,3
Semilla de Colza	94-120	168-187	0-1,5	1-6	0,5-3,5	8-60	9,5-23	1-13	5-64
Safflower	126-152	175-198		5,3-8,0	1,9-2,9	8,4-23,1	67,8- 83,2		
Safflower alto oleico	90-100	175-195		4-8	2,3-8	73,6-79	11-19		
Sésamo	104-120	187-195		7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48		
Soja	117-143	189-195		2,3-13,3	2,4-6	17,7- 30,8	49-57,1	2-10,5	0-0,3
Girasol	110-143	186-194		3,5-7,6	1,3-6,5	14-43	44-74		
Sebo	35-48	218-235	2,1-6,9	25-37	9,5-34,2	14-50	26-50		

Tabla A-3. Propiedades combustibles de varios aceites y grasas^a

Aceite o Grasa	CN	HG (kJ/kg)	Viscosidad Cinemática (37,8°C; mm²/s)	CP (°C)	PP (°C)	FIP (°C)
Babassu	38,0					
Ricino		39.500	297	-	-31,7	260
Coco						
Maíz	37,6	39.500	34,9	-1,1	-40,0	277
Semilla de Algodón	41,8	39.468	33,5	1,7	-15,0	234
Crambe	44,6	40.482	53,6	10,0	-12,2	274
Linaza	34,6	39.307	27,2	1,7	-15,0	241
Palma	42,0					

Cacahuete	41,8	39.782	39,6	12,8	-6,7	271
Semilla de Colza	37,6	39.709	37,0	-3,9	-31,7	246
Safflower	41,3	39.519	31,3	18,3	-6,7	260
Safflower Alto Oleico	49,1	39.516	41,2	-12,2	-20,6	293
Sésamo	40,2	39.349	35,5	-3,9	-9,4	260
Soja	37,9	39.623	32,6; 28,05	-3,9; -9	-12,2; -16	254
Girasol	37,1	39.575	37,1	7,2	-15,0	274
Sebo	-	40.054	51,15	-	-	201
DF No. 2	47,0	45.343	2,7	-15,0	-33,0	52

^aCN, número de cetano; CP, punto de turbiedad; DF, combustible diesel; FIP; punto de inflamabilidad; HG, calor bruto de combustión; PP, punto de congelación

Tabla A-4. Propiedades físicas combustibles de ésteres de aceites y grasas

Aceite o Grasa; éster	Número de Cetano	HG (kJ/kg)	Viscosidad Cinemática (40°C; mm ² /s)	Punto de Turbiedad (°C)	Punto de Congelación (°C)	Punto de Inflamabilidad (°C)
Coco						
Metil						
Etil	67,4	38.158	3,08	5	-3	190
Maíz						
Metil	65	38.480 ^b	4,52	-3,4	-3	111
Semilla de Algodón						
Metil	51,2	-	6,8 ^c (21°C)	-	-4	110
Oliva						

Metil	61	37.287 ^b	4,70	-2	-3	>110
Mostaza, amarilla (33% C22:1)						
Etil	54,9	40.679	5,66	1	-15	183
Palma						
Etil	56,2	39.070	4,50 (37,8°C)	8	6	192
Semilla de Colza (bajo-erúcico; canola)						
Metil	56	37.300 ^b	4,53	CFPP: -6		169
Metil	53,7	8.850	4,96	CFPP: -6		
Metil	47,9	39.870	4,76 (37,8°C)	-3	-9	166
Etil	67,4	40.663	6,02	1	-12	170
Safflower						

	Metil	49,8	40.060			-6	180/149
	Etil	62,2	39.872	4,31	-6	-6	178
Soja							
	Metil	49,6	39.823/37.372 ^b	4,18 (40°C)	-1,1	-3,9	190,6
	Metil		40.080	4,06 ^c	3	-7	127
	Metil	55,9	39.753	3,99	1	0	185
	Metil	51,5	39.871/37.388 ^b	4,27			
	Metil			4,30	0	-2	
	Metil				-2	-3	
	Metil	48,7	39.720	4,40 (37,8°C)	0	-3	120
	Etil			4,40	-2	-6	
	Etil				1	-4	
	Iso-propil				-9	-12	

2-Butil				-12	-15	
Girasol						
Metil	58	38.472 ^b	4,39	1,5	3	110
Metil	54	38.100	4,79 (37,8°C)	0	-3	85?
Sebo						
Metil	61,8	39.961/37.531 ^b	4,99 (40°C)	15,6	12,8	187,8
Metil		39.949	4,11 ^c	12	9	96
Etil			5,20	15	3	
Propil			7,30	12	9	
Iso-Propil			6,40	9	3	
Iso-Propil			7,10	8	0	
Butil			6,90	9	6	
Iso-Butil			7,40	8	3	

2-Butil			6,80	9	0	
Soja Hidrogenada						
Etil	65,1	40.093	5,54	7	6	174
Grasa Amarilla						
Metil	62,6	39.817/37.144 ^b	5,16			
Grasa						
Etil			6,20	5	-1	
Aceite de Fritura Usado						
Metil	59	37.337 ^b	4,50	1	-3	>110
Aceite de Oliva Residual						
Metil ester	58,7 (CI)		5,29	-2	-6	
Soja soapstock	51,3		4,30	6		

^bValores inferiores de calor. En algunos casos, ambos valores (mayor y menor) son dados.

^cViscosidad dinámica

APÉNDICE B

NORMAS

APÉNDICE B: NORMAS DEL BIODIÉSEL (3)

Este apéndice contiene las especificaciones de las siguientes normas sobre biodiésel:

Tabla B-1: ASTM D 6751 (Estados Unidos): Normas para Biodiésel (B100) para combustibles destilados.

Tabla B-2: EN 14213 (Europa): Combustibles de calefacción: Metil Ésteres de Ácidos Grasos (FAME). Requisitos y Métodos de las Pruebas.

Tabla B-3: EN 14214 (Europa): Combustibles para Automoción. FAME para motores diésel. Requisitos y Métodos de las Pruebas.

Tabla B-4: Norma Provisional Australiana para Biodiésel.

Tabla B-5: Norma Provisional ANP 225 Brasileña sobre Biodiésel.

Tabla B-6: Norma Provisional Sudafricana sobre Biodiésel.

Tabla B-7: Una lista de las normas analíticas desarrolladas usualmente para la buena inclusión de las normas del Biodiésel.

La norma europea EN 14214, que entró en vigor en 2003, reemplaza las normas sobre el biodiésel de los países europeos que son miembros de la European Committee for Standardization (CEN). Así, no existen normas individuales para el biodiésel en cada país. Las normas de la CEN se aplican en los siguientes países miembros: Austria, Bélgica, Chipre, República Checa, Dinamarca, Finlandia, Francia, Estonia, Alemania, Grecia, Hungría, Islandia, Irlanda, Italia, Lituania, Letonia, Luxemburgo, Malta, Holanda, Noruega, Polonia, Portugal, Eslovaquia, Eslovenia, España, Suecia, Suiza y el Reino Unido. La norma europea EN 590 para los combustibles diésel convencionales contiene una provisión de que los combustibles diésel convencionales pueden contener un máximo de 5% de FAME de acuerdo a la norma EN 14214.

Además de las normas sobre biodiésel, los métodos analíticos han sido desarrollados en los EEUU y Europa con el propósito de incluirlos como métodos prescritos en las normas sobre biodiésel. La Tabla B-7 lista tales normas analíticas. Las normas sobre biodiésel pueden variar por las propiedades incluidas, métodos y límites.

Tabla B-1

Normas ASTM D 6751 para Biodiésel (Estados Unidos).

Propiedad	Método de Prueba	Límites	Unidades
Punto de Inflamabilidad	D 93	130,0 min	°C
Agua y Sedimentos	D 2709	0,050 max	% volumen
Viscosidad Cinemática, 40°C	D 445	1,9-6,0	Mm ² /s
Cenizas de azufre	D 874	0,020 max	% masa
Azufre	D 5453	0,0015 max o 0,05 max ^a	% masa
Corrosión de tira de cobre	D 130	No. 3 max	
Número de cetano	D 613	47 min	
Punto de Turbiedad	D 2500	Report	°C
Residuos de carbono (100% muestra)	D 4530	0,050 max	% masa
Número ácido	D 664	0,80 max	Mg KOH/g
Glicerina libre	D 6584	0,020 max	% masa
Glicerina total	D 6584	0,240 max	% masa
Contenido de fósforo	D 4951	0,001 max	% masa
Temperatura de destilación,	D 1160	360 max	°C

^aLos límites son para Grado S15 y Grado S500 de biodiésel, respectivamente. S15 y S500 se refieren a especificaciones máximas de azufre (ppm).

Tabla B-2

Norma europea EN 14213 para biodiésel como aceite de calentamiento.

Propiedad	Método de Prueba	Límites		Unidades
		Min	Max	
Contenido en éster	EN 14103	96,5		% (m/m)
Densidad; 15°C	EN ISO 3675	860	900	Kg/m ³
Viscosidad, 40°C	EN ISO 12185			
	EN ISO 3104 ISO 3105	3,5	5,0	mm ² /s
Punto de inflamabilidad	EN ISO 3679	120		°C
Contenido en azufre	EN ISO 20846		10,0	mg/kg
Carbono residual (10% residuo destilado)	EN ISO 10370		0,30	% (m/m)
Cenizas de azufre	ISO 3987		0,02	% (m/m)
Contenido en agua	EN ISO 12937		500	mg/kg
Contaminación total	EN 12662		24	mg/kg
Estabilidad a la oxidación, 110°C	EN 14112	4,0		h
Valor ácido	EN 14104		0,50	mg KOH/g
Valor de yodo	EN 14111		130	g yodo/100 g

Contenido de FAME con ≥ 4 enlaces dobles		1	% (m/m)
Contenido en monoglicéridos	EN 14105	0,80	% (m/m)
Contenido en diglicéridos	EN 14105	0,20	% (m/m)
Contenido en triglicéridos	EN 14105	0,20	% (m/m)
Glicerina libre	EN 14105, EN 14106	0,02	% (m/m)
CFPP	EN 116		°C
Punto de turbiedad	ISO 3016	0	°C
Valor de calor	DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-3	35	MJ/kg

Tabla B-3

Norma EN 14214 para Biodiésel (Europa)

Propiedad	Método de Prueba	Límites		Unidades
		Min	Max	
Contenido en éster	EN 14103	96,5		% (m/m)
Densidad; 15°C	EN ISO 3675	860	900	Kg/m ³
	EN ISO 12185			
Viscosidad, 40°C	EN ISO 3104 ISO 3105	3,5	5,0	mm ² /s
Punto de inflamabilidad	EN ISO 3679	120		°C
Contenido en azufre	EN ISO 20846		10,0	mg/kg
	EN ISO 20884			
Carbono residual (10% residuo destilado)	EN ISO 10370		0,30	% (m/m)
Número de cetano	EN ISO 5165	51		
Cenizas de azufre	ISO 3987		0,02	% (m/m)
Contenido en agua	EN ISO 12937		500	mg/kg
Contaminación total	EN 12662		24	mg/kg
Corrosión por tira de cobre (3 hr, 150°C)	EN ISO 2160		1	
Estabilidad a la oxidación, 110°C	EN 14112	6,0		hr
Valor ácido	EN 14104		0,50	mg

Valor de yodo	EN 14111	120	KOH/g g yodo/100 g
Contenido de ácido linolénico	EN 14103	12	% (m/m)
Contenido de FAME con ≥ 4 enlaces dobles		1	% (m/m)
Contenido de metanol	EN 14110	0,20	
Contenido en monoglicéridos	EN 14105	0,80	% (m/m)
Contenido en diglicéridos	EN 14105	0,20	% (m/m)
Contenido en triglicéridos	EN 14105	0,20	% (m/m)
Glicerina libre	EN 14105, EN 14106	0,02	% (m/m)
Glicerina total	EN 14105	0,25	% (m/m)
Metales alcalinos (Na+K)	EN 14108, EN 14109	5,0	mg/kg
Metales alcalinos terrestres (Ca+Mg)	PrEN 14538	5,0	mg/kg
Contenido en fósforo	EN 14107	10,0	mg/kg

Tabla B-4

Norma Australiana sobre Biodiésel, determinada en el 2003; aprobada por el Ministerio de Medio Ambiente en el 2000.

Propiedad	Método de Prueba	Límites		Unidades	Fecha de Vigencia
		Min	Max		
Azufre	ASTM D5453		50	mg/kg	18/09/03
			10	mg/kg	01/02/06
Densidad; 15°C	ASTM D1298 EN ISO 3675	860	890	Kg/m ³	18/09/03
Destilación T90	ASTM D1160		360	°C	18/09/03
Cenizas de azufre	ASTM D 874		0,20	% masa	18/09/03
Viscosidad, 40°C	ASTM D445	3,5	5,0	mm ² /s	18/09/03
Punto de inflamabilidad	ASTM D93	120		°C	18/09/03
Carbono residual					18/09/03
10% residuo destilado	EN ISO 10370		0,30	% masa	
100% muestra destilada	ASTM D4530		0,05	% masa	
Agua y Sedimentos	ASTM D2709		0,50	% vol	18/09/03
Corrosión por tira de cobre	ASTM D130		No. 3		18/09/03
Contenido en éster	EN 14103	96,5		% (m/m)	18/09/03
Fósforo	ASTM D4951		10	mg/kg	18/09/03

Valor ácido	ASTM D664	0,80	mg KOH/g	18/09/03
Contaminación total	EN 12662	24	mg/kg	18/09/04
	ASTM D5452			
Glicerol libre	ASTM D6584	0,02	% masa	18/09/04
Glicerol total	ASTM D6584	0,25	% masa	18/09/04
Número de cetano	EN ISO 5165			
	ASTM D613	51		18/09/04
CFPP	TBA			18/09/04
Estabilidad a la oxidación	EN 14112			
	ASTM D2274	6	°C	18/09/04
Metales: Grupo I (Na, K)	EN 14108	5	mg/kg	18/09/04
	EN 14109			
Metales: Grupo II (Ca, Mg)	prEN 14538	5,0	mg/kg	18/09/04

Tabla B-5

Norma ANP 255 (Agência Nacional do Petróleo) de Brasil para el Biodiésel.

Propiedad	Límites	Método
Punto de inflamabilidad (°C)	100 min	ISO/CD 3679
Agua y sedimentos	0,02 max	D 2709
Viscosidad cinemática ^a , 40°C (mm ² /s)	ANP 310 ^b	D 445; EN/ISO 3104
Cenizas de azufre (% m/m) ^a	0,02 max	D 874; ISO 3987
Azufre (% m/m)	0,001 max	D 5453; EN/ISO 14596
Corrosión por cobre 3 hr, 50°C ^a	No. 1 max	D 130; EN/ISO 2160
Número de cetano	45 min	D 613; EN/ISO 5165
Punto de turbiedad ^a	ANP 310 ^b	D 6371
Residuos de carbón	0,05 max	D 4530; EN/ISO 10370
Número ácido (mg KOH/g)	0,80 max	D 664; EN 14107
Glicerina libre (% m/m)	0,02 max	D 6854; EN 14105-6
Glicerina total (% m/m)	0,38 max	D 6854; EN 14105
Recuperación del 95% de destilación (°C)	360 max	D 1160
Fósforo (mg/kg)	10 max	D 4951; EN 14107

Gravedad específica ^a	ANP 310 ^b	D 1298/4052
Alcohol (% m/m)	0,50 max	EN 14110
Número de yodo	-	EN 14111
Monoglicéridos (% m/m)	1,00 max	D 6584; EN 14105
Diglicéridos (% m/m)	0,25 max	D 6584; EN 14105
Triglicéridos (% m/m)	0,25 max	D 6584; EN 14105
Na + k (mg/kg)	10 max	EN 14108-9
Aspecto		-
Estabilidad a la oxidación 110°C (hr)	6 min	EN 14112

^aMétodos de la ABNT NBR brasileña también están disponibles para esta propiedad.

^bANP 310 = especificación actual para el petrodiesel.

Tabla B-6

Norma provisional para el Biodiésel en Sudáfrica.

Propiedad	Requisitos	Método de Prueba
Contenido en éster, % fracción en peso, min	96,5	EN 14103
Densidad, 15°C, kg/m ³	860	ISO 3675, ISO 12185
Viscosidad cinemática a 40°C, mm ² /s	3,5-5,0	ISO 3104
Punto de inflamabilidad, °C, min	120	ISO 3679
Contenido de azufre, mg/kg, max	10,0	ISO 20846, ISO 20884
Residuo de carbono (en residuo 10% destilado), % fracción en peso, max	0,3	ISO 10370
Número de cetano, min	51,0	ISO 5165
Contenido de cenizas de azufre, % fracción en peso, max	0,02	ISO 3987
Contenido en agua, % fracción en peso, max	0,05	ISO 12937
Contaminación total, mg/kg, max	24	EN 12662
Corrosión por tira de cobre	1	ISO 2160

(3 hr a 150°C), max		
Estabilidad a la oxidación, a 110°C, hr, min	6	EN 14112
Valor ácido, mg KOH/g, max	0,5	EN 14104
Valor de yodo, g yodo/100 g FAME, max	140	EN 14111
Metil éster de ácido linolénico, % fracción en peso, max	12	EN 14103
Metil ésteres poliinsaturados (≥ 4 enlaces dobles), % fracción en peso, max	1	EN 14103
Contenido de metanol, % fracción en peso, max	0,2	EN 14110
Contenido en monoglicéridos, % fracción en peso, max	0,8	EN 14105
Contenido en diglicéridos, % fracción en peso, max	0,2	EN 14105
Contenido en triglicéridos, % fracción en peso, max	0,2	EN 14105
Glicerol libre, % fracción en peso, max	0,02	EN 14105, EN 14106

Glicerol total, % fracción en peso, max	0,25	EN 14105
Metales Grupo I (Na + K), mg/kg, max	5,0	EN 14108, EN 14109
Metales Grupo II (Ca + Mg), mg/kg, max	5,0	PrEN 14538
Contenido en fósforo, mg/kg, max	10,0	EN 14107
CFPP		EN 116
Invierno, °C, max	-4	
Verano, °C, max	3	

Tabla B-7

Normas analíticas desarrolladas usualmente para la buena inclusión de las normas del Biodiésel.

Norma^a	Título
ASTM D 6584	“Determination of Free and Total Glycerine in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography” [Determinación de Glicerina Libre y Total en Biodiesel B100 por Cromatografía de Gases].
EN 14078	“Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates. Infrared spectroscopy method” [Productos líquidos del petróleo. Determinación de FAME en destilados medios, por espectroscopia infrarroja].
EN 14103	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido en ésteres y metal ésteres de ácido linolénico].
EN 14104	“Fat and oil derivatives. FAME Determination of acid value” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del valor ácido].
EN 14105	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación de glicerol libre y total, y contenido en mono-, di- y triglicéridos].
EN 14106	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of free glycerol content” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido de glicerol libre].
EN 14107	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of phosphorus content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry”

	[Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido de fósforo por ICP].
EN 14108	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido de sodio por espectroscopía de absorción atómica].
EN 14109	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido de fósforo por espectroscopía de absorción atómica].
EN 14110	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of methanol content” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido de metanol].
EN 14111	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of iodine value” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del valor de yodo].
EN 14112	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación de la estabilidad a la oxidación].
EN 14331	“Liquid petroleum products. Separation and characterization of fatty acid methyl esters (FAME) by liquid chromatography/gas chromatography (LC/GC)” [Productos líquidos del petróleo. Separación y caracterización de FAME por cromatografía líquida y de gases (LC/GC)].
PrEN 14538	“Fat and oil derivatives. FAME. Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES)” [Derivados de grasas y aceites. FAME. Determinación del contenido de calcio y magnesio por análisis ICP

OES].

^aLas letras “pr” antes de algunas normas europeas indican que esas normas son provisional, bajo desarrollo.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

[1] Casares Tejada, A.J. (2006). “La producción y el uso del biodiésel en España. Caso particular de Andalucía”. Contribución a la Economía (Revista Virtual). (<http://www.eumed.net/ce/2006/ajct.htm>).

[2] Demirbas, A. (2008). “Biodiesel. A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines”.

[3] Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J. (2005). “The Biodiesel Handbook”.

REFERENCIAS

[4] Camila Martins García, Sergio Teixeira, Leticia Ledo Marciniuk, Ulf Schuchardt. (2008). “Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia”. *Bioresource technology* 99 (2008) 6608-6613.

[5] Chawalit Ngamcharussrivichai, Prangsinan Totarat, Kunchana Bunyakiat. (2008). “Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil”. *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 77-85.

[6] Claudiney Soares Cordeiro, Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Luiz Pereira Ramos, Fernando Wypych. (2008). “A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils”. *Catalysis Communications* 9 (2008) 2140-2143.

[7] Dora E. López, James G. Goodwin Jr., David A. Bruce, Satoshi Furuta. (2008). “Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts”. *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 76-83.

[8] Funda Yagiz, Dilek Kazan, A. Nilgun Akin. (2007). “Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites”. *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 262-267.

- [9] John R. Agudelo, Iván D. Bedoya, Andrés F. Agudelo. (2005). “Emisiones gaseosas y opacidad del humo de un motor operando con bajas concentraciones de biodiésel de palma”. *Ingeniería y Desarrollo* Número 18 Julio-Diciembre 2005.
- [10] K. Narasimharao, D.R. Brown, A.F. Lee, A.D. Newman, P.F. Siril, S.J. Tavener, K. Wilson. (2007). “Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production”. *Journal of Catalysts* 248 (2007) 226-234.
- [11] M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli, E. Santacesaria. (2007). “Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production”. *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 1-7.
- [12] Masato Kouzu , Takekazu Kasuno, Masahiko Tajika, Yoshikazu Sugimoto, Shinya Yamanaka, Jusuke Hidaka. (2008). “Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production”. *Fuel* 87 (2008) 2798-2806.
- [13] Mónica C.G. Albuquerque, José Santamaría-González, Josefa M. Mérida-Robles, Ramón Moreno-Tost, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonio Jiménez-López, Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr., Pedro Maireles-Torres. (2008). “MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes”. *Applied catalysis A: General* 347 (2008) 162-168.
- [14] Rodolfo J. Larosa. “Proceso para la producción de biodiésel (metil éster o ésteres metílicos de ácidos grasos). Refinación de glicerina”.
- [15] Royon, D., Ellenrieder, G., Daz, M.y Locatelli, S. “Síntesis enzimática de biodiésel usando ter-butanol como solvente”. Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa).
- [16] S. Zheng, M. Kates, M.A. Dubé, D.D. McLean. (2006). “Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil”. *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 267-272.
- [17] Schudart, U., Sercheli, R. & Vargas, R.M. (1998). “Transesterification of vegetable oils”. *J. Braz. Chem Soc.* Vol. 9 N° 1.

[18] Sung Ho Ha, Mai Ngoc Lan, Sang Hyun Lee, Sung Mi Hwang, Yoon-Mo Koo. (2007) “Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids”. *Enzyme and Microbial Technology* 41 (2007) 480-483.

[19] Vivek Rathore, Giridhar Madras. (2007). “Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide”. *Fuel* 86 (2007) 2650-2659.

[20] Xueyan Zhao, Bilal El-Zahab, Ryan Brosnahan, Justin Perry, Ping Wang. (2007). “An organic soluble lipase for water free synthesis of biodiesel”. *Appl Biochem Biotechnol* (2007) 143:236-243.

PÁGINAS WEBS

[21] Biodiesel Argentina (<http://www.biodiesel.com.ar/>).

[22] Biodiesel Spain (<http://www.biodieselspain.com/>).

[23] Comisión de Biodiesel de la Universidad de Huelva
(<http://grupoqo6.blogspot.com/>, <http://grupoqo2.blogspot.com/>,
<http://grupoqo10.blogspot.com/>).

[24] European Biodiesel Board (<http://www.ebb-eu.org/index.php>).

[25] National Biodiesel Board (<http://www.biodiesel.org/>).

[26] NREL: Nonpetroleum Based Fuels
(http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pubs_biodiesel.html).

