



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y TERMODINÁMICA APLICADA
ÁREA DE MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS

**MODELADO Y OPTIMIZACIÓN DEL
PROCESO DE PRODUCCIÓN Y USO DE
BIODIESEL**

*MODELING AND OPTIMIZATION OF
PRODUCTION PROCESS AND USE OF
BIODIESEL*

TESIS DOCTORAL

AUTOR:

ANTONIO ALCÁNTARA Y CARMONA

DIRECTORES:

MARIA DEL PILAR DORADO PÉREZ
FRANCISCO JESÚS LÓPEZ GIMÉNEZ

SEPTIEMBRE, 2013

TITULO: *Modelado y optimización del proceso de producción y uso de biodiésel*

AUTOR: *Antonio Alcantara Carmona*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2014
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



**MODELADO Y OPTIMIZACION DEL PROCESO DE
PRODUCCIÓN Y USO DE BIODIESEL**

*MODELING AND OPTIMIZATION OF PRODUCTION PROCESS
AND USE OF BIODIESEL*

La directora y el director,

Fdo.: María del Pilar Dorado Pérez

Fdo.: Francisco Jesús López Giménez

Trabajo presentado para optar al grado de Doctor en la Universidad de Córdoba

Fdo.: Antonio Alcántara Carmona
Ingeniero en Automática y Electrónica Industrial

Septiembre, 2013



TÍTULO DE LA TESIS: “MODELADO Y OPTIMIZACION DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN Y USO DE BIODIESEL”

DOCTORANDO: ANTONIO ALCÁNTARA CARMONA

María del Pilar Dorado Pérez y Francisco Jesús López Giménez, en calidad de directores de la Tesis Doctoral presentada por el Ingeniero **Antonio Alcántara Carmona**, con el título “MODELADO Y OPTIMIZACION DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN Y USO DE BIODIESEL”

INFORMAN:

Que el doctorando de referencia ha realizado satisfactoriamente el trabajo de investigación que se presenta en esta memoria de tesis.

Que el trabajo se ha realizado el área de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada y en el área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Mecánica, bajo nuestra supervisión y que, a nuestro juicio, reúne los requisitos necesarios exigidos para optar al grado de Doctor.

Y para que conste y surta los efectos oportunos, firmamos el presente documento en Córdoba, a 16 de septiembre de 2013.

Fdo.: María del Pilar Dorado Pérez

Fdo.: Francisco Jesús López Giménez

*A Fani, a mi hijo Antonio y a mi hija Lucía,
porque no he podido disfrutar de ellos cuando era lo que realmente quería.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecerles a mis directores María del Pilar y Jesús por su apoyo, su tiempo para resolver mis dudas y su comprensión. Se que he tenido que adaptar los mimbres de mi investigación a mis circunstancias cambiantes, pero en eso consiste la evolución. Gracias por entender mis circunstancias y por ayudarme a concluir esta etapa.

Seguidamente quiero agradecerle al Prof. Francisco Moyano García, su ayuda pasada, ya que me dio trabajo cuando más lo necesitaba, la ayuda presente, ya que en Ciencia de Materiales es una fuente de conocimiento, y la ayuda futura, ya que está deseando transmitirnos sus conocimientos. Espero estar para beber de ellos.

También quiero agradecerle al Prof. Juan José Ruiz el instruirme en cinética química para parte de este trabajo y sobre todo porque nos conocemos desde hace muchos años y siempre lo vi como un ejemplo a seguir.

Obligatoriamente agradecerle al Prof. José A. Odriozola el instruirme en catálisis y por su cariz crítico que tanto me ha orientado en parte de este trabajo.

El acogimiento desinteresado del Prof. Jesús Cintas en Sevilla, así dejé de ser un extraño allí. Gracias por tus buenos consejos.

Sería injusto no agradecerle al Prof. Juan Agüera el apoyo y soporte prestado en la realización de parte de este trabajo, así como por transmitirme su gran experiencia en motores térmicos. Realmente ha sido director honorario de esta tesis.

Un agradecimiento especial al Prof. Antonio Ramírez de Arellano por instruirme en las técnicas de caracterización de materiales a través de microscopía electrónica y por su lección de historia de la Universidad de Sevilla, guardo un grato recuerdo

No olvido al Prof. Julián Martínez, compañero del anterior, por su simpatía e igualmente por instruirme en las técnicas de caracterización de materiales.

Para José Manuel e Ignacio M^a, compañeros del área de Ciencia de los Materiales, por sustituirme en algunas clases y en algunos exámenes. Gracias por vuestro tiempo.

A los que ya no están o estando, es como si no estuvieran. De los primeros, porque se que estaríais orgullosos de mí hiciese lo que hiciese. De los segundos, porque a pesar de todo me acuerdo.

Resaltar la colaboración de Alberto Fernández, compañero en Sevilla y la de Juan y Curro compañeros del SCAI.

Igualmente a Sara, David, Javi y al resto de los compañeros del grupo, porque vosotros si que cacharreáis en el laboratorio de biodiesel y compartisteis vuestros conocimientos conmigo.

Para el Sr. Alcaide, por ser el mejor compañero técnico, por nuestras charlas en el desayuno en la búsqueda de soluciones para la vida y porque se que nuestra patente te ha hecho aún más feliz. Tú también eres un superviviente.

Es mi mención más especial al sol de cada día, Fani, mi amor correspondido. Por poner casi siempre mis asuntos por encima de los tuyos, por darme un hijo y una hija ambos maravillosos, por ser como eres. Se equivocaron y siguen equivocándose contigo, no cambies. Hay pocas personas como tú y yo soy afortunado de compartir la vida contigo. A mi hijo Antonio, porque es un pesado que no me dejar hacer la tesis, pero que en realidad me esta mostrando lo que realmente es importante. A mi hija Lucia, que en sus siete primeros meses apenas he podido disfrutarla con lo inteligente que es. Espero dedicarme a disfrutar de vosotros tres, esta tesis también es vuestra.

Contenidos

Lista de figuras	14
Lista de tablas	18
Símbolos, acrónimos y abreviaturas	20
RESUMEN	22
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	26
1.1 Introducción	28
1.1.1 Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011-2020	30
1.2 Biodiésel	38
1.2.1 Producción de biodiésel de los países UE27.....	40
1.2.2 Transformación de aceites y grasas en biodiésel	42
1.2.3 Esterificación y transesterificación de aceites vegetales	43
1.2.3.1 Catalizadores.....	45
1.2.3.2 Variables más importantes que afectan a la reacción de esterificación y la reacción de transesterificación.....	48
1.2.3.2.1 Materia prima	48
1.2.3.2.2 Tipo de alcohol.....	51
1.2.3.2.3 Relación molar alcohol:aceite.....	52
1.2.3.2.4 Temperatura de la reacción.....	53
1.2.3.2.5 Velocidad de la agitación	53
1.2.3.2.6 Ácidos grasos libres.....	54
1.2.3.2.7 Transferencia de materia (sistema monofásico o bifásico).....	54
1.2.3.2.8 Contenido en agua.....	55
1.2.4 Propiedades del biodiésel.....	55
1.2.5 Obtención de biodiésel y producción de alimentos	60
1.2.6 El uso de biodiésel en motores diésel	62
1.2.6.1 Efecto del agua	63

1.2.6.2 Efecto en las prestaciones mecánicas	64
1.2.6.3 Compatibilidad con materiales	65
1.2.6.3.1 El Circuito de combustible	65
1.2.6.3.2 Corrosión.....	66
1.2.6.3.2.1 Corrosión del cobre	67
1.2.6.3.3 Materiales plásticos	68
1.2.6.3.4 Materiales metálicos	70
1.3 Objetivos.....	73
1.4 Referencias	75
CAPÍTULO 2. EVALUACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL. MODELO CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN Y DE TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADAS DE ACEITES VEGETALES	82
2.1 Resumen	84
2.2 Introducción	85
2.3 Materiales y Métodos.....	87
2.3.1 Estudio de las variables presentes en el proceso	87
2.3.2 Análisis matemático.....	89
2.3.3 Modelo matemático	90
2.4 Resultados y Discusión.....	92
2.4.1 Resultados de la simulación del modelo con datos de la bibliografía	92
2.4.1.1 Constantes de velocidad.....	92
2.4.1.2 Concentraciones de reactivos y productos	92
2.4.1.3 Validación del modelo con el experimento 1	92
2.4.1.4 Validación del modelo con el experimento 2	95
2.4.1.5 Validación del modelo con el experimento 3	98
2.4.2 Simulación para el análisis de la concentración de catalizador	101

2.5 Conclusiones	104
2.6 Referencias	107
Anexo. Tablas de selección para k_i	109
CAPÍTULO 3. USO DE BIODIÉSEL EN MOTORES DIESEL. MODELO EMPÍRICO PARA LA ESTIMACIÓN DEL RENDIMIENTO ECONÓMICO Y PARA LA ESTIMACIÓN DEL CONSUMO ESPECÍFICO.	114
3.1 Resumen	116
3.2 Introducción	117
3.3 Materiales y Métodos	119
3.3.1. Equipo de ensayo para la prueba.	119
3.3.2. Pruebas de rendimiento del motor.	120
3.3.3. Análisis matemático.....	122
3.3.4. Modelo matemático del rendimiento económico.	124
3.3.5. Modelo matemático del consumo específico.	125
3.4 Resultados y Discusión	126
3.4.1. Comparación de la potencia y del consumo específico entre un combustible diesel y un biodiésel.....	126
3.4.2. Validación del modelo estimativo del rendimiento económico.....	130
3.4.3. Validación del modelo estimativo del rendimiento económico.....	132
3.4.4. Trabajos con los modelos estimativos.....	134
3.4.4.1 Modelo estimativo del rendimiento económico	134
3.4.4.2 Modelo estimativo del consumo específico	137
3.5 Conclusiones	140
3.6 Referencias	143

CAPÍTULO 4. COMPATIBILIDAD CON LOS MATERIALES	146
4.1 Resumen	148
4.2 Introducción	149
4.3 Materiales y Métodos	151
4.3.1 Materiales	151
4.3.1.1 Biodiésel.....	151
4.3.1.2 Inyector	152
4.3.2 Métodos.....	153
4.3.2.1 Preparación de muestras de metal.....	153
4.3.2.2 Ensayo de inmersión estática	154
4.3.2.3 Medición de la acidez.	154
4.3.2.4 Expectroscopio XPS.....	155
4.4 Resultados y Discusión	155
4.4.1 Índice de acidez.....	155
4.4.2 Análisis de superficie	158
4.5 Conclusiones	168
4.6 Referencias	171
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	174
5.1 Conclusiones	176
FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN	181
REFERENCIAS	182

Lista de figuras

Figura 1.1. Dependencia energética UE27 en 2007/2008.....	33
Figura 1.2. Consumo de energía primaria en España en el año 2009	35
Figura 1.3. Producción eléctrica en España en el año 2009	36
Figura 1.4. Evolución de los biocarburantes en España (consumo y capacidad de producción	36
Figura 1.5. Esquema de la transesterificación catalítica de un aceite con metanol	44
Figura 1.6. Esquema de la esterificación catalítica de los ácidos grasos libres.....	46
Figura 1.7. Circuito de combustible	65
Figura 2.1. Simulación del experimento 1 y su validación con los datos experimentales según ME Bambase y otros.....	94
Figura 2.2. Simulación del experimento 2A y su validación con los datos experimentales según Vicente y otros.	96
Figura 2.3. Simulación del experimento 2B y su validación con los datos experimentales según Vicente y otros.	98
Figura 2.4. Simulación del experimento 3 y su validación con los datos experimentales según M. L. Pisarello y otros.	100
Figura 2.5. Simulación de la concentración de catalizador para la concentración instantánea de consumo de los reactivos <i>A</i> y <i>T</i> y la formación de los productos <i>E</i> , <i>D</i> , <i>M</i> y <i>G</i> en los instantes 60 s, 300 s y 600s.....	103
Figura 3.1. Resultado gráfico del ensayo del motor (prueba 4), relacionando el consumo horario de combustible en función del par y las revoluciones (25% -50% de la potencia máxima y en el rango de 75% -90% de la velocidad máxima)..	121
Figura 3.2. Resultado del ensayo del motor (prueba 4), consumo horario de combustible en función de la potencia al freno y las revoluciones (25% -50% de la potencia máxima y en el rango de 75% - 90% de la velocidad máxima).	121

Figura 3.3. Resultado del ensayo del motor (prueba 4), rendimiento económico de combustible en función de la potencia y las revoluciones (25% -50% de la potencia máxima y en el rango de 75% - 90% de la velocidad máxima)..	124
Figura 3.4. Comparación de la potencia desarrollada por el motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado a las 0h de funcionamiento.....	127
Figura 3.5. Comparación de la potencia desarrollada por el motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado tras 50h de funcionamiento.....	128
Figura 3.6. Comparación del consumo específico de combustible del motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado a las 0h de funcionamiento.....	129
Figura 3.7. Comparación del consumo específico de combustible del motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado tras 50h de funcionamiento.....	130
Figura 3.8. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico para la prueba 4 (rendimiento económico vs potencia al freno).....	131
Figura 3.9. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico para la prueba 4 (rendimiento económico vs velocidad).....	131
Figura 3.10. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico en función del régimen de potencia para la prueba 2.....	132
Figura 3.11. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico en función del régimen de velocidad para la prueba 2.....	133
Figura 3.12. Validación del modelo de consumo específico en función del régimen de velocidad para la prueba 4.	133
Figura 3.13. Validación del modelo de consumo específico en función del régimen de velocidad para la prueba 2.	134
Figura 3.14. Representación axonométrica de la simulación con el modelo de rendimiento económico junto con los datos experimentales de la prueba 4.	135

Figura 3.15. Representación con curvas de nivel resultado de la simulación con el modelo de rendimiento económico.	136
Figura 3.16. Representación plana del régimen de potencia y de velocidad en función del rendimiento económico simulado (curvas de rendimiento).	136
Figura 3.17. Representación de las curvas de iso-rendimiento económico estimado incluyendo la alimentación máxima.	137
Figura 3.18. Representación axonométrica de la simulación con el modelo de consumo específico junto con los datos experimentales de la prueba 4.	138
Figura 3.19. Representación con curvas de nivel resultado de la simulación con el modelo de consumo específico.	138
Figura 3.20. Representación plana del régimen de potencia y de velocidad en función del consumo específico.	139
Figura 3.21. Representación de las curvas de iso-consumo específico estimado incluyendo la alimentación máxima.	139
Figura 4.1. Inyector y su despiece.	153
Figura 4.2. Muestras en EMC tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.	156
Figura 4.3. Muestras en EMCo tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.	156
Figura 4.4. Muestras en EMP tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.	156
Figura 4.5. Muestras en EMS tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.	157
Figura 4.6a. Variación de índice de acidez (TAN) de los distintos biodiésel (EMC: Colza; EMCo: Coco; EMP: Palma; EMS: Soja) tras 1100 h de inmersión para cada tipo de pieza (SP: sin inmersión; P1: con pieza 1; P2: con pieza 2; P3: con pieza 3; P4: con pieza 4; P5: con pieza 5; P6: con pieza 6; P7: con pieza 7)	157
Figura 4.6b. Incremento de índice de acidez (%) de los distintos biodiésel (EMCO: Coco; EMC: Colza; EMP: Palma; EMS: Soja) tras	

1100 h de inmersión para cada tipo de pieza (P1: con pieza 1; P2: con pieza 2; P3: con pieza 3; P4: con pieza 4; P5: con pieza 5; P6: con pieza 6; P7: con pieza 7).	158
Figura 4.7. Espectro XPS de la superficie de la pieza 2 en EMS tras la limpieza posterior a la prueba de inmersión.	159
Figura 4.8. Espectro XPS de la superficie de la pieza 2 en EMS tras el último barrido con <i>Ar</i>	160
Figura 4.9. Espectro XPS para el <i>Fe</i> de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con <i>Ar</i>	161
Figura 4.10. Espectro XPS para el <i>C</i> de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con <i>Ar</i>	163
Figura 4.11. Espectro XPS para el <i>O</i> de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con <i>Ar</i>	164
Figura 4.12. Espectro XPS para el <i>Co</i> de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras varios barridos con <i>Ar</i>	165
Figura 4.13. Espectro XPS para el <i>Cu</i> de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con <i>Ar</i>	166
Figura 4.14. Espectro XPS para el <i>Zn</i> de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con <i>Ar</i>	167

Lista de tablas

Tabla 1.1. Objetivos globales nacionales en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final para 2020.	32
Tabla 1.2. Producción de biodiésel de los países de la Comunidad Europea entre los años de 2002 y 2011	41
Tabla 1.3. Relación entre producción de semilla, equivalencia en aceite y biodiésel obtenido de para distintos cultivos	49
Tabla 1.4. Composición en %(m/m) de los ácidos grasos de aceites vegetales.....	50
Tabla 1.5. Comparativa de especificaciones exigidas en los biodiésel por la normativa europea y por la normativa estadounidense frente a la norma general del diésel.....	59
Tabla 1.6. Materiales típicos utilizados en la construcción de los componentes del sistema de combustible del motor diesel.....	67
Tabla 1.7. Compatibilidad con materiales plásticos con biodiésel	69
Tabla 1.8. Resultados de pruebas estáticas de desgaste de motores usando biodiésel y comparación con diésel.	71
Tabla 1.9. Resultados de pruebas de desgaste de motores circulando usando biodiésel y comparación con diésel.	71
Tabla 2.1: Composición de la reacción de metanólisis de aceite de girasol para una temperatura de 60°C con una velocidad de mezcla de 400 rpm y una concentración de catalizador (NaOH) del 05 % en peso.....	93
Tabla 2.2: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas	94
Tabla 2.3. Composición de la reacción de metanólisis de aceite de girasol para una temperatura de 25°C con una velocidad de mezcla de 600 rpm y una concentración de catalizador (KOH) del 1,5 % en peso.....	95
Tabla 2.4: Efecto de la concentración de catalizador (KOH) sobre la producción de biodiésel a partir de aceite de girasol y metanol (25°C y 600 rpm).....	97

Tabla 2.5: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas	99
Tabla 2.6: Concentraciones de <i>FFA</i> , <i>E</i> y <i>W</i> en la reacción de aceite de girasol con etanol para una temperatura de 70°C y una concentración de catalizador (H_2SO_4) del 0,2 % en volumen.....	99
Tabla 2.7a: Estadística de la simulación de los experimentos 1, 2A y 3 para cada uno de los reactivos y productos considerados.....	101
Tabla 2.7b: Estadística de la simulación del experimento 2B.....	101
Tabla 2.8: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas.....	102
Tabla 2.9: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación para e análisis de la concentración de catalizador.....	102
Tablas de selección para k_i . Anexo.....	109
Tabla 3.1. Caracterización de los combustibles empleados según Dorado y otros [1].....	122
Tabla 3.2. Coeficientes de regresión y su estadística para la expresión 3.4 (rendimiento económico estimado).....	125
Tabla 3.3. Coeficientes de regresión y su estadística para la expresión 3.5 (consumo específico estimado).....	126
Tabla 4.1. Propiedades de origen del biodiésel de aceite de coco (EMC), de aceite de colza (EMCo), de aceite de palma (EMP) y de aceite de soja (EMS).....	152
Tabla 4.2. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de <i>Fe</i>	161
Tabla 4.3. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de <i>C</i>	163
Tabla 4.4. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de <i>O</i>	164
Tabla 4.5. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de <i>Co</i>	165
Tabla 4.6. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de <i>Cu</i>	166
Tabla 4.7. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de <i>Zn</i>	167

Símbolos, acrónimos y abreviaturas

A	Alcohol
Al	Aluminio
Ar	Argon
B100	en mezclas 100% biodiésel
B15	en mezclas diesel con 15% de biodiésel
BCO	Aceite de <i>Brassica carinata</i>
C	Carbono
COO	Aceite de coco
Co	Cobalto
q_e	Consumo específico
CO	Aceite de colza
Cr	Cromo
Cu	Cobre
D	Diglicéridos
E	Esteres
EMCO	Ester metílico de aceite de coco
EMC	Ester metílico de aceite de colza
EMP	Ester metílico de aceite de palma
EMS	Ester metílico de aceite de soja
Et	Etanol
FAO	Organización para la alimentación y la agricultura
Fe	Hierro
FFA	Ácidos grasos libres
Fp	Punto de inflamación
G	Glicerina
H_u	Poder calorífico inferior
K	Potasio
k_i	constantes de velocidad cinética, coeficientes de regresión
M	Monoglicéridos, par motor
Me	Metanol
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno

<i>N</i>	Nitrógeno,
<i>n</i>	Velocidad angular
<i>Na</i>	Sodio
<i>N_f</i>	Potencia al freno
Ni	Potencia indicada
OA	Ácido oleico
PANER	Plan de acción nacional de energías renovables de España
PO	Aceite de palma
PoO	Aceite de <i>Pongamia</i>
<i>P_r</i>	Presión atmosférica
Q	Consumo de combustible
η_e	Rendimiento económico
RME	Ester metílico de colza
S	Azufre
SFO	Aceite de girasol
<i>Sn</i>	Estaño
<i>T</i>	Triglicéridos
TAN	Índice de acidez
<i>T_r</i>	Temperatura ambiente
UCO	Universidad de Córdoba
UE	Unión Europea
USA	Estados Unidos de América
<i>W</i>	Agua
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
<i>Zn</i>	Cinc

Resumen

Los motores a Diesel representan un capítulo bastante amplio en la tanto en la industria del automóvil como en la del transporte en general, tanto que en automóviles han llegado a ser la mayoría en producción y ventas en Europa. El impacto que viene ocasionado el uso de los hidrocarburos y combustibles fósiles en el medio ambiente ha motivado la necesidad de buscar otros tipos de energías alternativas que sean sostenibles. La mayoría de los países desarrollados son cada vez más conscientes de la importancia de la preservación del medio ambiente. En este sentido, para lograr un alto nivel de protección del medio ambiente, se han puesto en marcha políticas de fomento de la utilización de las energías renovables, castigando la emisión de contaminantes y financiando la investigación en este sector. Entre las muchas alternativas, los biocombustibles para motores diésel que se obtienen a partir de aceites vegetales o grasas animales son denominados biodiésel. Los aceites vegetales constituyen la materia prima principal en la producción de biodiésel mediante procesos de esterificación y de transesterificación. Se ha comprobado que el uso de estos biodiésel en motores diésel presentan prestaciones mecánicas (potencias y rendimientos) similares o próximos en comparación con la utilización de diésel mineral. Sin embargo existe preocupación sobre la compatibilidad de los materiales que se utilizan actualmente en la fabricación de estos motores frente al uso del biodiésel. El biodiésel, con distintas características químicas respecto del diesel, interactúa con los materiales de una manera diferente y puede causar ataque corrosivo y tribológico de los componentes metálicos y degradar partes de componentes plásticas como los elastómeros.

En la búsqueda de la viabilidad económica que permita un biodiésel rentable, entre otras técnicas, se hace necesario trabajar con modelos matemáticos que simulen la totalidad o al menos partes diferenciadas del conjunto biodiésel-motor diesel. La producción de estos combustibles es una de estas partes y los modelos de cinéticos constituyen una de las líneas de investigación en la producción de biocombustibles.

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado un modelo cinético para la obtención de biodiesel mediante esterificación y transesterificación de aceites vegetales, utilizando entre otros metanol como alcohol, en la presencia de diversos catalizadores y utilizando variadas condiciones experimentales. El objetivo del modelo ha sido buscar un pronóstico de la evolución con el tiempo de los sistemas de transformación de reactivos a productos y validarlos con los resultados del experimento de laboratorio o de la toma de muestras de la refinería.

Como se ha indicado, el uso del biodiésel en motores diesel, entre otras condiciones, se deben garantizar las prestaciones técnicas del motor, como potencia, revoluciones o rendimientos. Para ello los diferentes tipos de biodiésel han de ser probados en bancos de ensayo y obtener los resultados en un motor. En base a estos ensayos se ha de comparar los resultados obtenidos del biodiésel en ese motor frente a los resultados obtenidos con un diesel fósil en el mismo. En el presente trabajo de investigación se ha estudiado dicha comparativa, estableciendo adicionalmente un modelo empírico que determina el rendimiento económico del motor ensayado así como el consumo específico de combustible en el mismo.

Otras de las condiciones para el uso del biodiesel en motores diésel es el deber garantizar la compatibilidad de materiales antes mencionada. Según su procedencia, cada biodiésel interaccionará con los materiales del motor a lo largo de su recorrido por el circuito de alimentación, desde su almacenaje hasta transformación en gases de escape resultado de la combustión, de forma diferente. En el presente trabajo de investigación se ha probado la interacción de biodiésel de diferentes procedencias con un elemento del circuito de alimentación, concretamente el conjunto de piezas que constituye el inyector a diferentes condiciones.

Finalmente, se ha incluido una sección de conclusiones generales, futuras líneas de investigación y un compendio de las referencias empleadas en esta tesis doctoral.

Abstract

Diesel engines are a fairly large chapter in the automotive industry and the overall transport. The impact that has caused the use of oil and fossil fuels on the environment has led to the need to seek other types of alternative energy that are sustainable. Most developed countries are increasingly aware of the importance of environmental preservation. Thus, to achieve a high level of environmental protection, they have launched policies promoting the use of renewable energy, punishing the emission of pollutants and funding research in this area. Among the many alternatives are the biofuels for diesel engines, called biodiesel. Vegetable oils are the main raw material in the production of biodiesel by esterification processes and transesterification. It has been found that the use of biodiesel in these diesel engines have mechanical performance (power and efficiency) similar or next compared with the utilization of mineral diesel. However, there is concern regarding the compatibility of the materials currently used in the manufacture of these motors from the use of biodiesel. The biodiesel, with different chemical characteristics respect to diesel, interacts with a material in different terms and can cause a corrosion attack and component plastic degradation and elastomers.

In finding economic viability to obtain a profitable biodiesel, among other techniques, it is necessary to work with mathematical models which simulate the whole or at least different parts of the set, biodiesel and diesel engine. The production of these fuels is one of these parties and kinetic models constitute one of the lines of research in the production of biofuels.

In the present research we have studied a kinetic model for the production of biodiesel by esterification and transesterification of vegetable oils using various experimental conditions. The aim of the model has been searching for a prediction of the evolution over time of the transformation of reactives to products and validating the results with the laboratory experiments.

As indicated, the use of biodiesel in diesel engines it must ensure the performance of the engine, the power and the speed. To this end, various types of biodiesel must be tested in test rigs and obtain the results in an engine. Based on these tests were compared the results obtained in that motor using a biodiesel and a fossil diesel. In the present research we have studied this comparison, further establishing an empirical model that determines economic performance and specific fuel consumption in it.

Other conditions for the use of biodiesel in diesel engines are the duty to ensure the compatibility of materials. Each biodiesel interacts with the different materials of the engine, differently. In the present research has proven the interaction of biodiesel from different backgrounds with the set of pieces that constitute a injector of a engine diesel.

Finally, we have included a section of general conclusions, the future research and a summary of the references used in this thesis.

Capítulo 1.

Introducción

1.1 Introducción

Técnicamente el motor diesel es más eficiente que el de gasolina, debido a que comprime y aprovecha durante más tiempo la mezcla de aire y combustible, teniendo más capacidad de mover grandes cargas. Su principal desventaja venía siendo la velocidad, principalmente porque habían sido diseñados más para el transporte de carga y trabajo pesado que para su uso en vehículos livianos. Hoy los motores diésel han llegado a ser iguales o más potentes que los motores de gasolina, y lo más importante, más eficientes en relación al consumo del combustible fósil.

Los combustibles fósiles son la fuente energética más disponible que ha permitido en mayor medida el desarrollo industrial, la revolución en los transportes y la mecanización en el sector de agrario, lo que ha permitido resolver la mayoría de las necesidades energéticas del ser humano. Estas necesidades energéticas han ido aumentando rápidamente, por lo que se está produciendo un excesivo consumo de combustibles fósiles con el problema añadido de que las reservas son limitadas y cada vez es más difícil encontrar yacimientos o los encontrados sea rentables para su explotación. Estas razones han provocado la búsqueda de alternativas energéticas a los combustibles fósiles [1,2].

En relación al petróleo, sólo en el sector del transporte se consume el 30% de toda la energía utilizada en el mundo. En la Unión Europea esta cifra es del 32% y en España del 39%. Actualmente se consumen diariamente 83,7

millones de barriles de petróleo en todo el mundo y las estimaciones indican que esta cifra aumentará hasta llegar a los 112 millones de barriles diarios en 2020. La cantidad de petróleo que se utiliza cada año es cuatro veces superior a la que se descubre. El petróleo no se acabará a corto plazo, pero extraerlo cada vez es menos rentable. En base a esto, la escasez de petróleo está asegurada, por lo que encontrar y desarrollar soluciones alternativas es una cuestión tanto ambiental como estratégica para el futuro [3]. El suministro futuro va a depender de nuevos yacimientos, aunque sean de pequeño tamaño, y de las mejoras tecnológicas en la extracción de los grandes pozos existentes, en su mayoría explotándose desde 1970.

La búsqueda de estas alternativas es aun más necesaria si se considera que el uso masivo de combustibles fósiles en el último siglo ha acarreado diversos y graves problemas ambientales. Una mayor conciencia social sobre los impactos de las emisiones de los combustibles fósiles en el medio ambiente y sus peligros potenciales para la salud han concienciado a los gobiernos de todo el mundo para imponer restricciones a las emisiones de los combustibles fósiles, a fin de reducir las emisiones de CO₂ y disminuir el calentamiento global [4-6].

A esta circunstancia hay que añadir la utilización del petróleo como acicate político, a lo cual contribuyen otras circunstancias como geopolíticas, de inestabilidad social y las características culturales de los países productores. Todo esto contribuye a fluctuaciones en el precio del barril de petróleo, que oscila entre máximos y mínimos muy alejados y que provoca una incertidumbre en las previsiones económicas del mundo occidental, debido a la dependencia que se tiene de este producto. En consecuencia, parece vital la necesidad urgente de realizar trabajos de investigación para desarrollar combustibles alternativos viables.

Las circunstancias económicas y ambientales referidas han permitido tomar conciencia del valor de unos bienes escasos, de su ineludible desaparición al constituir fuentes no renovables de energía, y de la imperiosa necesidad de encontrar nuevos recursos energéticos que, en un futuro próximo, sustituyan a los primeros. Entre estas, se encuentra la utilización de energías renovables

procedentes directa o indirectamente de la energía solar, como por ejemplo, la energía almacenada en la biomasa.

Entre muchas otras alternativas, los biocombustibles para motores diésel que se obtienen a partir de aceites vegetales o grasas animales son denominados biodiésel. El biodiésel es un combustible ecológico que puede ser utilizado en motores diesel en lugar de los combustibles fósiles de origen constituyendo la opción más aceptada, siempre con la preocupación de mantener los niveles de calidad que el diesel mineral ofrece y con la preocupación de reducir los niveles de contaminación ambiental.

En la primera década del presente siglo surgieron diversas directivas europeas relacionadas con la producción de biocarburantes, con el objeto de hacerlos más presentes dentro del mercado energético y con un horizonte de futuro para el año 2020:

- *Directiva 2003/17/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de marzo de 2003, por la que se modifica la Directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo.
- *Directiva 2003/30/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Esta Directiva tiene por objeto fomentar la utilización de biocarburantes y otros combustibles renovables como sustitutivos del gasóleo o la gasolina a efectos de transporte en los estados miembros, con el fin de contribuir a objetivos como el cumplimiento de los compromisos asumidos en materia de cambio climático, la seguridad de abastecimiento en condiciones ecológicamente racionales y la promoción de las fuentes de energía renovables. Establece el objetivo de que los biocarburantes alcancen una cuota de mercado sobre los carburantes utilizados en el sector del transporte del 5,75% (en unidades equivalentes de petróleo) para el año 2010.
- *Directiva 2003/96/CE* del Consejo, de 27 de octubre de 2003, por la que se reestructura el régimen comunitario de imposición de los productos

energéticos y de la electricidad. Recoge la posibilidad de aplicar reducciones o exenciones fiscales al consumo de biocarburantes.

- *Directiva de 2009/28/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado Miembro para el año 2020 [7].

En la tabla 1.1 se puede ver la cuota de energía, procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, en 2005 y el objetivo para 2020 en cada país de la Comunidad Europea.

En 2005, España, presentaban una cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, de 8,7%. Suecia, con 39,8% presentaba la mayor cuota. Como objetivo para 2020 España presenta un valor de 20%, Suecia seguiría encabezando los valores, siendo Reino Unido la que mayor aumento de cuota (13,70%) plantea en los 15 años.

1.1.1 Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011–2020

En España, según las previsiones establecidas en el PANER y de acuerdo con las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía, el consumo mundial de energía desde la actualidad hasta 2030 aumentará alrededor del 40%, impulsado fundamentalmente por la creciente demanda de las economías emergentes, especialmente China e India, que representarán más del 50% del incremento de la demanda. En este entorno, los combustibles fósiles seguirán aportando el 80% de la demanda energética mundial desplazando su consumo a Medio Oriente y Asia, dónde se localizará la mayor parte del incremento de la demanda de gas natural.

Tabla 1.1. Objetivos globales nacionales en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final para 2020 [7].

	<i>Cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2005 (S_{2005})</i>	<i>Objetivo para la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2020 (S_{2020})</i>
Bélgica	2,2 %	13 %
Bulgaria	9,4 %	16 %
República Checa	6,1 %	13 %
Dinamarca	17,0 %	30 %
Alemania	5,8 %	18 %
Estonia	18,0 %	25 %
Irlanda	3,1 %	16 %
Grecia	6,9 %	18 %
España	8,7 %	20 %
Francia	10,3 %	23 %
Italia	5,2 %	17 %
Chipre	2,9 %	13 %
Letonia	32,6 %	40 %
Lituania	15,0 %	23 %
Luxemburgo	0,9 %	11 %
Hungría	4,3 %	13 %
Malta	0,0 %	10 %
Países Bajos	2,4 %	14 %
Austria	23,3 %	34 %
Polonia	7,2 %	15 %
Portugal	20,5 %	31 %
Rumanía	17,8 %	24 %
Eslovenia	16,0 %	25 %
Eslovaquia	6,7 %	14 %
Finlandia	28,5 %	38 %
Suecia	39,8 %	49 %
Reino Unido	1,3 %	15 %

La Unión Europea, cuya dependencia energética alcanza actualmente el 53%, ve como viene aumentando su consumo energético y sus importaciones

energéticas y observa con preocupación las tendencias actuales [8]. Estas ideas quedan reflejadas en la figura 1.1.

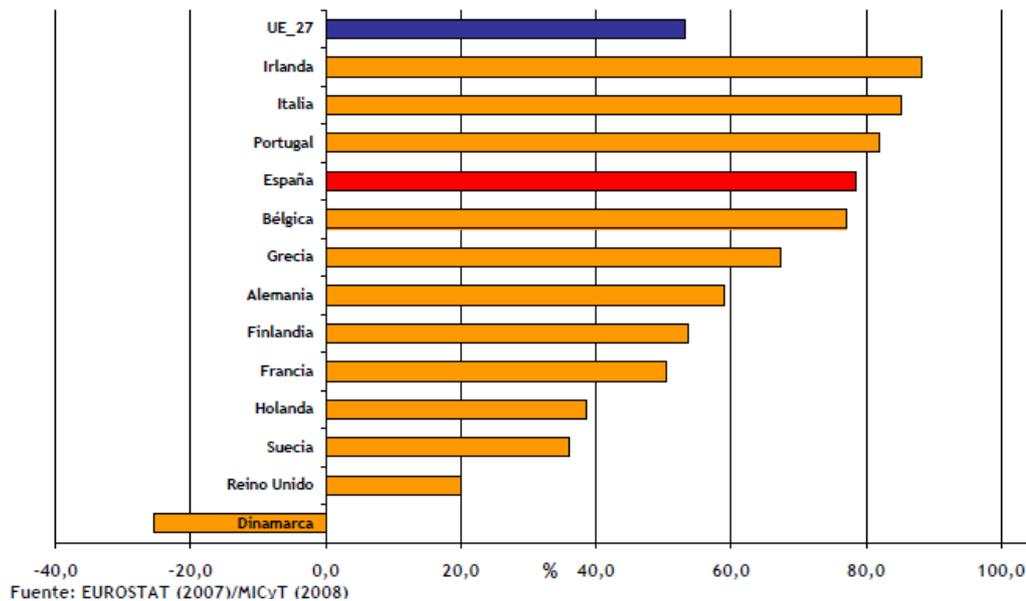


Figura 1.1. Dependencia energética UE27 en 2007/2008 [8]

En España, que presenta rasgos energéticos comunes con la UE, la presencia del petróleo y sus derivados en el consumo de energía primaria es notablemente superior a la media europea. Esto, unido a la baja producción interior de energía, prácticamente centrada en los recursos energéticos renovables, en la producción nuclear y en la pequeña contribución del carbón nacional, da lugar a una elevada dependencia exterior, cercana al 80% [8].

En el ámbito de la Unión Europea, cada vez ha sido más evidente la necesidad de un avance coordinado en la liberalización de los mercados, en la garantía del suministro, en el desarrollo de las infraestructuras de interconexión y en la reducción de emisiones contaminantes, entre otras materias. La política energética de España ha avanzado a lo largo de estos ejes comunes de manera armonizada con los países europeos, pero al mismo tiempo se ha singularizado para dar respuesta a los principales retos que han caracterizado tradicionalmente el sector energético español. De manera resumida, pueden sintetizarse en:

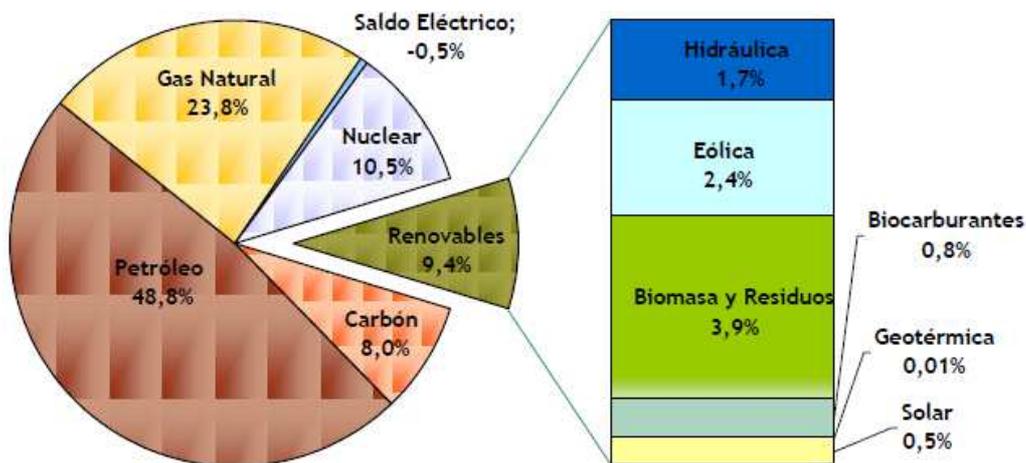
- Un consumo energético por unidad de producto interior bruto más elevado. Para producir una misma unidad de producto interior bruto, España consume más energía que la media de los países europeos, incluso en comparación con aquellos dotados con una estructura industrial y productiva y de un grado de desarrollo económico similar. Esta situación responde a factores de diversa índole, pero no se trata de una situación irreversible, sino del efecto de la acumulación de patrones de crecimiento económico muy intensivos en el consumo de energía. Para corregir esta tendencia, durante los últimos años, se han realizado importantes esfuerzos en materia de ahorro y eficiencia energética, que han permitido iniciar el camino hacia la convergencia con los valores medios europeos en intensidad energética, camino que es necesario recorrer en los próximos años.
- Elevada dependencia energética. La escasa presencia de yacimientos de energía primaria fósil ha supuesto históricamente una elevada tasa de dependencia energética en España. Esta mayor dependencia introduce fuentes de riesgo adicionales sobre los procesos productivos, como los relacionados con la garantía del suministro energético o con la volatilidad de los precios de los mercados internacionales.
- Elevadas emisiones de gases de efecto invernadero, explicadas fundamentalmente por el fuerte crecimiento de la generación eléctrica y de la demanda de transporte durante las últimas décadas [8].

Para dar respuesta a estos retos, la política energética en España se ha desarrollado alrededor de tres ejes: el incremento de la seguridad de suministro, la mejora de la competitividad de la economía y la garantía de un desarrollo sostenible económica, social y medioambientalmente.

El desarrollo de las energías renovables constituye una apuesta prioritaria de la política energética española. Las energías renovables tienen múltiples efectos positivos sobre el conjunto de la sociedad: entre otros, la sostenibilidad de sus fuentes, la reducción en las emisiones contaminantes, el cambio tecnológico, la posibilidad de avanzar hacia formas de energía más

distribuidas, la reducción de la dependencia energética y del déficit de la balanza comercial, el aumento del nivel de empleo y el desarrollo rural [8].

Las energías renovables en España han evolucionado hacia una participación creciente en el sistema energético, que se evidencia en la cobertura de la demanda, expresada tanto en términos de energía primaria como final. En 2009, año de referencia para la elaboración del PANER, las energías renovables han supuesto el 9,4% del abastecimiento de energía primaria y superado el 12% en términos de energía final bruta (figura 1.2).



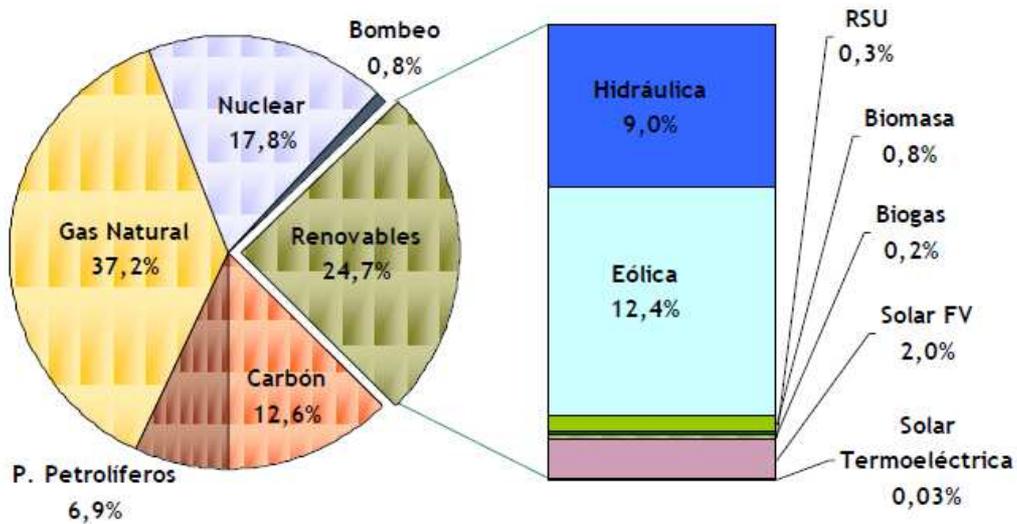
Fuente: MITyC/IDAE

Figura 1.2. Consumo de energía primaria en España en el año 2009 [8]

La producción eléctrica de origen renovable, oscilante debido a las variaciones climatológicas que inciden en los recursos hidráulicos, muestra una mayor estabilización, así como tendencia ascendente, a partir del 2005. En los últimos diez años, la producción eléctrica de origen renovable ha experimentado un incremento superior al 40%, alcanzando, en el año 2009, el 24.7% de la producción eléctrica bruta de España (figura 1.3) [8].

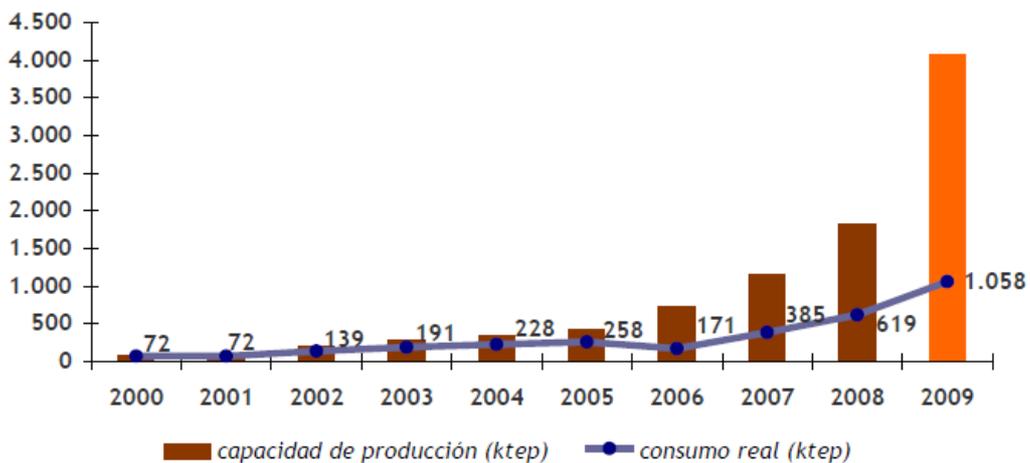
La evolución de la capacidad de producción de biocarburantes en España ha sido uno de los protagonistas y se caracteriza por los avances de las energías renovables en los últimos años. En el año 2009, las plantas de biocarburantes de España alcanzaron una capacidad de producción anual de más de 4

millones de tep (tonelada equivalente de petróleo). Sin embargo, el crecimiento de la capacidad de producción no ha ido acompañado de una evolución similar del consumo de biocarburantes (figura 1.4).



Fuente: MITyC / IDAE

Figura 1.3. Producción eléctrica en España en el año 2009 [8]



Fuente: MITyC/IDAE

Figura 1.4. Evolución de los biocarburantes en España (consumo y capacidad de producción) [8]

Para incentivar su despegue, se han tomado varias medidas, entre las que destaca la aprobación de la Orden ITC/2877/2008, de 9 de octubre, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines para el transporte.

La Directiva 2009/28/CE de 23 de abril de 2009, [7] relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE, establece un marco común para el fomento de la energía procedente de fuentes renovables. Fija objetivos nacionales obligatorios en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el transporte. Establece normas relativas a las transferencias estadísticas entre Estados miembros, los proyectos conjuntos entre Estados miembros y con terceros países, las garantías de origen, los procedimientos administrativos, la información y la formación, y el acceso a la red eléctrica para la energía procedente de fuentes renovables. También define criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos.

El RD 1088/2010, de 3 de septiembre, [93] por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, establece las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo.

Es de esperar que la consolidación del esquema recogido en la Orden Ministerial, junto con las acciones desarrolladas para proteger el mercado europeo y las especificaciones técnicas eviten las prácticas comerciales desleales y redunde en una mayor actividad de las plantas de producción españolas [8].

1.2 Biodiésel

Según la directiva 2003/30/CE, el biodiésel se define como ésteres metílicos, producidos a partir de un aceite vegetal o animal, de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocombustible [9]. Al producirse únicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales, se puede considerar que es renovable y biodegradable. La producción de biodiésel no es algo nuevo, ya que la idea de usar el aceite vegetal como combustible se remonta a 1895, fecha en la cual se empieza a concebir un motor tipo diesel. La idea fue desarrollada por Rudolf Diesel, que en 1909 fabricó el primer motor diesel que funcionaba con aceite vegetal (maní o cacahuete). En 1912, Rudolf Diesel dijo, *“el uso de los aceites vegetales como combustible en el motor puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden convertirse, con el curso del tiempo, en algo tan importante como el petróleo”*.

El aceite sin procesar también se puede utilizar en motores diesel, pero es necesario realizar una serie de ajustes en los motores. Al contrario del combustible diésel, el aceite vegetal está formado por hidrocarburos saturados (triglicéridos), es decir, ésteres formados por glicerina y ácidos grasos. Los ácidos grasos varían en su longitud de cadena de carbonos y en el número de enlaces dobles (X:Y respectivamente). El ácido palmítico (16:0), el ácido esteárico (18:0) y el ácido oleico (18:1) son los tres ácidos grasos más comunes. En todo caso, los aceites o grasas tienen una alta viscosidad (unas diez veces superior a la de un gasóleo), circunstancia por lo cual presentan grandes problemas en motores sin modificaciones. La esterificación y

transesterificación de los aceites resuelven este problema y permite que este producto pueda ser utilizado sin necesidad de modificar los motores [10].

Para lograr estos fines deben priorizarse cultivos que no generen productos comestibles, y en consecuencia que no entren en conflicto con problemas de alimentación, que puedan llevarse a cabo en regiones áridas o zonas menos favorecidas, que requieran poca mano de obra y cuidado, que presenten alto contenido en aceite y que sean resistentes a plagas y sequías. También es deseable que el follaje de la planta pueda ser utilizada como abonos o como piensos, lo cual daría a estos cultivos un valor añadido [4].

En cuanto a los aspectos medioambientales, el biodiésel es una alternativa interesante que permite reducir las emisiones causadas por el uso de los combustibles fósiles. En comparación con el gasoil, el biodiésel puede reducir en 78% las emisiones de dióxido de carbono, ya que las plantas para su desarrollo necesitan absorber este compuesto. El biodiésel, como producto obtenido a partir de fuentes renovables, permite establecer un circuito cerrado de carbono en el que el dióxido de carbono es absorbido cuando la planta crece y se libera cuando se quema el biodiésel en el motor de combustión [11].

Por otra parte, el biodiésel no contiene azufre, es biodegradable y reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono y compuestos aromáticos policíclicos. La presencia de nitrógeno en la materia prima original es un problema, ya que al incrementarse la temperatura de combustión, mayor es la formación de óxidos de nitrógeno. En todo caso esta pequeña desventaja queda compensada ampliamente por las otras ventajas.

La energía del biodiésel, procede del sol a través de la fotosíntesis de la biomasa. Sin embargo, para mantener la principal ventaja de su uso (medioambiental), los factores limitantes como el uso extensivo, el riego, y las prácticas de laboreo (fertilización y control de malezas) de la tierra, deben ser tomados en consideración y deben ser reducidas a niveles mínimos. La implementación de prácticas agrícolas eficientes es de especial interés para

preservar la fertilidad del suelo y reducir el uso de materias valiosas, tales como fertilizantes y agua.

1.2.1 Producción de biodiésel de los países UE27

La European Biodiesel Board es una organización sin fines de lucro, fundada en enero de 1997, que tiene como objetivo promover el uso de biodiésel en la Unión Europea [13]. Entre otras cosas, promueve actividades científicas, tecnológicas, económicas, legales y de investigación. Asimismo recoge, analiza, difunde información y estudia problemas de la industria del biodiésel y sugiere soluciones a nivel económico, político, jurídico, institucional y técnica

La tabla 1.2 muestra la producción de biodiésel de los países de la Comunidad Europea entre los años de 2002 y 2011, de acuerdo con los datos recogidos por la European Biodiesel Board.

Se puede observar, en la referida tabla, que Alemania ha sido el mayor productor en los 10 años. España ha aumentado mucho su producción, pasando a ocupar en 2011 el segundo lugar, seguida de Francia, Italia y Países Bajos. Los restantes países producen menos de 1 000 000 de toneladas al año.

Como complemento a lo anterior, debe indicarse que existen tres especificaciones estándares para los combustibles diésel y biodiésel: la norma EN 590, la DIN 51606 y la EN 14214. La norma EN 590 [72] describe las propiedades físicas que todos los combustibles diesel deben poseer para que sean comercializados en la Unión Europea, Republica Checa, Islandia, Noruega y Suiza, permitiendo la mezcla de 7% de biodiésel en el diésel. La norma DIN 51606 es la estándar alemana para el biodiésel. La norma EN 14214 (European Committee for Standardization, 2008) es la norma europea actual [70]. En Estados Unidos, la normalización se recoge de la Normas ASTM D-6751/02 [71].

Tabla 1.2. Producción de biodiésel de los países de la Comunidad Europea entre los años de 2002 y 2011 [13].

País	Producción de biodiésel, en miles de toneladas									
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Alemania	450	715	1035	1669	2662	2890	2819	2539	2861	4932
Austria	25	32	57	85	123	267	213	310	289	560
Bélgica				1	25	166	277	416	435	710
Bulgaria					4	9	11	25	30	348
Chipre				1	1	1	9	9	6	20
Dinamarca	10	40	70	71	80	85	231 ¹	233	246	250
Eslovaquia			15	78	82	46	146	101	88	156
Eslovenia				8	11	11	9	9	22	113
España		6	13	73	99	168	207	859	925	4410
Estonia				7	1			24	3	135
Finlandia						39	85	220 ²	288	340
Francia	366	357	348	492	743	872	1815	1959	1910	2505
Grecia				3	42	100	107	77	33	802
Hungría						7	105	133	149	158
Irlanda					4	3	24	17 ²	28	76
Italia	210	273	32	396	447	363	595	737	706	2265 ²
Letonia				5	7	9	30	44	43	156
Lituania			5	7	10	26	66	98	85	147
Luxemburgo										
Malta				2	2	1	1	1		5
P. Bajos					18	85	101	323	368	1452
Polonia				100	116	80	275	332	370	864
Portugal				1	91	175	268	250	289	468
R. Unido	3	9	9	51	192	150	192	137	145	404
Rep. Checa			60	133	107	61	104	164	181	427
Rumania					10	36	65	29	70	277
Suecia	1	1	1.4	1	13	63				277
Total	1065	1433	1645.4	3184	4890	5713	7755	9046	9570	22257

1: De 2008 a 2010 los valores incluyen la producción de Suecia;

2: A partir de este año incluye producción de hidro-diesel

1.2.2 Transformación de aceites y grasas en biodiésel

Los métodos disponibles para transformar los aceites vegetales en carburantes son los siguientes:

Uso directo y mezcla con gasóleo

El aceite puede ser usado directamente como combustible o bien mezclado con gasóleo, dada su naturaleza líquida, portabilidad, contenido de calor (80% del combustible diesel y disponibilidad. Además es renovable. Sin embargo presenta mayor viscosidad, baja volatilidad y presenta reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturadas.

Su utilización en motores diésel genera la formación de coque, depósitos de carbono y anillos de lubricación adheridos en los cilindros de los motores. Además produce espesantes y gelificantes en el aceite lubricante.

Microemulsiones

Son microemulsiones de aceite y alcohol etílico que sustituyen al diésel con una temperatura de ignición entre 254°C y 285°C y un nº de cetano entre 40 y 55. Realmente forman microestructuras con dimensiones generalmente en el rango 1-150nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles. Dado esto presenta una buena atomización durante la combustión y tiene viscosidad muy baja. En contra tienen un menor número de cetano y bajo contenido de energía.

Su utilización en motores diésel genera una combustión incompleta, la formación de depósitos de carbón pesados y un aumento de la lubricación del aceite.

Craqueo térmico (Pirolisis)

La pirolisis consiste en la descomposición térmica de una sustancia en otra u otras, en presencia o no de un catalizador. La pirolisis y craqueo catalítico

de aceites y grasas origina alcanos, alquenos, alcadienos, ciclo-alcanos, alquilbencenos, ácidos carboxílicos, aromáticos y pequeñas cantidades de productos gaseosos. El proceso implica el calentamiento en ausencia de aire u oxígeno y la rotura de enlaces químicos para producir moléculas más pequeñas. Materias primas adecuadas para la pirolisis pueden ser aceites vegetales, grasas animales, ácidos grasos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos. Químicamente es similar a los derivados de petróleo, gasolina y diésel. Sin embargo precisa mucha energía durante el craqueo, lo que genera mayores costes finales.

Esterificación y transesterificación

Es la reacción de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar entre otros productos ésteres. Presenta mayor número de cetano, produce menos emisiones y da alta eficiencia de combustión. El mayor inconveniente se encuentra en la eliminación de los subproductos (glicerina y aguas residuales)

Realmente, solo en el último caso se obtiene un verdadero biodiésel y es el método más comúnmente utilizado para su obtención a través de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales [14,15].

Las principales ventajas de los aceites vegetales como combustibles diésel, como ya ha sido referido, son en general, la disponibilidad, el ser renovables, tener menor contenido de azufre y de contenido de aromáticos y ser biodegradables. Las principales desventajas de aceites vegetales como combustible diesel son en general una mayor viscosidad, menor volatilidad y la reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados.

1.2.3 Esterificación y transesterificación de aceites vegetales

Como se ha iniciado en el epígrafe anterior, la transesterificación de aceites vegetales constituye un método eficaz para proporcionar un combustible con propiedades químicas similares a las del gasóleo. Esta reacción química de

transesterificación de un aceite, o grasa animal, consiste en la conversión de un éster de ácido graso en otro éster del mismo ácido (figura 1.5). En la reacción los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, produciendo ésteres (biodiésel) y glicerina. Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio [16].

De los triglicéridos se obtiene el diglicérido, a continuación, del diglicérido se produce el monoglicérido y en el último paso, de los monoglicéridos se obtiene la glicerina. Como consecuencia de lo anterior, durante el proceso se liberan tres moléculas de ésteres metílicos, es decir, tres moléculas de biodiésel. La relación estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3:1. Sin embargo, dado el carácter reversible de las reacciones, un exceso del alcohol es apropiado para desplazar la reacción hacia la derecha, es decir, hacia el producto deseado [16].

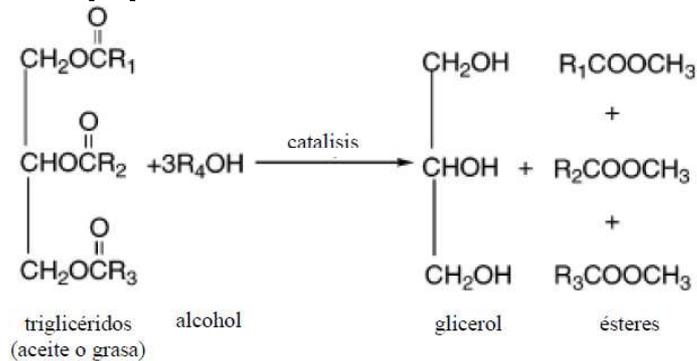


Figura 1.5. Esquema de la transesterificación catalítica de un aceite con metanol.

Aunque se trata de un proceso bien conocido, ya que, en 1864, Rochleder describió la preparación de glicol a partir de la etanólisis de aceite de ricino [17], la proporción de los reactivos afecta al proceso, en términos de eficiencia de conversión [18] y este factor difiere según el aceite vegetal. Varios investigadores han identificado las variables más importantes que influyen en la reacción de transesterificación [19-22]. En este sentido, es importante caracterizar el aceite, es decir, definir la composición de ácidos grasos, contenido de agua y el índice de peróxidos, determinando la

correlación entre ellos y la viabilidad para convertir el aceite en biodiésel [23,24].

Uno de los principales problemas relacionados con la amplia aceptación de biodiésel es su viabilidad económica. En este sentido, para ampliar el uso del biodiésel, es importante reducir los costes relacionados con la producción de biodiésel, en caso contrario, la transesterificación de aceites proporciona un combustible costoso en comparación con el gasóleo. De hecho, se ha observado que aproximadamente el 70-95% del coste final del biodiésel deriva de los costes de las materias primas [25,26]. Así que, para disminuir el costo final del biodiésel, es importante seleccionar materias primas de bajo costo, como la reutilización de los aceites comestibles de fritura usado [27-39]. que se caracteriza por una alta cantidad de ácidos grasos libres (*FFA*). Además, es preciso tener en cuenta los ensayos de laboratorio necesarios para la optimización de los parámetros que participan en la transesterificación de los aceites o grasas, según las condiciones de trabajo.

Según Freedman y otros[30], Liu [31] y Mittelbach y otros[32], el aceite o la grasa utilizada en reacciones de transesterificación alcalina debe contener no más del 1% de ácidos grasos libres, lo que equivale a 2 mg KOH/g de triglicéridos. Si el nivel de *FFA* es superior, la saponificación dificulta la separación de los ésteres de glicerina y reduce el rendimiento y la tasa de formación de biocombustible. Canakci y Van Gerpen [33] incluso recomiendan que la acidez esté por debajo de 1 mg KOH/g de triglicéridos (es decir, un contenido de 0,5% de *FFA*). Van Gerpen [34] obtuvo biocombustible sin disminuir rendimiento (93-98% a 86-87%) a partir de aceite con presencia de 6,66% de *FFA* a través de la destrucción de los fosfolípidos del catalizador. Según Meher y otros [35], los *FFA* y la humedad de las materias primas son las dos variables que dictan la viabilidad de la transesterificación de los aceites vegetales.

Como se ha indicado, esto representa un problema clave durante la transesterificación alcalina común. El catalizador alcalino reacciona con *FFA* y produce jabón (reacción de saponificación), con la consecuente reducción del rendimiento de biodiésel. La formación de jabón también aumenta la

viscosidad y conduce a la formación de gel. Se precisa por lo tanto de una primera etapa consistente en la esterificación

Aunque el proceso que se utiliza para la producción de biodiésel es la transesterificación, la esterificación se viene aplicando combinándolo con la transesterificación de cara a aprovechar el subproducto de ácidos grasos y producir asimismo biodiésel. La esterificación de ácidos grasos libres (figura 1.6) se lleva a cabo con un catalizador ácido, normalmente ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico sirve en este caso tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción. Durante la etapa de esterificación (normalmente llamado "pretratamiento"), el catalizador ácido convierte la FFA en ésteres [36].

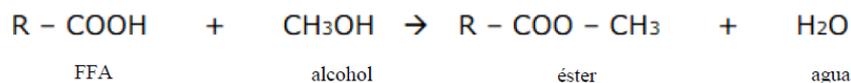


Figura 1.6. Esquema de la esterificación catalítica de los ácidos grasos libres.

En este primer proceso los ácidos grasos libres reaccionan con un alcohol en la presencia de un catalizador ácido originando ésteres y agua. Luego será seguida de una segunda etapa que vendrá dada por la transesterificación de los triglicéridos por alcoholisis con un catalizador básico, originando ésteres y glicerina.

1.2.3.1 Catalizadores

Homogéneos básicos

NaOH, KOH, NaCH₃O son los más comunes pues proporcionan mejores rendimientos y el biodiésel presenta mejor calidad final. Sin embargo son más difíciles de recuperar o separar y provocan la aparición de jabón. También presentan el problema de su incompatibilidad con la presencia de ácidos libres. Una excesiva acidez libre da lugar a la inactivación del catalizador básico debido a la reacción de éstos con los ácidos libres.

Homogéneos ácidos

El ácido sulfúrico, sulfónico son catalizadores que proporcionan altos rendimientos, pero la reacción es más lenta y requieren temperaturas superiores, pero son eficientes en aceites que posean índices de acidez superiores al 1%.

Heterogéneos

Con la utilización de estos catalizadores, se pretende reducir los problemas relacionados con la separación del catalizador y con la formación de jabón. Está siendo estudiada la utilización de algunos catalizadores heterogéneos sólidos, principalmente: ZrO_2 , ZnO , CaO , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/KI , zeolitas, etc.

Catálisis Enzimática (lipasas)

Los biocatalizadores están empezando a ser estudiados como alternativas a la catálisis homogénea y heterogénea. Potencialmente pueden ser buenos catalizadores y muy selectivos, pero presentan el problema de su separación y reutilización. Además, estos catalizadores son muy caros.

La selección del catalizador por tanto depende de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite. La reacción catalizada por una base presenta una mejor conversión en un corto tiempo para aceites con menores cantidades de *FFA*, mientras que para aceites con una mayor cantidad de *FFA* la esterificación catalizada por un ácido, seguida de una transesterificación, es más adecuada. La transesterificación catalizada por álcalis es mucho más rápida que la transesterificación catalizada por un ácido y es el método más utilizado con fines comerciales. Además, los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los compuestos ácidos, por lo que los procesos industriales, por general, prefieren los catalizadores básicos, tales como alcóxidos de metales alcalinos e hidróxidos, así como carbonatos de sodio o de potasio [37].

Los catalizadores ácidos simultáneamente pueden llevar a cabo las reacciones de esterificación (transformación de los ácidos grasos libres) y

transesterificación y en medio ácido, el agua no es perjudicial para el rendimiento de la reacción, evitándose la formación de jabones [38].

1.2.3.2 Variables más importantes que afectan a la reacción de esterificación y la reacción de transesterificación

Aunque estos son procesos bien conocidos, la proporción de los reactivos afecta el proceso en términos de eficiencia de conversión y este factor difiere dependiendo de la materia prima [39]. Entre las variables más importantes que afectan a la reacción de esterificación y la reacción de transesterificación, hay propiedades físicas y químicas de los triglicéridos (materia prima), el tipo y la cantidad de alcohol, el tipo y la cantidad de catalizador, la temperatura de reacción, el tiempo de agitación y la reacción, etc [40].

1.2.3.2.1 Materia prima

Se han identificado más de 350 cultivos oleaginosos que contienen los triglicéridos que se necesitan para obtener los ésteres. Las materias primas de mayor potencial estudiadas y usadas en la producción de biodiésel son:

- Aceites vegetales convencionales: colza, girasol, soja, palma y coco.
- Aceites vegetales alternativos: *Brassica carinata*, *Crambe abyssinica*, *Cynara cardunculus*, *Camelina sativa*, *Jatropha curcas*, *Pongamia* y *Ricino comunis*.
- Aceites de semillas modificadas genéticamente: girasol alto oleico.
- Grasas animales: búfalo, cerdo, gallina, vaca y los subproductos de la producción de ácidos grasos omega 3 provenientes del pescado.
- Aceites de fritura usados.
- Microalgas y producciones microbianas, las cuales pueden crecer usando materiales cloacales y sin desplazar la tierra usada para producir comida.

También aceite de halófitas como la salicornia que crecen en agua salada, generalmente en costas, donde no se puede cultivar otra cosa.

El presente trabajo de investigación se han utilizado aceite de girasol (SFO), aceite de coco (COO), aceite de colza (CO), aceite de palma (PO) y aceite de soja (SO). También, a efectos comparativos con la bibliografía, se utilizó aceite de algarrobo aceitero o *Pongamia* (PoO) y aceite de mostaza de Abisinia o *Brassica carinata* (BCO).

La tabla 1.3 muestra varios productos agrícolas que pueden ser usados para producir biodiésel, su contenido en aceite, así como el rendimiento de biodiésel por hectárea.

Tabla 1.3. Relación entre producción de semilla, equivalencia en aceite y biodiésel obtenido de para distintos cultivos [41].

Cultivo	Semilla, kg/ha	Aceite			Biodiesel ¹
		%	Kg/ha	Litros/ha	Litros/ha
Palma	25000	20	5000	5950	5712
<i>Jatropha</i>	3500	40	1400	1505	1445
Ricino	2500	50	1250	1344	1290
Maní	2000	50	995	1070	1027
Colza	2000	44	880	946	908
Girasol	1960	40	784	843	809
Tung	3000	20	600	645	619
Soja	2700	18	486	523	502
Cártamo	1200	40	480	516	495
Algodón	930	16	149	160	154

1. Considerando un factor de conversión de 0.96

Se puede observar que el rendimiento en biodiésel depende del contenido en aceite. Los cultivos con mayor contenido en aceite son el ricino y el maní.

La tabla 1.4 se muestra la composición en ácidos grasos de los aceites empleados en este trabajo. Puede observarse que, para los aceites de colza, girasol y soja, los ácidos más representativos son los ácidos oleico y linoleico.

También existen cantidades apreciables de ácido linolénico y palmítico, y cantidades menores de otros ácidos como el esteárico o erúcido.

Tabla 1.4. Composición en %(m/m) de los ácidos grasos de aceites vegetales [42].

Ácido	X:Y ¹	Colza	Coco	Girasol	Soja	Palma
Caproico	06:0	0.5	0	0	0	0
Caprílico	08:0	7.1	0	0	0	0
Cáprico	10:0	6.0	0	0	0	0
Mirístico	14:0	18.5	0.1	0	0	1
Láurico	12:0	47.1	0	0	0	0
Palmítico	16:0	4.1	9.1	6.4	9.7	44.4
Palmitoleico	16:1	0.3	0.0	0.1	0	0.2
Esteárico	18:0	1.8	2.8	2.9	3.5	4.1
Oleico	18:1	60.9	6.8	17.5	25.2	39.3
Linoleico	18:2	21	1.9	72.9	55.2	10
Linolénico	18:3	8.8	0.1	0	6.4	0.4

1. X representa el número de átomos de carbono. Y representa el número de dobles enlaces

La calidad del biodiésel depende de la composición de los ácidos grasos de la materia prima. No obstante, la capacidad de cualquier material combustible, como el biodiésel, puede estar influenciada por contaminantes procedentes de fuentes de producción entre otros tipos. En todo caso, la naturaleza de los componentes de los combustibles, en última instancia, determina las propiedades del combustible. Algunas de las propiedades, incluidas en las especificaciones de las normas, pueden estar relacionadas con la estructura de los ésteres grasos que comprende el biodiésel. Sin embargo, como el biodiésel consiste en ésteres de ácidos grasos, no sólo la estructura de los ácidos grasos, sino también la fracción de éster derivada del alcohol puede influir sobre las propiedades biodiésel. Las propiedades de un biodiésel, que están relacionadas con la estructura de sus componentes son el número de cetano, la calidad de la combustión, el poder calorífico, el flujo en frío, la estabilidad a la oxidación, la viscosidad y la lubricidad [5, 43] entre otras.

La mejora de estas propiedades de forma conjunta, puede resultar muy difícil dado que la solución de un problema pueda agravar otro. Por ejemplo, se ha demostrado que el número de cetano, un parámetro relacionado con la calidad de la combustión de un combustible diesel, disminuye con la disminución de la longitud de la cadena, con el aumento de las ramificaciones y con el aumento de la insaturación de la cadena de los ácidos grasos. En general, cuanto mayor sea el número de cetano, mejor es la calidad de de la combustión. Sin embargo, los ésteres saturados, que tienen un número de cetano alto y por lo tanto ventajoso, poseen propiedades de flujo en frío pobres, es decir, se congelan a temperaturas relativamente altas. Por el contrario, los ésteres de ácidos grasos insaturados, especialmente poli-insaturados, presentan menores puntos de fusión, deseables para mejorar las propiedades a baja temperatura, pero también tienen bajos números de cetano y estabilidad oxidativa reducida, que es indeseable para un combustible diesel [44].

1.2.3.2.2 Tipo de alcohol

Entre los alcoholes, el metanol y el etanol son los con frecuencia los más utilizados. El metanol, por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas, ya que puede reaccionar a baja temperatura y con rapidez con los triglicéridos, es el más utilizado. Además, los catalizadores alcalinos se disuelven más fácilmente en él [14, 45]. En general, las propiedades físicas y químicas y el rendimiento de los ésteres etílicos son comparables a los de los ésteres metílicos. Ambos tipos de ésteres tienen prácticamente el mismo contenido energético. Las viscosidades de los ésteres etílicos son ligeramente más altas que las de los ésteres metílicos. La realización de pruebas con motores ha demostrado que los ésteres metílicos aportan una potencia ligeramente superior a los ésteres etílicos [12]. Cabe señalar que los ésteres de ácidos grasos obtenidos a partir de alcoholes ramificados tienen un mayor número de cetano que los ésteres metílicos, sin embargo, los precios más altos de los alcoholes ramificados y las modificaciones en el proceso que implicaría su uso, desaconsejan la utilización de estos alcoholes ramificados para la producción de biocombustible [42].

1.2.3.2.3 Relación molar alcohol:aceite

La relación molar alcohol:aceite es una de las variables más importantes que afectan el rendimiento de la reacción. Según su estequiometría, la reacción de transesterificación requiere 3 moles de un alcohol y 1 mol de triglicéridos para dar 3 moles de éster monoalquílico de ácido graso y 1 mol de glicerina. Sin embargo, considerando que la reacción de transesterificación es un equilibrio químico, se puede conseguir un desplazamiento del mismo a la derecha utilizando relaciones alcohol:aceite superiores a la estequiométrica. Cuando se utiliza un 100% de exceso de alcohol, la reacción transcurre a una alta velocidad llegando también a altos rendimientos de ésteres metílicos. Existe otro aspecto que es necesario considerar a la hora de fijar la cantidad de alcohol a utilizar, el alcohol no es soluble en los triglicéridos en proporciones molares mayores de 3:1, lo que provoca, al principio de la reacción, la presencia de tres fases, cuando se utiliza un catalizador sólido.

La presencia de tres fases en el momento inicial de la reacción dificulta el contacto entre ambos reactivos y el catalizador. En cambio, con exceso de alcohol se favorece la obtención de biodiésel. Por estos motivos, la concentración inicial de alcohol debe fijarse manteniéndose un compromiso entre la velocidad de difusión por la formación de dos fases de fluido y el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiésel [47].

La relación molar alcohol:aceite no afecta al índice de acidez, de saponificación y de yodo de los ésteres alquílicos. Pero valores elevados de la relación molar alcohol:aceite pueden interferir en la separación de la glicerina debido a un aumento en la solubilidad. Cuando la glicerina permanece en la solución, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la conversión de los ésteres.

La relación molar alcohol:aceite está asociada al tipo de catalizador empleado. Las catálisis ácidas requieren cantidades de alcohol mayores que las catálisis básicas, para alcanzar el mismo porcentaje de conversión, en el mismo tiempo de reacción [46, 35].

1.2.3.2.4 Temperatura de la reacción

La reacción de transesterificación es llevada a cabo en torno al punto de ebullición del alcohol, puesto que, al aumentar la temperatura del medio de reacción, se produce un aumento de la solubilidad del alcohol en el aceite, originando una mayor velocidad de reacción. También se ha de tener en cuenta que dicho aumento de temperatura se traducirá en mayores tasas de saponificación o cualquier otra reacción secundaria [42].

La temperatura influye claramente en la reacción de transesterificación y en el rendimiento del biodiésel. Una temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. Sin embargo algunos autores mostraron que cuando la temperatura de reacción aumenta por encima del nivel óptimo, la conversión de reactivos en biodiésel disminuye porque las elevadas temperaturas de reacción aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol para asegurar que este no se pierde por evaporación [14, 48].

1.2.3.2.5 Velocidad de la agitación

Al inicio de la reacción, los triglicéridos y el alcohol forman dos fases inmiscibles. Dado que la concentración de triglicéridos en alcohol es baja, el rendimiento inicial de la reacción es bajo. Por lo tanto, en los momentos iniciales, la reacción es controlada por el mecanismo de transferencia de materia. La agitación es necesaria para aumentar el grado de mezcla de las dos fases y aumentar la velocidad de la transesterificación [42, 49].

A medida que los triglicéridos se convierten en ésteres de ácidos grasos, disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción, produciéndose un aumento en la velocidad de la misma, y según avanza la reacción y más ésteres alquílicos se producen, se forma una única fase, los efectos de la mezcla van disminuyendo, el régimen de la reacción cambia a control cinético y la velocidad de reacción estará controlada principalmente por la temperatura.

Por tanto, incrementando tanto el grado de mezcla como la temperatura se obtendrán velocidades de reacción altas [42].

1.2.3.2.6 Ácidos grasos libres

Los *FFA* son los ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que están presentes en las grasas o aceites pero no están conectados a la estructura de la glicerina. Una mayor cantidad de *FFA* conduce a un mayor índice de acidez. Los aceites vegetales deben contener *FFA* dentro de límites deseados para la transesterificación alcalina, caso contrario la reacción puede no ocurrir o el rendimiento será muy inferior y además el producto formado será jabón en lugar de ésteres. Como ya se indicó, se puede emplear un catalizador ácido para reducir el contenido de *FFA* a un nivel suficientemente seguro para la transesterificación alcalina. Durante la catálisis ácida, los *FFA* reaccionan con el alcohol para producir ésteres pero, al mismo tiempo, también se produce agua, lo que inhibe la reacción de transesterificación.

El proceso de transesterificación puede ser llevado a cabo en una sola etapa para los aceites con porcentajes de *FFA* inferiores al 3% y puede ser un proceso en dos etapas para los aceites con contenido en ácidos grasos libres más elevado. En un proceso en dos etapas, la esterificación de ácidos puede ser seguida por una transesterificación alcalina [48].

1.2.3.2.7 Transferencia de materia (sistema monofásico o bifásico)

Como se ha indicado, para que la reacción de transesterificación alcance su rendimiento máximo es necesario utilizar exceso de alcohol. En los actuales procesos industriales de obtención de biodiésel se suele utilizar una relación molar alcohol:aceite de 6:1, ya que al inicio de la reacción el sistema está constituido por un medio bifásico porque el alcohol no es soluble en los triglicéridos en proporciones molares de 3:1. No obstante, el alcohol sí es soluble en otros productos de la reacción y, a su vez, los ésteres metílicos son solubles en los triglicéridos, con lo que, siempre y cuando se utilicen catalizadores homogéneos, la interfase desaparecerá conforme avance el tiempo de reacción, dando lugar a un sistema monofásico. Sin embargo,

también es cierto que a medida que progresa la reacción, aumenta la concentración de glicerina, siendo este producto insoluble tanto en los ésteres como en los triglicéridos. Así pues, a medida que la reacción va llegando a su término, vuelven a formarse dos fases.

Este cambio en el número de fases del sistema durante el tiempo que dura la reacción provoca que, inicialmente, la velocidad de reacción pueda estar controlada por la difusión de los reactivos entre las dos fases y tener, por ello, un valor bajo. Mientras al final, la formación de las dos fases es un fenómeno doblemente positivo dado que mejora el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiésel y facilita la separación de los productos de reacción. Por esta razón, la concentración inicial de alcohol no debe ser muy alta, para llegar a una situación de compromiso entre tener una alta velocidad de reacción y, paralelamente, una alta conversión de triglicéridos junto con la ventaja de favorecer el poder separar más fácilmente el producto final [47].

1.2.3.2.8 Contenido en agua

El contenido en agua es un factor importante en la transesterificación catalítica convencional de grasas y aceites vegetales. En la transesterificación convencional de grasas y aceites vegetales, para la producción de biodiésel, la presencia de *FFA* y agua produce efectos negativos como son la formación de jabones, el consumo de catalizador y la reducción de la eficacia del mismo [41].

1.2.4 Propiedades del biodiésel

Como ya se ha venido introduciendo, las propiedades físicas y químicas de biodiésel están relacionadas con la composición de las materias primas, pudiendo variar sustancialmente de una materia prima a otra [50].

Dentro de estas propiedades, la estabilidad del biodiésel es un asunto importante cuando se va a almacenar durante un período prolongado de tiempo. Una débil estabilidad puede llevar al aumento tanto de la acidez

como de la viscosidad del combustible y provocar la formación de gomas y sedimentos. Hay que tener en cuenta que, si la duración de almacenamiento del biodiésel y de las mezclas de biodiésel es mayor de 6 meses, se deben tratar con aditivos antioxidantes. De igual manera, hay que tener en cuenta que la contaminación de un biodiésel con agua, conlleva un crecimiento biológico en el propio combustible, que debe reducirse al mínimo si el combustible está almacenado, mediante el uso de biocidas. Asimismo los materiales con los que se fabrican los depósitos para el almacenamiento de biodiésel deben seleccionarse, ya que los materiales pueden reaccionar con el combustible y viceversa. El aluminio, acero, teflón y polietileno o polipropileno fluorado son los materiales que han dado resultados más satisfactorios.

La densidad es otra de las propiedades más importantes de los combustibles, ya que los componentes del sistema de inyección, fundamentalmente las bombas y los inyectores, deben suministrar la cantidad de combustible con precisión para proporcionar la combustión adecuada [51]. La densidad del biodiésel depende del contenido en ésteres y de la cantidad remanente de alcohol, por lo tanto, esta propiedad viene determinada fundamentalmente por la materia prima elegida y, en cierta medida, por las diferentes etapas de purificación aplicadas [52].

La viscosidad cinemática es una medida de la fricción interna entre moléculas o de la resistencia que oponen los líquidos para fluir. Se trata de otra de las propiedades más importantes, ya que afecta a la pulverización del combustible en la inyección del mismo en la cámara de combustión y con ello a la formación de depósitos en el motor [53]. Es la principal razón por la cual las grasas y los aceites hay que transformarlos en biodiésel para conseguir que la viscosidad se reduzca sustancialmente [54]. La viscosidad es una propiedad que aumenta con la longitud de la cadena (número de átomos de carbono) y con el grado de saturación (dobles enlaces). Esta es otra de las razones por la que se utiliza el metanol ya que los ésteres etílicos presenten una viscosidad ligeramente superior a la de los ésteres metílicos. Factores tales como la configuración de los dobles enlaces influye en la viscosidad, por ejemplo, la configuración de doble enlace cis da una viscosidad inferior que la trans, mientras que la posición de doble enlace influye en menor medida [43].

En el proceso de obtención del biodiésel, comúnmente se emplea agua en la etapa de lavado. Posteriormente, el agua hay que eliminarla, pero puede quedar un contenido de humedad residual que va a variar en función de la eficiencia del método escogido para su secado. A escala industrial, la deshidratación se realiza normalmente mediante destilación en vacío (5 kPa) a temperaturas de 30°C a 40°C, lo que lleva a la disminución importante del contenido de agua [52]. Los ésteres metílicos son más higroscópicos que los combustibles a base de petróleo y, durante el almacenamiento, pueden absorber más agua hasta alcanzar una concentración de aproximadamente 1000 ppm. Si ocurre este supuesto, el agua se puede acumular en el fondo de los depósitos de almacenamiento. La presencia de agua libre promueve el crecimiento de microorganismos que igualmente degradan el biodiésel, reduciendo su tiempo de almacenamiento. También puede afectar al funcionamiento del motor puesto que los lodos producidos pueden causar la obstrucción de los filtros o de las líneas por las que circula el combustible entre otras cosas [55]. De la misma manera, el biodiésel contaminado con agua puede causar la corrosión de determinados componentes del motor o reaccionar con los glicéridos para producir jabones y glicerina.

El índice de saponificación representa los miligramos de hidróxido potásico necesarios para saponificar un gramo de biodiésel. El índice de saponificación se relaciona con el peso molecular promedio de la muestra. Va a depender fundamentalmente de la materia prima (tipo de aceite) utilizada en el proceso de transesterificación pero no dependerá de las condiciones en que se haya llevado a cabo el mismo. Efectivamente, los ácidos que están presentes en los triglicéridos y en los ésteres alquílicos son los mismos, ya que durante la reacción sólo se produce el cambio de la glicerina por el alcohol utilizado. En consecuencia, el peso molecular promedio no cambia de manera significativa y por lo tanto no se producen cambios en el índice de saponificación de los ésteres metílicos respecto al aceite de origen [56].

El índice de yodo representa el yodo adsorbido en gramos por cada 100 g de muestra, y se relaciona con el nivel de insaturación presente en el aceite, es decir, cuanto mayor sea el contenido en insaturaciones más elevado es el índice de yodo [57]. Este parámetro, también depende de la materia prima de

origen, esto es, el biodiésel obtenido de un mismo aceite vegetal presentará valores similares de índice de yodo [58].

El índice de acidez o TAN (Total Acid Number) es una medida de la concentración de *FFA*. El valor de esta propiedad se eleva con la degradación del combustible se asocia a depósitos en el sistema de combustible y además reduce la vida de la bomba del combustible y filtros [46]. El valor del índice de acidez se asocia también a la degradación de los combustibles por reacción con los materiales de los distintos componentes del motor.

El punto de inflamación o F_p es una medida de la tendencia de una muestra para formar mezclas inflamables con aire en condiciones controladas de laboratorio. Es un parámetro a considerar en el manejo, almacenamiento y seguridad de los combustibles y materiales inflamables. Así, los aceites vegetales, en general, tienen altos puntos de inflamación, mayores que los gasóleos, los cuales se reducen cuando el aceite es transformado en biodiésel, aún así siguen siendo mayores al del diésel. Un bajo punto de inflamación puede ser indicativo de presencia de metanol en el biodiésel [59].

El índice de cetano del biodiésel es otra de las propiedades que también depende del aceite vegetal de origen. Aumenta a medida que las cadenas de los ácidos grasos son más largas, esto es, contienen mayor número de átomos de carbono y de contenido en esteres saturados [62]. Esto representa una preferencia sobre los ésteres metílicos saturados, sin embargo esta situación dará lugar a la solidificación de los ésteres metílicos a mayor temperatura [63].

Uno de los principales problemas que tiene el uso del biodiésel es su limitada capacidad de para fluir a baja temperatura [43]. Se denomina punto de obstrucción de filtro frío, POFF, a la mayor temperatura a la cual el combustible, cuando se enfría en condiciones definidas, no fluye a través de un determinado filtro de malla de alambre dentro de un tiempo determinado. Esta propiedad está relacionada con el arranque en frío del motor y su valor debe ser bajo, ya que si el biodiésel se congela, el motor no arranca [60]. Los problemas de flujo en frío son causados por la presencia de cantidades elevadas de ésteres de ácidos grasos saturados [63].

En la tabla 1.5 se muestran estas y otras propiedades distintas de las comentadas, con sus valores para los biodiésel. También se muestran una comparación con los estándares exigidos por las diferentes normas, europea y estadounidense para los biodiésel, frente a la norma general del diésel.

Tabla 1.5. Comparativa de especificaciones exigidas en los biodiésel por la normativa europea y por la normativa estadounidense frente a la norma general del diésel.

Biodiésel Standard		EUROPA	USA	DIESEL
Especificación	Unidades	EN 14214:2008	ASTM D 6751-07	EN 590:1999
Densidad 15°C	g/cm ³	0.86-0.90		0.82-0.845
Viscosidad 40°C	mm ² /s	3.5-5.0	1.9-6.0	2.0-4.5
Destilación	°C al 50%		360°C al 90%	350°C al 85% - 360°C al 95%
Punto de inflamación (Fp)	°C	101 (mín)	93 (mín)	55 (mín)
POFF	°C	Según época y país		Según época y país
Contenido en azufre	mg/kg	10 (máx)	15 (máx)	350 (máx)
CCR 100%	%(m/m)		0.05 (máx)	
Residuo carbonoso (10% destilación)	%(m/m)	0.3 (máx)		0.3 (máx)
Contenido en cenizas de sulfatos	%(m/m)	0.02 (máx)	0.02 (máx)	
Cenizas de óxido	%(m/m)			0.1 (máx)
Contenido en agua	mg/kg	500 (máx)	500 (máx)	200 (máx)
Contaminación total	mg/kg	24 (máx)		24 (máx)
Corrosión lámina Cu	3h/50°C	1	3	1
Estabilidad a la oxidación	h a 110°C	6 h (mín)	3 h (mín)	N/A (25 g/m ³)
Número de Cetano		51 (mín)	47 (mín)	51 (mín)
Índice de acidez (TAN)	mgKOH /g	0.5 (máx)	0.5 (máx)	
Contenido de éster	%(m/m)	96.5 (mín)		
Metanol	%(m/m)	0.20 (máx)	0.2 (máx) o Fp <130°C	
Monoglicéridos	%(m/m)	0.8 (máx)		
Diglicéridos	%(m/m)	0.2 (máx)		

(Continuación)

Biodiésel Standard		EUROPA	USA	DIESEL
Especificación	Unidades	EN 14214:2008	ASTM D 6751-07	EN 590:1999
Triglicéridos	%(m/m)	0.2 (máx)		
Glicerina libre	%(m/m)	0.02 (máx)	0.02 (máx)	
Glicerina total	%(m/m)	0.25 (máx)	0.24 (máx)	
Índice de yodo		120 (máx)		
Metiléster linoléico	%(m/m)	12 (máx)		
Metiléster poliinsaturados (≥4 enlaces dobles)	%(m/m)	1 (máx)		
Contenido en Fósforo	mg/kg	4 (máx)	10 (máx)	
Metales Grupo I (Na,K)	mg/kg	5 (máx)	5 (máx)	
Metales Grupo II (Ca,Mg)	mg/kg	5 (máx)	5 (máx)	
Hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs)	%(m/m)			11 (máx)
Lubricidad/desgaste	µm a 60°C			460 (máx)

1.2.5 Obtención de biodiésel y producción de alimentos

Actualmente existe controversia social por los biocombustibles producidos a partir de cultivos que tradicionalmente han sido utilizados para la alimentación. El principal obstáculo de la adopción, a gran escala, del biodiésel a partir de aceites vegetales es que entran en competencia con la producción de alimentos y pueden afectar significativamente al suministro de alimentos y los costos. El uso incontrolado de grandes cantidades de terreno, es otro de los obstáculos que se han venido detectando.

Sin embargo, la FAO (Food and Agriculture Organization) ha calculado que 41.88 millones de km² de tierras están disponibles para la agricultura, aunque sólo 15.06 millones de km² están en uso y sólo 0.11 millones de km² se utilizan para la producción de biocombustibles hoy en día, que no es más que un 1% de esa área. La FAO estima que en 2030 se utilizarán para la producción de biocombustibles 0.325 millones de km², lo que representa un 2% de la

superficie agrícola total. Para evitar el uso de cultivos comestibles para producir combustible, y el supuesto incremento posterior de precios de los alimentos, los cultivos no comestibles desarrollados en tierras marginales, podrían proporcionar una sostenible opción como materia prima para síntesis de biodiésel [5].

Esto también ha generado políticas de preservación y protección de espacios naturales, especialmente en los países en vías de desarrollo que generan un aumento de la deforestación de bosques nativos, la expansión indiscriminada de la frontera agrícola, el desplazamiento de cultivos tanto alimentarios como para la ganadería, el desplazamiento de los trabajadores rurales y la destrucción del ecosistema y la biodiversidad.

La JRC (Joint Research Centre, Institute for Energy and Transport) presenta la estimación que para alcanzar el objetivo de la Unión Europea de reemplazar el 5.75% del combustible del transporte, se requiere entre el 14 y el 27% de toda la tierra cultivable de la Unión Europea. Esto quiere decir que utilizando toda la superficie agraria disponible en Europa para el cultivo de biocombustibles, solo se llegaría a producir aproximadamente un 30 % de nuestros requerimientos actuales de combustible para el transporte.

Una de las preocupaciones principales en el uso del biodiésel es la viabilidad económica de su producción. Los costes de fabricación y los precios de las materias primas en bruto son los principales criterios económicos a tener en cuenta en su producción. Los costes de fabricación incluyen los costos directos para la extracción del aceite, reactivos, suministros de operaciones y mano de obra, así como los costes indirectos relacionados con los seguros y almacenamiento. Para un análisis completo, los costes de capital fijo en la construcción de plantas de procesamiento, las instalaciones auxiliares y la distribución también tienen que tenerse en consideración. Una producción de biodiésel de bajo coste también se puede lograr por la optimización del proceso para maximizar el rendimiento en ésteres, logrando así un proceso químico de bajo costo [4].

En consonancia con lo indicado anteriormente, más del 95% del biodiésel se fabrica a partir de aceite comestible. Se cree que la producción a gran escala

de biodiésel a partir de aceites comestibles puede acarrear un desequilibrio global entre la oferta de los alimentos y la demanda del mercado. Recientemente, se ha empezado a debatir sobre el impacto negativo de la producción de biodiésel a partir de aceites comestible en el planeta. Para superar este problema, se sugiere producir biodiésel mediante el uso de recursos alternativos o verdes, como aceites no comestibles [64, 65].

1.2.6 El uso de biodiésel en motores diésel

Como ya se adelantó en apartados anteriores, el aceite vegetal para la alimentación de motores se conocen desde la invención del motor diésel gracias a los trabajos de Rudolf Diesel, que ya se destinaba a la combustión en motores de ciclo diésel convencionales o adaptados.

El biodiésel puede utilizarse en motores diesel directamente o mezclado con gasóleo procedente del refinado del petróleo en diferentes cantidades. Se utilizan notaciones abreviadas según el porcentaje por volumen de biodiésel en la mezcla. La notación B100 representa el caso de utilizar sólo biodiésel. En otras notaciones como B5, B15, B30 o B50, el número indica el porcentaje en volumen de biodiésel en la mezcla. Las mezclas con 80 por ciento de biodiésel y con 20 por ciento de diésel de petróleo (B80) se pueden utilizar de forma general en motores diésel sin modificar. El biodiésel también puede ser utilizado en su forma pura (B100), pero puede requerir algunas modificaciones del motor para evitar problemas de mantenimiento y rendimiento.

Como se ha indicado, el biodiésel tiene mejores propiedades lubricantes y mucho mayor índice de cetano que el diésel de poco azufre. Al agregar en una cierta proporción biodiésel al gasóleo se reduce significativamente el desgaste en el circuito de combustible y, en baja cantidad y en sistemas de altas presiones, extiende la vida útil de los inyectores que dependen de la lubricación del combustible.

El poder calorífico del biodiésel es 37.27 MJ/l aproximadamente. Esto es un 9% menor que el diésel mineral. La variación del poder calorífico de los

biodiésel también depende de la materia prima usada y en menor medida del proceso.

1.2.6.1 Efecto del agua

Ya se indicaron en apartados anteriores los efectos del agua en la producción y almacenaje del biodiésel. En la utilización del biodiésel en motores diésel la presencia de agua es un problema porque:

- El agua reduce el poder calorífico del combustible. Esto significa más humo, mayores dificultades en el arranque y menor rendimiento energético.
- El agua causa la corrosión de los materiales que componen los elementos vitales del sistema de combustible: las bombas de combustible, bombas de inyección, líneas de combustible, etc.
- El agua y los microbios que la acompañan atascan y estropean los filtros de papel para el combustible, lo que a su vez se traduce en un fallo prematuro de la bomba de combustible debido a la ingestión de partículas de gran tamaño.
- El agua se congela y forma cristales de hielo cerca de 0°C. Estos cristales proporcionan sitios para la nucleación y aceleran la gelificación del combustible residual. Adicionalmente, el aumento de volumen que conlleva la congelación daña los componentes del motor.
- El agua acelera el crecimiento de las colonias de microbios, que pueden obstruir el sistema de combustible.
- Además, el agua puede producir picaduras en los pistones de un motor diésel por efecto de cavitaciones.

1.2.6.2 Efecto en las prestaciones mecánicas

El rendimiento de ciclo diesel con biodiésel, en comparación con el gasóleo, muestra cierta controversia, algunos autores indican una reducción de potencia, otros autores indican que la mantienen, mientras que otros autores indican un aumento. La realización de pruebas con motores lo que se ha demostrado que los ésteres metílicos aportan una potencia ligeramente superior a los ésteres etílicos [12].

En lo que se refiere al consumo específico de combustible, todos los autores coinciden en un aumento del biodiésel con respecto al diésel, si no es similar. Esto está correlacionado con el poder calorífico que depende de la materia prima como se ha mencionado anteriormente.

Con relación a las emisiones, los resultados de gases han dado que el uso de biodiésel da lugar a menores emisiones de CO, CO₂, NO, y SO₂ con la excepción de las emisiones de NO_x que aumenta [66].

El uso de biodiésel como sustituto parcial del combustible diesel puede también mejorar la calidad de sonido del motor, por lo tanto, haciendo que el sonido del motor más agradable. Cuanto mayor es el porcentaje de biodiésel en la mezcla, menor es la contaminación del medio ambiente (aire y ruido) emitida por el motor, el grado de saturación de las materias primas utilizadas para producir biodiésel parece tener también influencia dando un efecto positivo sobre las emisiones [67].

1.2.6.3 Compatibilidad con materiales

Uno de los mayores problemas del uso de biodiésel en motores diésel es la compatibilidad de los diferentes materiales que constituyen el motor frente al combustible. Se han hecho algunas pruebas con materiales comunes a los sistemas diesel, pero se necesitan más datos para la amplia variedad de grados y variaciones de compuestos que se pueden encontrar en los biodiésel así como de los diferentes materiales que se usan en la construcción de

motores y sus sistemas. Existen unos primeros pasos en los estudios de compatibilidad de materiales con biodiésel y mezclas de este con diésel fósil.

1.2.6.3.1 El Circuito de combustible

El circuito de combustible se compone del sistema alimentación, del sistema de combustión y del sistema de escape (figura 1.7).

El sistema de alimentación de combustible ayuda a extraer el combustible del depósito y entregarlo a los inyectores de cada cilindro. Se compone del depósito, filtro previo de combustible, bomba de alimentación, filtro, bomba inyectora, inyectores y líneas de conexión.

En el sistema de combustión, el combustible se quema una vez que se inyecta. Se compone del bloque de cilindros, camisas de cilindros, culata, válvulas de admisión y de escape, pistones, segmentos de pistón, bulón y bielas.

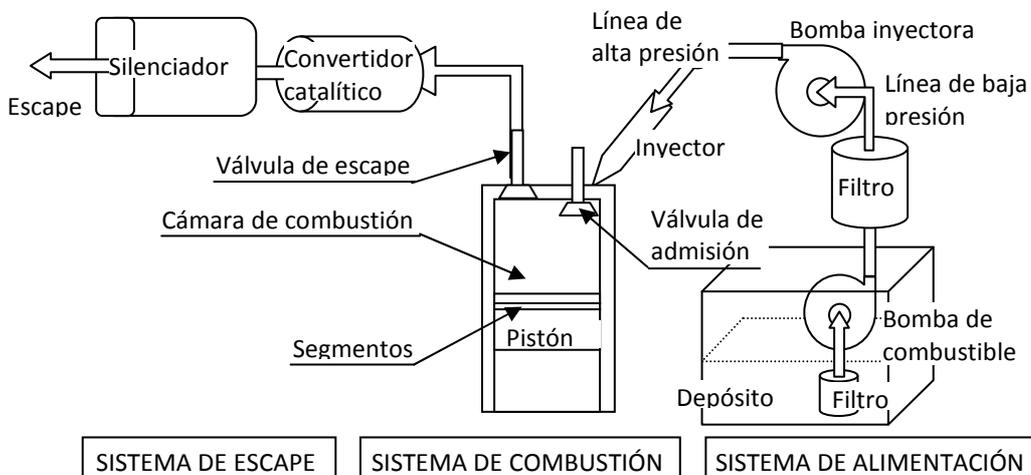


Figura 1.7. Circuito de combustible

El sistema de escape evacua al exterior los gases resultando de la combustión. Se compone principalmente de colector de escape, tubo de escape, convertidor catalítico y el silenciador. Después de la combustión gas de escape fluye a través del convertidor catalítico y el silenciador. El catalizador

convierte la mayor parte del contaminante en sustancias inocuas. El silenciador de escape reduce ruido.

Durante el paso de combustible por los diferentes sistemas, el combustible entra en contacto con una gama amplia de materiales metálicos y no metálicos. El combustible llega líquido hasta los inyectores y entra en la cámara de combustión a través de la válvula de admisión pulverizado y mezclado con aire. Una vez ocurre la combustión el combustible es transformado en otro producto, por lo tanto afecta de forma diferente a los materiales que encuentra en el siguiente recorrido.

La tabla 1.6 muestra los tipos de materiales de uso común en un motor diesel correspondientes al sistema de alimentación y combustión, esto es, aquellos en lo que puede existir combustible. Si en motor presenta mal funcionamiento, puede ocurrir que el combustible pase líquido o pulverizado al sistema de escape, en cuyo caso habría que estudiar la reacción del combustible con los gases de la combustión y su efecto sobre los materiales del sistema de escape.

Los materiales metálicos son ferrosos como el acero y la fundición y no ferrosos como las aleaciones de aluminio y aleaciones de cobre. Los materiales no metálicos más comunes son elastómeros, plásticos, pinturas, papel, etc. El combustible entra en contacto con estos materiales bajo diferentes condiciones de temperatura, de velocidad, de presión, además de en diferente estado de corrosión, de desgaste y degradación de los materiales.

1.2.6.3.2 Corrosión

La corrosión es el ataque químico/electroquímico de los metales por su entorno. Se sabe que por lo general el biodiésel es más corrosivo que el diésel. Las características corrosivas del biodiésel son muy importantes para establecer la durabilidad a largo plazo de las piezas del motor. La corrosión de los metales también pueden desencadenar o catalizar otras reacciones no deseadas que conducen la inestabilidad y degradación del biodiésel.

Tabla 1.6. Materiales típicos utilizados en la construcción de los componentes del sistema de combustible del motor diesel [68,69].

Componentes principales	Componentes	Materiales
Tanque de combustible	Carcasa	Acero, plástico, pintura, revestimiento
	Junta	Elastómero, papel, corcho, cobre
Bomba de combustible		Aleaciones de aluminio, aleaciones de hierro, aleaciones de cobre
Las líneas de combustible	Alta presión	Acero
	Baja presión	Plásticos, caucho
Filtro de combustible	Cartucho del filtro	Papel
	Carcasa	Aluminio, plástico
Bomba de combustible		Aleaciones de aluminio, aleaciones de hierro, aleaciones de cobre
Inyector		Acero inoxidable
Cilindro	Culata	Fundición gris, fundición de aluminio, aluminio forjado
	Camisas	Acero, Fundición gris, fundición aluminio
	Bujes	Aluminio, fundición gris
	Válvulas	Acero de fundición
Pistón	Pistón	Aluminio fundido en arena, die-cast, aluminio, aluminio forjado, fundición gris
	Segmentos	Acero, fundición de hierro especial
	Bulón	Aleación de cobre
	Biela	Acero, aleación de aluminio

1.2.6.3.2.1 Corrosión del cobre

Como se ha indicado, el biodiésel resulta más corrosivo que el diésel fósil, de hecho, las normas que regulan el biodiésel recogen concretamente esta circunstancia. La EN 14214 es la norma que establece que las especificaciones técnicas del biodiésel, proveniente de ésteres metílicos de ácidos grasos, para ser utilizado en vehículos a motor y en la que se indican las unidades y límites de la especificación del ensayo de corrosión de la lámina de cobre siendo la

EN ISO 2160 donde se establece el método para realizar en ensayo. Para la prueba se sumergen tiras de cobre en la muestra de combustible que se está evaluando. Al final del período de exposición, las tiras se comparan con tiras de referencia estandarizadas y clasificado en una escala.

El valor TAN es otro parámetro que se comienza a utilizar no solo para indicar el índice de acidez total sino la presencia de corrosión en los metales de los componentes. Para el biodiésel, el contenido de ácido aumenta a medida que se oxida especialmente mientras está en servicio.

Algunos autores [73,74] han sugerido que ambos de estos procedimientos no son fiables como indicadores de la corrosividad del biodiésel. La naturaleza corrosiva del biodiésel también puede provenir de impurezas como agua, metanol, glicerina libre, ácidos grasos libres, catalizador (Na y K) restante después de la transformación y también de la reversibilidad de la reacción química que produce los ésteres. Bajo ciertas condiciones, el agua absorbida puede convertir algunos de los ésteres de ácidos grasos de nuevo en metanol de nuevo.

Es evidente que en la actualidad, existe una falta de información sobre la corrosión de los metales y aleaciones de automoción frente a la utilización del biodiésel a partir del cual se podrían hacer decisiones seguras. La naturaleza corrosiva de biodiésel bajo un amplio espectro de composición, de condiciones ambientales y variables de funcionamiento, en consonancia con la compatibilidad con los materiales con los que pueden interactuar, tienen que investigarse, en la búsqueda de soluciones a su compatibilidad.

1.2.6.3.3 Materiales plásticos

El biodiésel puro degrada en mayor o menor grado elastómeros, adhesivos y plásticos cuando existe una exposición prolongada. Compuestos de nitrilo de goma, polipropileno, polietileno, polivinilo y materiales de Tygon son particularmente vulnerables al biodiésel. Se hace necesario buscar la información o el nombre químico exacto de algunos de los componentes de biodiésel, tal como oleato de metilo, metil linoleato, palmitato de metilo, o estearato de metilo, para establecer la vulnerabilidad de estos materiales.

Tabla 1.7. Compatibilidad con materiales plásticos con biodiésel

Material	Compatibilidad	Ref.
Buna-N	No se recomienda	[78,79]
Butadieno	No se recomienda	[77]
Butilo	Efecto leve	[77,79]
Chemraz	Satisfactorio	[79]
Etileno propileno (EPDM)	Efecto Moderado	[77,79]
Fluorocarbono	Satisfactorio	[77,79,80]
Fluorosilicio	Efecto leve, aumento de tamaño	[76]
Fluorosilicona	Efecto leve	[77,79]
Hifluour	Satisfactorio	[77]
Hypalon	No se recomienda	[77,79]
Caucho Natural	No se recomienda	[77,79]]
Neopreno	No se recomienda	[78,79]
Neopreno/cloropreno	No se recomienda	[77]
Nitrilo	No se recomienda	[76,77]
Nitrilo, alto aceto-nitrilo	Efecto suave en B20, aumento de tamaño y resistencia a la rotura afectados	[80]
Nitrilo, hidrogenado	No recomendado	[77,79]
Nitrilo, curado con peróxido	Efecto suave en B20, aumento de tamaño y resistencia a la rotura afectados	[80]
Cordel	Efecto moderado a grave	[78]
Nylon	Satisfactorio	[76]
Perfluoroelastómero	Satisfactorio	[77]
Polipropileno	Efecto mderado, aumento del tamaño, dureza reducida	[76]
Poliuretano	Efecto suave, aumento de tamaño	[76]
Estireno-butadieno	No se recomienda	[77,79]
Teflón	Satisfactorio	[76,78,79]
Vitón	Satisfactorio; el tipo afecta a la compatibilidad con biodiésel oxidado	[76,78]
Vitón A-401C	Satisfactorio con RME; no se recomienda para las mezclas oxidadas B20 y por encima	[81]
Vitón F-605C	Satisfactorio con RME, no se recomienda para las mezclas oxidadas B20 y por encima	[81]
Vitón GBL-S	Satisfactorio con RME y con todas las mezclas oxidadas	[81]
Vitón GF-S	Satisfactorio con RME y con todas las mezclas oxidadas	[81]
Wil-Flex	Efecto moderado a severo	[78]

En la tabla 1.7 se muestra la compatibilidad de diferentes materiales plásticos con biodiésel de acuerdo con los trabajos de varios autores [76-81].

El biodiésel oxidado y las mezclas de biodiésel pueden contener ácidos orgánicos y otros compuestos que pueden acelerar significativamente la degradación. Generalmente, mezclas de biodiésel B20 o inferior tienen un efecto mucho menor en estos materiales; concentraciones muy pequeñas de biodiésel en B5 o B2 no tienen ningún efecto notable sobre la compatibilidad de los materiales. [75].

1.2.6.3.4 Materiales metálicos

Como ya se ha indicado, ciertos metales pueden afectar al biodiésel mediante la aceleración de su proceso de oxidación y la creación de compuestos insolubles de combustible. Asimismo el biodiésel puede producir corrosión en ciertos materiales metálicos y sus aleaciones.

El latón, el bronce, el cobre, el plomo, el estaño y el zinc pueden acelerar la oxidación y crear potencialmente insolubles de combustible (sedimentos) o geles y sales cuando reaccionan con algunos componentes del combustible, tanto en B10 como en B20. El metal galvanizado y otros recubiertos de metal (Sn-Pb) no son compatibles con el biodiésel en cualquier nivel de mezcla. Las soldaduras de plomo y revestimientos de zinc se deben evitar, al igual que las tuberías de cobre, reguladores de latón y accesorios de cobre. El combustible o los materiales tenderán a cambiar de color ante un proceso de degradación.

El almacenamiento inadecuado o prolongado del biodiésel o mezclas de biodiésel puede producir la oxidación y la formación de corrosión de los materiales (incluyendo ácidos orgánicos, agua y metanol) que pueden afectar negativamente a los materiales mas vulnerables. Aunque se han realizado pocas investigaciones sobre este tema, las pruebas indican que el grado de oxidación puede ser más importante que la concentración de biodiésel. A menos que se utilicen en unos meses, el biodiésel y mezclas de biodiésel deben estar estabilizadas con antioxidantes para reducir problemas de compatibilidad.

Tabla 1.8. Resultados de pruebas estáticas de desgaste de motores usando biodiésel y comparación con diésel.

Biodiésel	Fuentes	Funcionamiento del motor	Desgaste de los elementos					Ref.
			Al	Cr	Cu	Fe	Pb	
B100	Soja (Etílico)	200 h	H	L	H	L	H	[83]
B100	Soja (Metílico)	200 h	L	S	L	L	H	
B20	Colza	512h	L	L	L	L	L	[84]
B100	Colza	1000 h	L	L	-	L	L	[90]
B50	Colza	1000 h	L	L	-	L	L	
B100	Palma	1000 h	H	H	H	S	H	[86]
B7.5	Palma	100 h	L	-	L	L	L	[91]
B15	Palma	100 h	L	-	L	L	L	

H = Superior, L = Inferior , S = Desgaste similar al diesel

Tabla 1.9. Resultados de pruebas de desgaste de motores circulando usando biodiésel y comparación con diésel.

Biodiésel	Fuentes	Funcionamiento del motor (km)	Desgaste de los elementos					Ref.
			Al	Cr	Cu	Fe	Pb	
B100	Palma	200.000	H	L	H	L	H	[85]
B50	Palma	200.000	S	L	L	L	L	
B1	Soja	166.000	L	H	L	S	L	[87]
B2	Soja	243.400	L	L	H	L	L	
B20	Colza	164.000	L	L	H	L	L	
B50	Soja	326.200	L	L	H	L	L	
B100	Soja	161.000	L	L	H	L	L	
B100	Colza	160.100	L	L	H	L	L	
B100	Colza	30.000	-	-	L	-	-	[92]
B20	Soja	161.000	-	S	S	S	-	[82]
B20	Soja	965.606	L	L	L	L	L	[88]
B100	Colza	45.000	S	S	S	H	S	[89]

H = Superior, L = Inferior , S = Desgaste similar al diesel

En la tabla 1.8 se muestran los resultados de una serie de pruebas estáticas que comparan el desgaste de materiales metálicos en motores usando biodiésel de diferente procedencia en comparación con diesel fósil.

En la tabla 1.9 se muestran los resultados de una serie de pruebas dinámicas que comparan el desgaste de materiales metálicos en motores usando biodiésel de diferente procedencia en comparación con diesel fósil.

Estos resultados son derivados de los problemas causados por la dilución del biodiésel en el aceite, que dan como consecuencia problemas de aumento del desgaste por reducción de la capacidad del aceite de cumplir su misión lubricante.

Junto con el epígrafe anterior podemos ver que el acero inoxidable, el acero al carbono, y el aluminio son los materiales metálicos más compatibles, mientras que materiales como el teflón, el Vitón, los plásticos fluorados y el nylon son los materiales plásticos que presentan mayor compatibilidad.

En cuanto a los materiales metálicos, los autores de referencia hacen mención a los elementos puros, pero no se indican ni sus aleaciones ni a que parte del motor o sistema del circuito de combustible pertenecen. Asimismo tampoco se indica si los materiales han recibido algún tipo de tratamiento (superficial, térmico, etc) dado su empleo diferenciado como constituyentes del circuito. Como ya se ha venido indicando todas estas circunstancias deben ser investigadas.

1.3 Objetivos

La presente tesis pretende hacer un recorrido por distintos aspectos de la producción y uso del biodiésel, para ello se ha marcado varios objetivos.

Uno de los objetivos de esta tesis ha sido evaluar los modelos matemáticos relacionados con la producción de biodiésel y en concreto los modelos cinéticos. Además se propone un modelo matemático para describir la cinética química de las reacciones de esterificación y de transesterificación catalizadas de aceite vegetal en dos pasos para la producción de biodiésel. El modelo pretende describir los cambios en la concentración de los ácidos grasos libres, así como la transformación de los triglicéridos y el consumo de alcohol para la producción de biodiésel, incluyendo glicerina y agua como subproductos. Se pretende estimar con el modelo la variación de la masa con el tiempo de los reactivos y de los productos obtenidos, así como la variación en la concentración de catalizador.

Otro de los objetivos de esta tesis ha sido evaluar la utilización de los biodiésel en los motores, para ello se han comparado datos del funcionamiento de un motor diésel con combustible fósil y del funcionamiento del mismo motor con un combustible biodiésel en lo que se refiere a potencias y a consumos. Además se han propuesto una serie de dos modelos matemáticos empíricos que permiten estimar el rendimiento económico y el consumo específico de combustible, así como su uso en la presentación de datos del comportamiento del motor.

Capítulo 1. Introducción

El objetivo final de esta tesis ha sido evaluar la compatibilidad de los materiales con los biocombustibles, en concreto se ha estudiado la afectación de los componentes metálicos que conforman un inyector de un motor diésel ante la presencia de diferentes combustibles biodiésel obtenidos de diferentes aceites.

1.4 Referencias

- [1] Shahid, E. M. ,Jamal, Y., *A review of biodiesel as vehicular fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. 12(9): p. 2484-2494.
- [2] Azam, M. M., Waris, A., Nahar, N. M., *Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India*. Biomass and Bioenergy, 2005. 29: p. 293–302.
- [3] Cano, Y. L., *Viabilidad de los biocombustibles: biodiésel y bioetanol - estudio de mercado*. Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Ciencia y Tecnología Agroforestal y Genética, 2009.
- [4] Enweremadu, C. C. ,Mbarawa, M. M., *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(9): p. 2205-2224.
- [5] Pinzi, S., Garcia, I. L., Lopez-Gimenez, F. J., Luque de Castro, M. D., Dorado, G., Dorado, M. P., *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. Energy & Fuels, 2009. 23(5): p. 2325-2341.
- [6] Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., *A review on FAME production processes*. Fuel, 2010. 89(1): p. 1-9.
- [7] *Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009*.
- [8] *Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 - 2020*. Ministerio de Industria, Turismo y comercio, Gobierno de España.
- [9] *Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003* Diario Oficial de la Unión Europea, 2003.

- [10] Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., Nedunchezian, N., *Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines--A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(3): p. 653-662.
- [11] Dambiski, L., *Síntese de biodiesel de óleo de nabo Forrageiro empregando metanol Supercrítico*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- [12] Bozbas, K., *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. 12(2): p. 542-552.
- [13] <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. (25/10/2011).
- [14] Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H., *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. 87(4): p. 1083-1095.
- [15] Singh, S. P., Singh, D., *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. 14(1): p. 200-216.
- [16] Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. 11(6): p. 1300-1311.
- [17] Peterson, C. L.; Reece, D. L.; Cruz, R.; Thompson, J. *A Comparison of Ethyl and Methyl Esters of Vegetable Oil as Diesel Fuel Substitute: Liquid-Fuels from Renewable Resources; Proceedings of Alternative Energy Conference; American Society of Agricultural Engineers, 1992; pp 99-110.*
- [18] Isigigür, A.; Karaosmanoglu, F.; Aksoy, H. A. *Appl. Biochem., Biotechnol.* 1994, 45, 103-112.
- [19] Muniyappa, P. R.; Brammer, S. C.; Noureddini, H. *Bioresour. Technol.* 1996, 56, 19-24.
- [20] Zheng, D.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* 1996, 57, 137-142.
- [21] Coteron, A.; Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. *Recent Res. Dev. Oil Chem.* 1997, 1, 109-114.
- [22] Anggraini, A. A. *Wiederverwertung von Gebrauchten Speiseo. Energetisch-Technischen Bereich -ein Verfahren und Dessen Bewertung; Dep. AgrarTechnik, Universitat Gesamthochschule Kassel: Witzenhausen, Germany, 1999; p 193.*
- [23] Knothe, G.; Dunn, R. O. *Biofuels Derived from Vegetable Oils and Fats. In Oleochemical Manufacture and Applications; Gunstone, F. D., Hamilton, R. J., Eds.; Sheffield Academic Press: Sheffield, U.K., 2001; pp 107-163*
- [24] Connemann, J.; Fischer, J. *Biodiesel processing technologies. In International Liquid Biofuels Congress (unpublished). Curitiba, Parana, Brazil, July 19-22, 1998; 12 pp. <http://www.biodiesel.de>.*

- [25] Krawczyk, T. In *International news on fats, oils and related materials*; American Oil Chemists Society Press: Champaign, IL, 1996; Vol. 7, p801.
- [26] Nye, M. J.; Williamson, T. W.; Deshpande, S.; Schrader, J. H.; Snively, W. H. *JAACS* 1983, *60*, 1598-1601.
- [27] Mittelbach, M.; Pokits, B.; Silberholz, A. *International Winter Meeting of the American Society of Agricultural Engineers*, Nashville, TN, December 14-15, 1992; American Society of Agricultural Engineers St. Joseph, MI, 1992; pp 431-434.
- [28] Sams, T.; Tieber, J.; Mittelbach, M. Biodiesel from used frying oil. Proceedings in ALTENER Conference: Renewable Energy Entering the 21st Century. Sitges, November 25-27, 1996; pp 1391-1408.
- [29] Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Mittelbach, M.; López, F. J. *Energy Fuels* 2004, *18*, 1457-1462
- [30] Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. *JAACS* 1984;61:1638-43.
- [31] Liu K. *Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials*. *JAACS* 1994;71(11): 1179-87.
- [32] Mittelbach M, Pokits B, Silberholz A. *Diesel fuel derived from vegetable oils, IV: production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. Liquid fuels from renewable resources, Proceedings of the alternative energy conference*. Michigan (USA): American Society of Agricultural Engineers; 1994. p. 74.
- [33] Canakci M, Van Gerpen J. *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. *Trans ASAE* 2001;44(6):1429-36.
- [34] Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol* 2004.
- [35] Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. *Renew Sust Energy Rev* 2006;10(3):248-68.
- [36] Ma F, Clements LD, Hanna MA. The effect of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Trans ASAE* 1998;41(5):1261-4.
- [37] Singh, A. K., Fernando, S. D., Hernandez, R., *Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication*. *Energy & Fuels*, 2007. 21(2): p. 1161-1164.
- [38] Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., Santacesaria, E., *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. 239(1-2): p. 111-115.

- [39] Dorado, M.P., et al., *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production*. Energy & Fuels, 2004. 18(1): p. 77-83.
- [40] Dorado, M.P., et al., *Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil*. Energy & Fuels, 2004. 18(5): p. 1457-1462.
- [41] Demirbas, A., *Importance of biodiesel as transportation fuel*. Energy Policy, 2007. 35(9): p. 4661-4670.
- [42] Saraf, S., Thomas, B., *Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality*. Process Safety and Environmental Protection, 2007. 85(5): p. 360-364.
- [43] Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. Fuel Processing Technology, 2005. 86(10): p. 1059-1070.
- [44] Knothe, G., *"Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties* Energy & Fuels, 2008. 22(2): p. 1358-1364.
- [45] Encinar, J. M., González, J. F., Sabio, E., Ramiro, M. J., *Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. 38(8): p. 2927-2931.
- [46] Ma, F., Hanna, M. A., *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 1999. 70(1): p. 1-15.
- [47] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., *Biodiésel: una alternativa real al gasóleo mineral*. Ingeniería Química, 2001. 377(3): p. 135-145.
- [48] Sharma, Y. C., Singh, B., *Development of biodiesel: Current scenario*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(6-7): p. 1646-1651.
- [49] Lee, J.-S., Saka, S., *Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies*. Bioresource Technology, 2010. 101(19): p. 7191-7200.
- [50] Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M., *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(1): p. 143-169.
- [51] Dzida, M., Prusakiewicz, P., *The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel*. Fuel, 2008. 87(10-11): p. 1941-1948.
- [52] Predojevic, Z. J., *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel, 2008. 87(17-18): p. 3522-3528.
- [53] Peña, R., Romero, R., Martínez, S. L., Ramos, M. J., Martínez, A., Natividad, R., *Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. 48(3): p. 1186-1189.

- [54] Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., García-Contreras, R., *Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties*. *Renewable Energy*, 2010. 35(1): p. 208-217.
- [55] Mittelbach, M., *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*. *Bioresource Technology*, 1996. 56(1): p. 7-11.
- [56] Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. *Fuel Processing Technology*, 2007. 88(5): p. 513-522.
- [57] Albuquerque, M. C. G., Machado, Y. L., Torres, A. E. B., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr, C. L., Firmiano, L. R., Parente Jr, E. J. S., *Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends*. *Renewable Energy*, 2009. 34(3): p. 857-859.
- [58] Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B., *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils*. *Bioresource Technology*, 2001. 80(1): p. 53-62.
- [59] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. *Fuel*, 2008. 87(17-18): p. 3572-3578.
- [60] Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(15): p. 5491-5499.
- [61] Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, Á., *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. *Bioresource Technology*, 2009. 100(1): p. 261-268.
- [62] Eevera, T., Rajendran, K., Saradha, S., *Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions*. *Renewable Energy*, 2009. 34(3): p. 762-765.
- [63] Knothe, G., *Biodiesel and renewable diesel: A comparison*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. 36(3): p. 364-373.
- [64] Gui, M. M., Lee, K. T., Bhatia, S., *Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock*. *Energy*, 2008. 33(11): p. 1646-1653.
- [65] Santacesaria, E., Vicente, G. M., Di Serio, M., Tesser, R., *Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges*. *Catalysis Today*, 2012.
- [66] Dorado, M.P., et al., *Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil**. *Fuel*, 2003. 82(11): p. 1311-1315.

- [67] Redel-Macias, M.D., et al., *Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl ester and petrodiesel blends*. *Fuel*, 2012. 95(1): p. 615-621
- [68] Bosch. *VP44 endurance test with E diesel*. Farmington Hills, MI, USA: Robert Bosch Corporation; 2001 [Internal report no. 00/47/3156].
- [69] Crouse WH, Angle DL. *Automotive mechanics*. 10th international ed. New York: Macmillan/McGraw-Hill; 1993.
- [70] UNE-EN 14214:2013 *Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo*. Disponible en <http://www.aenor.es>.
- [71] ASTM International (ASTM, 1994f, ASTM, 1994j). *Standard specification for biodiesel fuel, blend stock (B100) for distillate fuels*; 2002. Available from: <http://www.ast-m.org>
- [72] UNE-EN 590:2009 *Combustibles para automoción. Combustibles para motor diesel (gasóleo). Requisitos y métodos de ensayo*. Disponible en <http://www.aenor.es>.
- [73] Tsuchiya T, Shiotani H, Goto S, Sugiyama G, Maeda A. *Japanese standards for diesel fuel containing 5% FAME blended diesel fuels and its impact on corrosion*. SAE Technical Paper No. 2006-01-3303.
- [74] Geller DP, Adams TT, Goodrum JW, Pendergrass J. *Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity*. *Fuel* 2008;87:92–102.
- [75] *Biodiesel Handling and Use Guide*. National Renewable Energy Laboratory Innovation for Our Energy Future Fourth Edition NREL/TP-540-43672 Revised January 2009. Available electronically at <http://www.osti.gov/bridge>
- [76] Bessee, G.B. and J.P. Fey. *Compatibility of Elastomers and Metals in Biodiesel Fuel Blends*. SAE 971690. 1997.
- [77] *Parker O-Ring Handbook*, Parker Hannilin Corporation, O-Ring Division, Lexington, KY, 2007.
- [78] *Chemical Resisitance Guide*, Wilden Pump & Engineering Co., Grand Terrace, CA, 2005.
- [79] *O-Ring Chemical Compatibility Guide*, www.efunda.com. accessed July 12, 2008.
- [80] Terry, B., R.L. McCormick, M. Natarajan. *Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability*. SAE 2006-01-3279, 2006.
- [81] Thomas, E., R.E. Fuller, K. Terauchi. *Fluoroelastomer Compatibility with Biodiesel Fuels*, SAE 2007-01-4061, 2007.

- [82] Mazzoleni C, Kuhns HD, Moosmüller H, Witt J, Nussbaum NJ, Chang MCO, et al. *A case study of real-world tailpipe emissions for school buses using a 20% biodiesel blend*. Sci Total Environ 2007;385:146–59.
- [83] Clark SJ, Wagner L, Schrock MD, Piennaar PG. *Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines*. JAOCS 1984;61(10):1632–8.
- [84] Agarwal AK, Bijwe J, Das LM. *Wear assessment in biodiesel fuelled compression ignition engine*. J Eng Gas Turbine Power (ASME J) 2003;125(3):820-6.
- [85] Raadnuai S, Meenak A. *Effects of refined palm oil (RPO) fuel on wear of diesel engine components*. Wear 2003;254:1281–8.
- [86] Prateepchaikul G, Apichato T. *Palm oil as a fuel for agricultural diesel engines: comparative testing against diesel oil*. SONGKLANAKARIN J Sci Technol 2003;25(3):317–26.
- [87] Schumacher L. *Engine oil impact literature search and summary, a final report for the national biodiesel board*. USA: National Biodiesel Board; 1996.
- [88] Fraer R, Dinh H, Kenneth Proc, McCormick RL, Chandler K, Buchholz B. *Operating experience and teardown analysis for engines operated on biodiesel blends (B20)*. SAE Technical Paper No. 2005-01-3641.
- [89] Daryl LR, Peterson C. *Biodiesel testing in two on-road pickups*. SAE Technical Paper No. 1995-952757.
- [90] Peterson CL, Perkins LA, Auld DL. *Durability testing of transesterified Winter Rape Oil (Brassica napus L.) as fuel in smallbore, multi-cylinder, di, ci engine*. SAE Technical Paper No. 1991-911764.
- [91] Kalam MA, Masjuki HH. *Biodiesel from palmoil, an analysis of its properties and potential*. Biomass Bioenergy 2002;23:471–9.
- [92] Agarwal AK, Srivastava DK, Dwivedi D, Kawatra G, Kumer MR, Bhardwaj OP, et al. *Field trial of biodiesel (B100) and diesel fuelled common rail direct injection Euro-III compliant sports utility vehicles in India condition*. SAE Technical Paper No. 2008-28-77.
- [93] RD 1088/2010, de 3 de septiembre BOE 215/2010 de 4 de septiembre de 2010.

Capítulo 2.

Evaluación de modelos cinéticos de producción de biodiésel.

Modelo cinético de las reacciones de esterificación y de transesterificación catalizadas de aceites vegetales.

2.1 Resumen

Varios autores de estudios de cinética de esterificación o transesterificación de aceites vegetales han presentado modelos matemáticos para la validación de datos obtenidos tras sus ensayos de laboratorio con aceites vegetales de diferente materia prima y con diferentes condiciones de experimentación.

Se propone en esta tesis un modelo matemático para describir la cinética química de las reacciones de esterificación y de transesterificación catalizadas de aceite vegetal, en dos pasos, para la producción de biodiésel. El modelo pretende describir los cambios en la concentración de los ácidos grasos libres, así como la transformación de los triglicéridos y el consumo de alcohol para la obtención de biodiésel, incluyendo glicerina y agua como subproductos.

Se ha utilizado para ello el programa de cálculo MATLAB 5.3 (The Math Works Inc.). Usando el modelo matemático, se ha podido estimar la variación de la masa en el tiempo de los reactivos y de los productos, así como la variación en la concentración de catalizador.

Esto ha permitido analizar y comparar la influencia de alguna de las variables más importantes que afectan a la reacción cinética de la producción de biodiésel de acuerdo con el epígrafe 1.2.4.2 de este trabajo así como validar el modelo con los datos de diferentes autores.

Por otro lado el modelo ha permitido el analizar en efecto en la variación de la concentración de catalizador.

2.2 Introducción

El biodiésel es un combustible ecológico que puede ser utilizado en motores diésel en lugar de los combustibles fósiles de origen. La producción de biodiésel se hace principalmente a través de la transesterificación y otras operaciones de refinado de aceites vegetales o grasas animales. El producto así obtenido se utiliza en los motores diesel como sustituto de los combustibles diesel, ya sea mezclados con combustible diesel o como combustible puro directamente. Además, se sabe que en el proceso de combustión, las emisiones de escape de biodiésel de monóxido de carbono, hidrocarburos y las partículas son inferiores a los de combustible diesel proporcionando cero emisiones de azufre, plomo y otros metales pesados y con la ventaja añadida de sus potentes propiedades lubricantes [1].

El reciclado de productos del petróleo también es una buena solución, ya que los aceites y grasas derivados del mismo, tras su uso quedan contaminados y su utilización como materia prima para biodiésel permite en parte recuperar un residuo que no es biodegradable, evitando el riesgo de que este tipo de aceite llegue a la cadena alimentaria y permitiendo producir un combustible alternativo a los combustibles fósiles [2]. En la búsqueda de nuevas materias primas alternativas, la reutilización de los aceites comestibles de fritura pueden resultar unos productos muy baratos, que a pesar de que se caracterizan por una alta cantidad de ácidos grasos libres, con el debido procesamiento pueden utilizarse en la producción de biodiésel [3].

Hay otras materias primas de bajo costo, que se pueden utilizar como materia prima para la producción de biodiésel, como aceites vegetales de plantas alternativas como *Jatropha curcas*, caracterizada por un alto contenido de ácidos grasos libres (*FFA*). Esto representa un problema clave durante la transesterificación alcalina común. El catalizador alcalino reacciona con los *FFA* y produce jabón (reacción de saponificación), con la consecuente reducción del rendimiento de producción de biodiésel y la prevención en la separación de los ésteres, de la glicerina y del agua de lavado. La formación de jabón también aumenta la viscosidad y conduce a la formación de gel tal como se comentó en el capítulo anterior. En conclusión, no se recomienda el

uso de materia prima con el contenido de *FFA* por encima de 0.5% en reacciones de transesterificación alcalina catalizada. Se precisa por lo tanto de una primera etapa consistente en la esterificación de ácidos grasos libres con un catalizador ácido (normalmente H_2SO_4). Durante la etapa de esterificación (normalmente llamado "pretratamiento"), el catalizador ácido convierte los *FFA* en ésteres. Después de esta primera etapa de esterificación de ácidos grasos libres con un catalizador ácido, seguirá la transesterificación de los triglicéridos por alcoholisis con un catalizador básico.

Durante la esterificación los *FFA* de la materia prima van a reaccionar con un alcohol (*A*) para producir ésteres de ácidos grasos (*E*) y agua (*W*). El agua se separa por decantación o centrifugación. Más tarde, en la reacción de transesterificación los triglicéridos (*T*), van a reaccionar con un alcohol (*A*) para producir ésteres de ácidos grasos y glicerina (*G*). Esta reacción se puede escribir como tres reacciones reversibles consecutivos con formación intermedia de diglicéridos (*D*) y monoglicéridos (*M*). Finalmente, el glicerina se separa por decantación o centrifugación [4,5]. El metanol es el alcohol más utilizado (epígrafe 1.2.4.2.2), y en este caso la reacción se conoce como metanólisis. Aunque este es un proceso bien conocido, la proporción de los reactivos afecta al proceso en términos de eficiencia de conversión y este factor difiere dependiendo de la materia prima. Entre las variables más importantes que afectan a la reacción de esterificación y a la reacción de transesterificación, hay propiedades físicas y químicas como el origen de los triglicéridos, la temperatura de reacción, el tipo y la cantidad de catalizador, el tipo y la cantidad de alcohol, el tiempo de agitación, etc. [6].

Después de revisar los estudios cinéticos anteriores de esterificación y de transesterificación [7-14], observamos que los modelos matemáticos propuestos son por lo general similares y están basados en la estequiometría química que da la variación de la masa a lo largo del tiempo de reacción. La variable de entrada es la constante de velocidad de reacción, que depende de las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo experimentos. Por tanto, para trabajar con estos modelos es necesario obtener estas constantes y posteriormente validar el modelo.

Los altos costos de producción, la inevitable necesidad de eliminar los *FFA* y el interés en la caracterización de la cinética de la reacción han sido la base para este estudio. El objetivo principal es analizar la influencia de las variables más importantes que afectan a la reacción cinética de la producción de biodiésel. En este sentido, un modelo es una herramienta indiscutible que puede ayudar a la toma de decisiones en el proceso de producción de biodiésel [2] y que permite predecir el rendimiento de la reacción sin la necesidad de extensas pruebas experimentales.

2.3 Materiales y Métodos

2.3.1 Estudio de las variables presentes en el proceso

El modelo cinético utilizado en este trabajo se basa en la reacción estequiométrica por la que requiere un mol de triglicéridos (*T*) y 3 moles de metanol (*A*) para producir tres moles de ésteres metílicos de ácidos grasos (*E*) y 1 mol de glicerina (*G*). La reacción general puede ser representada como la expresión 2.1.



Para reducir el orden de la ecuación del modelo y para describir los pasos intermedios, se puede subdividir la ecuación 2.1 en tres reacciones reversibles consecutivas. En cada paso, se libera un mol de ésteres metílicos de ácidos grasos, principalmente diglicéridos (*D*) y monoglicéridos (*M*). Las reacciones se corresponden con las expresiones 2.2.



Teniendo en cuenta la presencia de ácidos grasos libres (*FFA*), en la esterificación, estos van a reaccionar con un alcohol (*A*) para producir ésteres

metílicos (E) y agua (W). La reacción general puede ser representada como la expresión 2.3.



Los catalizadores para la esterificación son ácidos H^+ y para la transesterificación los catalizadores son básicos OH^- . Con esto queda claro que son dos procesos que no se pueden unir, ni físicamente ni matemáticamente. En la obtención de biodiésel, (ver epígrafe 1.2.4.1) la esterificación se realiza en medio sulfúrico, y la transesterificación en medio básico (KOH o NaOH). Los dos procesos, son completamente independientes. La reacción de esterificación en medio sulfúrico no se puede dar simultáneamente a la transesterificación en medio básico, ya que el sulfúrico reaccionaría con el KOH y desaparecerían los catalizadores de las dos reacciones.

La velocidad de la reacción varía proporcionalmente con las concentraciones de las especies que participan siendo la constante de proporcionalidad la llamada constante de velocidad, k_i . Esta constante depende del tipo de aceite, del tipo de alcohol y de la temperatura. También de la presencia del catalizador y del tipo. Esto es importante, ya que la constante de velocidad, k , depende del catalizador, pero no de su concentración.

La velocidad de rotación no debería ser una variable, pues se supone que las especies se mezclan lo suficientemente bien como para que puedan reaccionar sin que afecte la rotación, sin embargo estas y otras variables afectan al proceso de producción (epígrafe 1.2.4.2).

Fijando todas estas variables, se puede calcular la constante de velocidad para un determinado aceite que reacciona con un determinado alcohol en presencia de un determinado catalizador a una determinada temperatura, etc. Variando la concentración de aceite, de alcohol, de catalizador y la temperatura, variará la velocidad de la reacción, pero no la constante.

Los autores de estudios de cinética [7-14] fijan como parámetros de sus modelos, el tipo de aceite, el tipo de alcohol, el tipo de catalizador y su

concentración, la relación molar alcohol: aceite y la velocidad de rotación en el reactor. Realizan el experimento a diferentes temperaturas para así poder obtener la energía de activación y con ello sacar las constantes de velocidad.

Al validar su modelo con la experiencia realizada, no tienen en cuenta en la velocidad de reacción la concentración de catalizador, que a modo de ejemplo, en el caso de la transesterificación, la reacción será de orden 1 respecto al ión OH^- , por lo que duplicando la concentración del catalizador, se duplica la velocidad de reacción. Esto es, se puede aumentar o disminuir la velocidad de reacción con la concentración de catalizador y por tanto el tiempo en el que obtenemos el producto, que es lo realmente importante en la producción del biodiésel.

Tampoco dependería de la constante de velocidad de la concentración de las especies y por tanto no dependería de la relación molar aceite:alcohol, sin embargo esto en la práctica no es así (epígrafe 1.2.4.2.3).

2.3.2 Análisis matemático

Utilizando las ecuaciones 2.2 y 2.3 y de acuerdo con lo anterior, podemos establecer a través del balance de masas y sus derivadas respecto del tiempo, una serie de expresiones que nos permitan establecer el cambio en la concentración por consumo de los reactivos y la formación de productos con el paso del tiempo. Estas expresiones pueden representarse mediante las siguientes ecuaciones diferenciales (expresión 2.4):

$$\begin{aligned}\frac{dFFA}{dt} &= -k_1[FFA][A][H^+] + k_2[E][W][H^+] \\ \frac{dA}{dt} &= -k_1[FFA][A][H^+] + k_2[E][W][H^+] - k_3[T][A][OH^-] + k_4[E][D][OH^-] \\ &\quad - k_5[D][A][OH^-] + k_6[E][M][OH^-] - k_7[M][A][OH^-] + k_8[E][G][OH^-]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dE}{dt} &= k_1[FFA][A][H^+] - k_2[E][W][H^+] + k_3[T][A][OH^-] - k_4[E][D][OH^-] \\
 &+ k_5[D][A][OH^-] - k_6[E][M][OH^-] + k_7[M][A][OH^-] - k_8[E][G][OH^-] \\
 \frac{dW}{dt} &= k_1[FFA][A][H^+] - k_2[E][W][H^+] \\
 \frac{dT}{dt} &= -k_3[T][A] + k_4[E][D][OH^-] \\
 \frac{dD}{dt} &= k_3[T][A][OH^-] - k_4[E][D][OH^-] - k_5[D][A][OH^-] + k_6[E][M][OH^-] \\
 \frac{dM}{dt} &= k_5[D][A][OH^-] - k_6[E][M][OH^-] - k_7[M][A][OH^-] + k_8[E][G][OH^-] \\
 \frac{dG}{dt} &= k_7[M][A][OH^-] - k_8[E][G][OH^-] \\
 \frac{dH^+}{dt} &= -k_1[FFA][A][H^+] + k_2[E][W][H^+] \\
 \frac{dOH^-}{dt} &= -k_3[T][A][OH^-] + k_4[E][D][OH^-] - k_5[D][A][OH^-] + k_6[E][M][OH^-] \\
 &- k_7[M][A][OH^-] + k_8[E][G][OH^-]
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Donde k_1, k_3, k_5 y k_7 son las constantes de velocidad para la reacción directa y k_2, k_4, k_6 y k_8 son las constantes de velocidad para la reacción inversa. Los elementos situados entre [] son las concentraciones de las diferentes especies, según la terminología indicada.

2.3.3 Modelo matemático

Se ha utilizado como herramienta para el cálculo del conjunto de ecuaciones diferenciales el programa de cálculo matemático MATLAB 5.3 (The Math Works Inc.). Se ha usado el resolvidor de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE Solver). Para ello se ha procedido a la asignación de estados que representan las ecuaciones 2.4. Con esto, las ecuaciones diferenciales ordinarias son convertidas en un sistema de ecuaciones de estado en el que cada estado se corresponde con la concentración del reactivo, producto o catalizador involucrado en la cinética. De esta manera, el modelo queda transformado en un sistema de ecuaciones (expresión 2.5) de tercer grado,

determinado, al tener de número de ecuaciones equivalente al número de incógnitas.

$$\begin{aligned}
 & -k_1 x_1 x_2 x_9 + k_2 x_3 x_4 x_9 = 0; \\
 & -k_1 x_1 x_2 x_9 + k_2 x_3 x_4 x_9 - k_3 x_2 x_5 x_{10} + k_4 x_3 x_6 x_{10} \\
 & -k_5 x_2 x_6 x_{10} + k_6 x_3 x_7 x_{10} - k_7 x_2 x_7 x_{10} + k_8 x_3 x_8 x_{10} = 0; \\
 & k_1 x_1 x_2 x_9 - k_2 x_3 x_4 x_9 + k_3 x_2 x_5 x_{10} - k_4 x_3 x_6 x_{10} \\
 & +k_5 x_2 x_6 x_{10} - k_6 x_3 x_7 x_{10} + k_7 x_2 x_7 x_{10} - k_8 x_3 x_8 x_{10} = 0; \\
 & k_1 x_1 x_2 x_9 - k_2 x_3 x_4 x_9 = 0; \\
 & -k_3 x_2 x_5 x_{10} + k_4 x_3 x_6 x_{10} = 0; \\
 & k_3 x_2 x_5 x_{10} - k_4 x_3 x_6 x_{10} - k_5 x_2 x_6 x_{10} + k_6 x_3 x_7 x_{10} = 0; \\
 & k_5 x_2 x_6 x_{10} - k_6 x_3 x_7 x_{10} - k_7 x_2 x_7 x_{10} + k_8 x_3 x_8 x_{10} = 0; \\
 & k_7 x_2 x_7 x_{10} - k_8 x_3 x_8 x_{10} = 0; \\
 & -k_1 x_1 x_2 x_9 + k_2 x_3 x_4 x_9 = 0; \\
 & -k_3 x_2 x_5 x_{10} + k_4 x_3 x_6 x_{10} - k_5 x_2 x_6 x_{10} + k_6 x_3 x_7 x_{10} - k_7 x_2 x_7 x_{10} \\
 & +k_8 x_3 x_8 x_{10} = 0;
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde la asignación de estados se corresponden con:

$$\begin{aligned}
 [FFA] &= x_1 & [D] &= x_6 \\
 [A] &= x_2 & [M] &= x_7 \\
 [E] &= x_3 & [G] &= x_8 \\
 [W] &= x_4 & [H^+] &= x_9 \\
 [T] &= x_5 & [OH^-] &= x_{10}
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Para la simulación del modelo anterior, se han utilizado los revolvedores para sistemas rígidos (ode15s y ode45) basado en una formula de diferenciación numérica de orden variables y anchura o paso múltiple. La función ode15 se aplica mejor a las ecuaciones diferenciales rígidas cuando la función ode45 es lenta debido a la rigidez de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias. Esta rigidez es debida a que las ecuaciones incluyen algunos términos que pueden conducir a la variación rápida e inestable en la solución, a menos que se tome un tamaño de paso extremadamente pequeño. En general, la función ode45 es más precisa, pero se necesita más tiempo de computación para llevar a cabo la integración numérica.

2.4 Resultados y Discusión

2.4.1 Resultados de la simulación del modelo con datos de la bibliografía

2.4.1.1 Constantes de velocidad

Como se ha comentado anteriormente se precisa de la experimentación previa para obtener las constantes de velocidad para la reacción directa y para la reacción inversa. En el presente trabajo se han estudiado y extraído de diferentes autores un conjunto de datos experimentales correspondientes a estas constantes de velocidad en función de las condiciones de la experimentación (variables más importantes que afectan a la reacción cinética de la producción de biodiésel de acuerdo con el epígrafe 1.2.4.2 de este trabajo). Estas constantes se han incluido como anexo a este capítulo y constituyen una pequeña base de datos para la experimentación virtual con este tipo de modelo matemático en el que venimos trabajando.

2.4.1.2 Concentraciones de reactivos y productos

Para la validación del modelo, igualmente se ha trabajado con los datos de los experimentos realizados por diferentes autores. Para ello se han analizado los diferentes experimentos con sus diferentes condiciones de experimentalidad y se han aplicado al modelo desarrollado comparando resultados. Para la validación se han considerado los experimentos de tres autores clasificándolos como *experimento 1* [9], *experimento2* [13] y *experimento 3* [7]

2.4.1.3 Validación del modelo con el experimento 1

En la tabla 2.1 se muestran los resultados de la experiencia de ME Bambase y otros al realizar la reacción de metanólisis de aceite de girasol (SFO) para una temperatura de 60°C, con una velocidad de rotación de la mezcla de 400 rpm y una concentración de catalizador (NaOH) del 05 % en peso

El resultado de la simulación de este primer experimento se muestra en la figura 2.1. En la misma figura se han incluido los datos experimentales muestra-

dos en la tabla 2.1. Podemos observar que el modelo se adapta muy bien a los datos experimentales. Entre otros datos vemos que la reacción se completa en la primera media hora. Asimismo la gráfica nos muestra la concentración en cada instante de tiempo de cada uno de los reactivos en su transformación en productos. Para este experimento podemos concluir que el modelo de este trabajo es válido porque da una representación muy acertada de la reacción y útil porque nos da información que se corresponde con la realidad simulada.

En la tabla 2.2 se muestran las constantes de velocidad que se han utilizado en la simulación según las distintas condiciones experimentadas para los datos de la tabla 2.1 y que constituye un extracto de los datos incluidos en el anexo de este capítulo.

Tabla 2.1: Composición de la reacción de metanólisis de aceite de girasol para una temperatura de 60°C con una velocidad de mezcla de 400 rpm y una concentración de catalizador (NaOH) del 05 % en peso [9].

t (min)	T (mol l ⁻¹)	D (mol l ⁻¹)	M (mol l ⁻¹)	E (mol l ⁻¹)	G (mol l ⁻¹)
0	1	0	0	0	0
1	0.72	0.03	0.02	0.08	0.17
2	0.55	0.05	0.03	0.44	0.23
3	0.28	0.089	0.085	1.68	0.53
4	0.21	0.08	0.08	1.91	0.55
6	0.18	0.08	0.08	2.22	0.62
10	0.17	0.07	0.06	2.28	0.68
20	0.16	0.06	0.06	2.35	0.69
30	0.15	0.04	0.04	2.38	0.72
45	0.14	0.03	0.03	2.41	0.73
60	0.13	0.01	0.01	2.40	0.73
75	0.11	0.01	0.01	2.41	0.73
90	0.11	0.00	0.00	2.40	0.73
105	0.11	0.00	0.01	2.40	0.72
120	0.11	0.00	0.00	2.40	0.73

Tabla 2.2: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas. [9]

Aceite	SFO [9]
T^a (°C)	60
Catalizador	NaOH
Concentración de catalizador (%peso)	0.5
Metanol:aceite (relación molar)	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	400
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00149167
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00015667
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00580000
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00214167
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00814000
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00064167

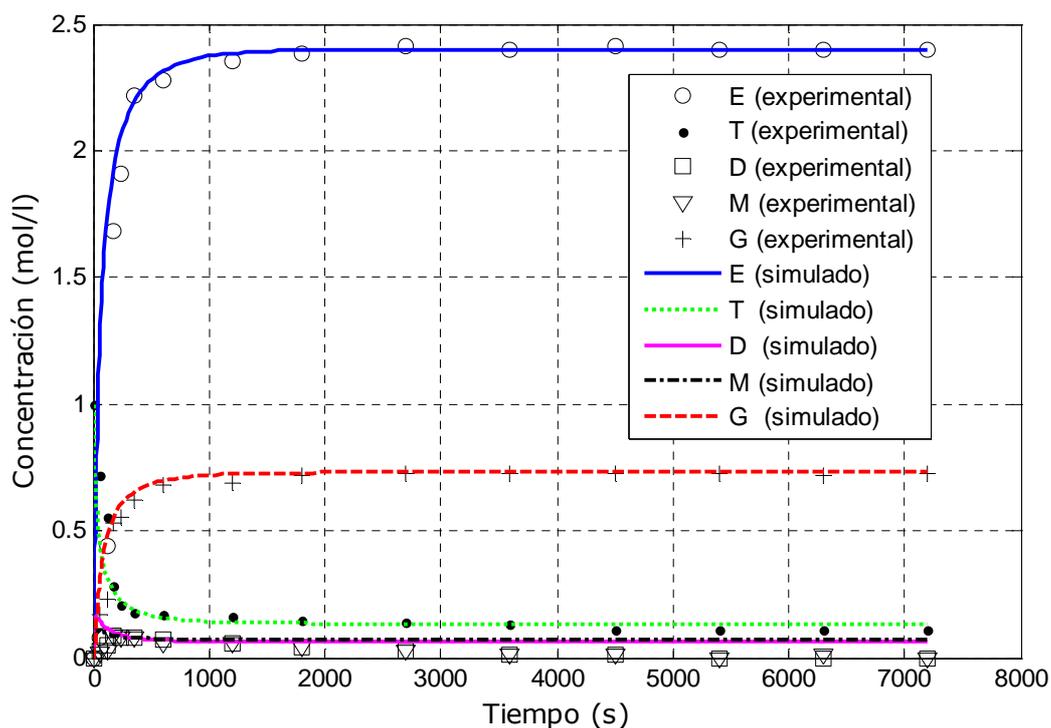


Figura 2.1. Simulación del experimento 1 y su validación con los datos experimentales según ME Bambase y otros.

2.4.1.4 Validación del modelo con el experimento 2

En este experimento se ha pretendido validar el modelo de este trabajo con los datos experimentales de otro autor diferente al anterior y además comprobar el efecto de la variación en la concentración del catalizador que incluye el modelo. Para ello tenemos:

A) En la tabla 2.3 se muestran los resultados de la experiencia de Vicente y otros al realizar la reacción de metanólisis de aceite de girasol (SFO) para una temperatura de 25°C, con una velocidad de rotación de la mezcla de 600 rpm y una concentración de catalizador (KOH) del 05 % en peso.

Tabla 2.3. Composición de la reacción de metanólisis de aceite de girasol para una temperatura de 25°C con una velocidad de mezcla de 600 rpm y una concentración de catalizador (KOH) del 1.5 % en peso [13].

t (min)	A (mol l ⁻¹)	T (mol l ⁻¹)	D (mol l ⁻¹)	M (mol l ⁻¹)	E (mol l ⁻¹)	G (mol l ⁻¹)
0	5	1.62	0	0	0	0
1	4	1.15	0.05	0.03	0.89	0.09
2	3.6	0.75	0.11	0.06	1.3	0.2
3	3.4	0.44	0.21	0.1	1.55	0.31
4	3.3	0.41	0.09	0.04	1.7	0.39
5	3.2	0.39	0.08	0.04	1.78	0.49
6	3.1	0.36	0.08	0.04	1.85	0.55
8	3	0.33	0.07	0.03	1.95	0.62
10	2.9	0.31	0.05	0.02	2.05	0.69
12	2.83	0.27	0.04	0.02	2.12	0.71
15	2.79	0.23	0.04	0.02	2.18	0.74
20	2.71	0.2	0.03	0.01	2.25	0.76
25	2.65	0.18	0.02	0.01	2.35	0.77
30	2.6	0.18	0.02	0.01	2.39	0.79
45	2.58	0.18	0.01	0	2.43	0.81
60	2.57	0.17	0.01	0	2.48	0.81
90	2.55	0.17	0	0	2.49	0.81
120	2.55	0.17	0	0	2.49	0.81

El resultado de la simulación de este experimento se muestra en la figura 2.2. Igualmente, en la misma figura se han incluido los datos experimentales mostrados en la tabla 2.3. Podemos observar que el modelo se adapta muy bien a los datos experimentales de este otro autor.

Para este experimento también podemos concluir que el modelo es válido y útil.

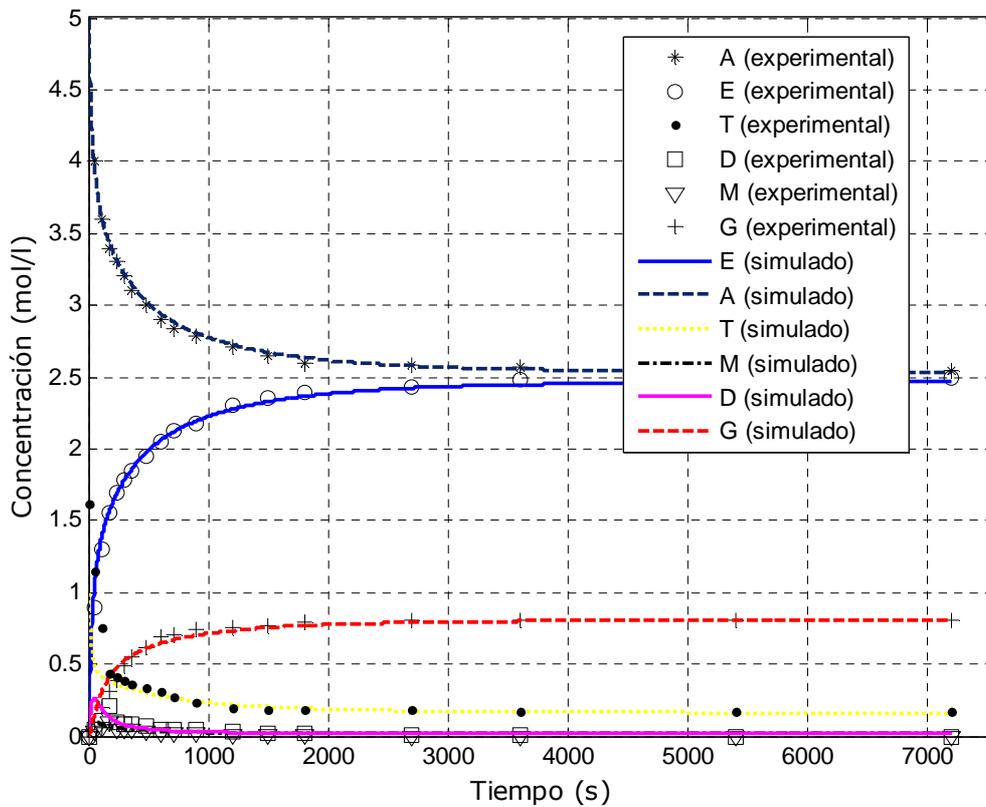


Figura 2.2. Simulación del experimento 2A y su validación con los datos experimentales según Vicente y otros.

B) En la tabla 2.4 se muestra el efecto de la concentración de catalizador (KOH) en la producción de biodiésel a partir de aceite de girasol y metanol

del experimento realizado a 25°C, a una velocidad de rotación de la mezcla de 600 rpm.

El resultado de la simulación de este experimento se muestra en la figura 2.3. Igualmente, en la misma figura se han incluido los datos experimentales mostrados en la tabla 2.4. Podemos observar que el modelo se adapta muy bien a los datos experimentales de este otro autor. En este gráfico puede verse el efecto de la variación de la concentración del catalizador que incluye el modelo.

Para este otro experimento también podemos concluir que el modelo es válido y útil.

Tabla 2.4: Efecto de la concentración de catalizador (KOH) sobre la producción de biodiésel a partir de aceite de girasol y metanol (25°C y 600 rpm) [13]

Tiempo (min.)	E (mol l ⁻¹)		
	0.5% peso	1% peso	1.5% peso
0	0	0	0
1	0.613	1.122	1.234
2	1.395	1.388	1.605
3	1.651	1.749	1.8552
4	1.771	1.901	1.955
6	1.883	1.974	2.181
7.5	1.963	2.072	2.255
10	2.001	2.110	2.329
12	2.017	2.154	2.357
15	2.051	2.22	2.381
20	2.062	2.236	2.422
30	2.071	2.241	2.447
45	2.082	2.256	2.469
60	2.091	2.245	2.472
90	2.097	2.251	2.488
120	2.126	2.258	2.489

En la tabla 2.5 se muestran las constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas para los datos de los experimentos anteriores.

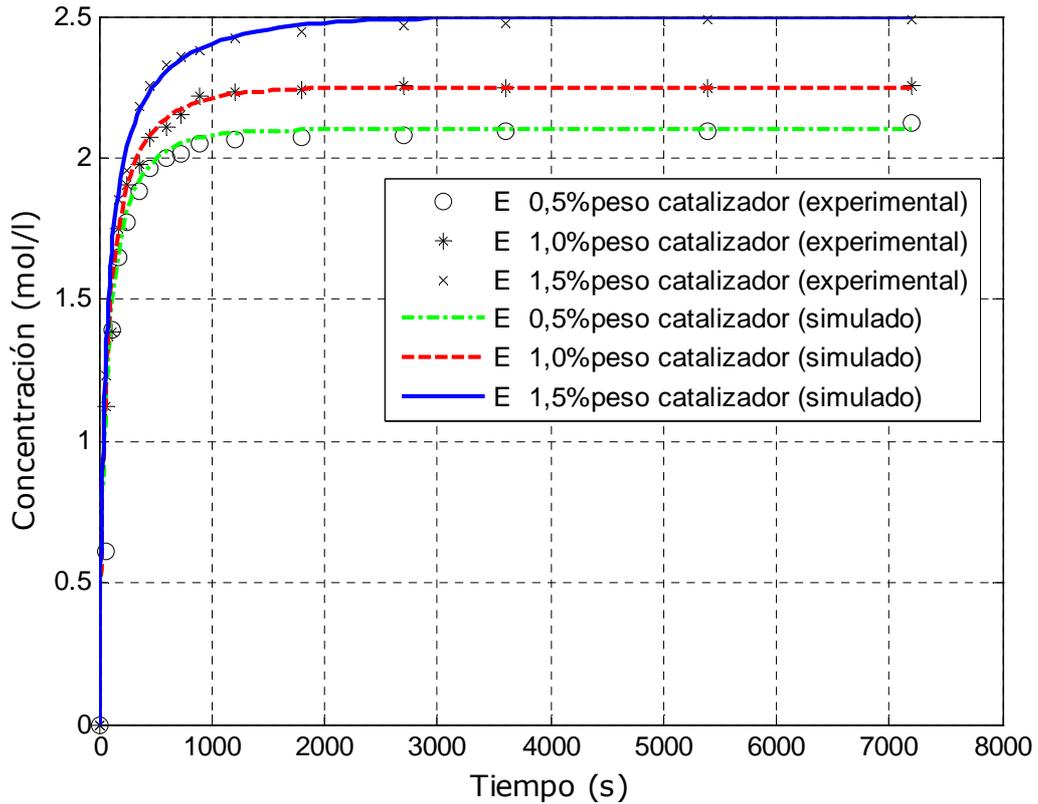


Figura 2.3. Simulación del experimento 2B y su validación con los datos experimentales según Vicente y otros.

2.4.1.5 Validación del modelo con el experimento 3

En la tabla 2.6 se muestran los resultados de la experiencia de M. L. Pisarello y otros al realizar la reacción de esterificación de aceite de girasol (SFO) con etanol para una temperatura de 70°C y una concentración de catalizador (H_2SO_4) del 0.2 % en volumen.

En la tabla 2.8 se muestran las constantes de velocidad que vamos a utilizar en la simulación según las distintas condiciones experimentadas para los datos de la tabla 2.6.

Tabla 2.5: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas. [13]

Aceite	SFO [13]	SFO [13]	SFO [13]
T ^a (°C)	25	25	25
Catalizador	KOH	KOH	KOH
Concentración de catalizador (%peso)	0.5	1.0	1.5
Metanol:aceite (relación molar)	6:1	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	600	600	600
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.01458333	0.02096436	0.02591036
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.05208333	0.10272537	0.12955182
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.03125000	0.17505241	0.26260504
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.02916667	0.22851153	0.30462185
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.04583333	0.02830189	0.02240896
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00333333	0.01153040	0.00053922

Tabla 2.6: Concentraciones de FFA, E y W en la reacción de aceite de girasol con etanol para una temperatura de 70°C y una concentración de catalizador (H₂SO₄) del 0.2 % en volumen. [7]

t (min)	FFA (mol l ⁻¹)	E (mol l ⁻¹)	W (mol l ⁻¹)
0	0.38	0	0
10	0.22	0.14	0.34
60	0.11	0.29	0.50
120	0.06	0.38	0.51

El resultado de la simulación de este experimento se muestra en la figura 2.4. Igualmente, en la misma figura se han incluido los datos experimentales mostrados en la tabla 2.6. Podemos observar que el modelo se adapta bien a los datos experimentales de este otro autor y que se corresponden con la variación de la concentración con el tiempo de W y de FFA. Sin embargo, no ocurre lo mismo con E, ya que el último valor difiere mucho del valor simulado,

pudiendo tratarse de algún error de cálculo experimental, ya que el autor de los datos experimentales no valida el experimento en su trabajo.

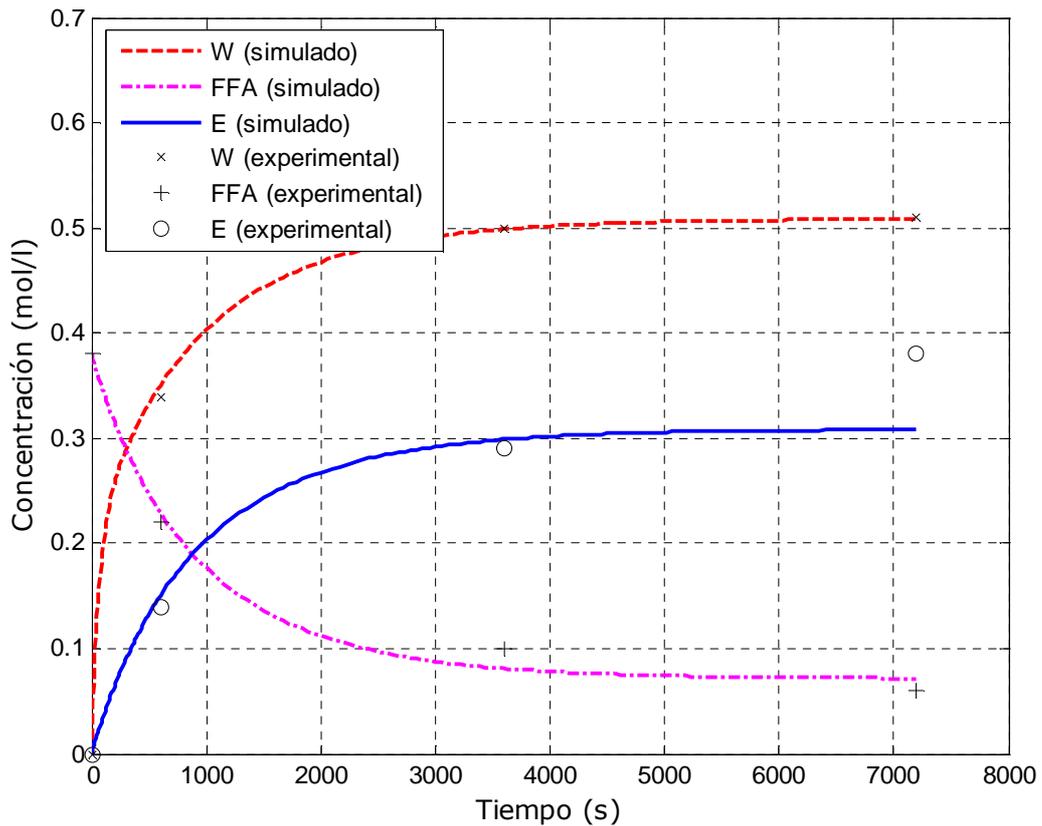


Figura 2.4. Simulación del experimento 3 y su validación con los datos experimentales según M. L. Pisarello y otros.

Salvo este detalle indicado, para este otro experimento también podemos concluir que el modelo es válido y útil.

En las tablas 2.7a y 2.7b se muestra un resumen de la estadística de los cuatro experimentos realizados.

Tabla 2.7a: Estadística de la simulación de los experimentos 1, 2A y 3 para cada uno de los reactivos y productos considerados.

	Simulación del experimento 1		Simulación del experimento 2A		Simulación del experimento 3	
	Desviación estándar	Varianza	Desviación estándar	Varianza	Desviación estándar	Varianza
A (mol l ⁻¹)			0.0361372	0.0013059		
T (mol l ⁻¹)	0.0273774	0.0007998	0.0226273	0.0005120		
D (mol l ⁻¹)	0.0025142	0.0000074	0.0027323	0.0000075		
M (mol l ⁻¹)	0.0031250	0.0000121	0.0030966	0.0000096		
E (mol l ⁻¹)	0.0439017	0.0019547	0.0177023	0.0003134	0.0370576	0.0013733
G (mol l ⁻¹)	0.0026513	0.0000100	0.0049464	0.0000245		
FFA (mol l ⁻¹)					0.3692891	0.1363744
W (mol l ⁻¹)					0.0028500	0.0000081

Tabla 2.7b: Estadística de la simulación del experimento 2B.

	Simulación del experimento 2B		
		Desviación estándar	Varianza
E (mol l ⁻¹)	0.5% peso	0.0015411	0.0000024
	1% peso	0.0039086	0.0000153
	1.5% peso	0.0003756	0.0000001

2.4.2 Simulación para el análisis de la concentración de catalizador

Con el modelo propuesto, hemos simulado para 1 minuto, 5 minutos y 10 minutos, el cambio en la concentración de los reactivos y productos en el proceso de transesterificación, en relación de porcentaje en peso de catalizador. Los resultados se muestran en la figura 2.5. Las condiciones de simulación son las indicadas en la tabla 2.9 para una concentración inicial de [A]= 12 mol/l y [T]= 2 mol/l. Podemos observar mediante esta simulación que lógicamente, para unos mismos instantes de tiempo, la velocidad de reacción

es mayor cuando se incrementa la cantidad de catalizador. De estas gráficas también podemos observar que para una concentración de catalizador en el entorno de 1% en peso, es donde más rápidamente hay una conversión reactivos ($[A]$ y $[T]$) en productos ($[E]$, $[D]$, $[M]$ y $[G]$), lo que nos lleva a pensar que nos encontramos ante un óptimo de concentración de catalizador para esta producción.

Tabla 2.8: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación según las distintas condiciones experimentadas. [7]

Aceite	SFO[7]
T^a (°C)	70
Catalizador	H ₂ SO ₄
Concentración de catalizador (%peso)	0.2
Alcohol:ácido oleico (relación molar)	15:1(Et:OA)
Velocidad de rotación (rpm)	No disponible
k_1 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00016667
k_2 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00041667

Tabla 2.9: Constantes de velocidad utilizadas en la simulación para e análisis de la concentración de catalizador.

Aceite	SFO [13]	SFO [13]	SFO [13]
T^a (°C)	65	65	65
Catalizador	KOH	KOH	KOH
Concentración de catalizador (%peso)	0.5	1.0	1.5
Metanol:aceite (relación molar)	6:1	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	600	600	600
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.15416667	0.21488470	0.28011204
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.03541667	1.14255765	1.54061625
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	2.47916667	3.15513627	3.85154062
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	2.62500000	3.09224319	4.58683473
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.15416667	0.08700210	0.06372549
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00012500	0.00001048	0.00000700

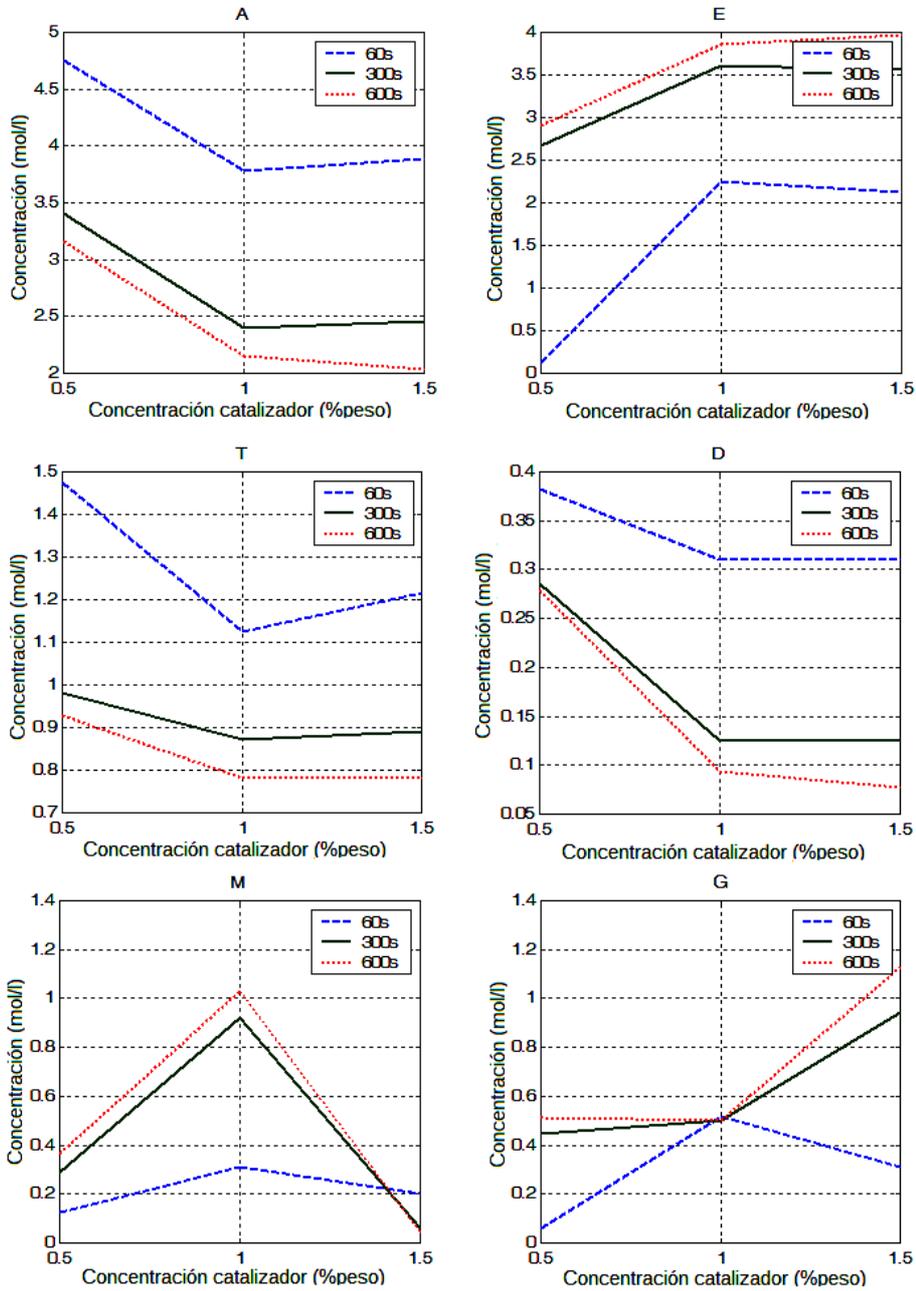


Figura 2.5. Simulación de la concentración de catalizador para la concentración instantánea de consumo de los reactivos A y T y la formación de los productos E, D, M y G en los instantes 60 s, 300 s y 600s.

2.5 Conclusiones

Los modelos matemáticos son herramientas versátiles que permiten estudiar con un bajo coste, en el sentido de reducción del consumo de materias primas y uso de instrumental de experimentación entre otros, los resultados de investigación.

En este sentido, los modelos para la producción de biodiésel o de transformación química de alcoholes y triglicéridos en ésteres están cada vez más extendidos. Los autores revisados en la bibliografía, presentan modelos con el objeto de simular y validar sus experimentos. Incluyen el catalizador en el alcohol, por lo tanto no permiten experimentar con variaciones de concentración. El modelo desarrollado en este trabajo considera la presencia del catalizador, lo que permite también trabajar simularlo y trabajar con el.

El mayor inconveniente que presentan estos modelos es la de la determinación de las constantes de velocidad de forma previa para poder simular, lo que viene de la mano de tener que hacer un experimento previo, fijando las variables afectan al proceso de producción o disponer de una base de datos donde queden establecidas estas constantes de velocidad para las referidas variables.

Comparando los estudios realizados por otros autores, puede comprobarse que efectivamente, la reacción depende de una serie de variables que van desde el tipo de aceite vegetal utilizado, hasta la velocidad de agitación de la reacción y que estos parámetros son determinantes y diferenciadores, en la transformación de aceites y alcoholes en biodiésel lo que lleva de la mano un estudio previo de selección y adecuación de estas variables, para la búsqueda de un producto que resulte lo más rentable posible.

A modo de referencia se ha incluido al final de este capítulo, un anexo con una pequeña colección de constantes de velocidad para distintos aceite vegetales con sus respectivas variables. Estas constantes se han designado con el criterio de que satisfaga las k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 , k_7 y k_8 establecidas en nuestro modelo.

Este anexo que se incluye, mediante el análisis de los datos recogidos en el, permite comparar y concluir lo comentado en los párrafos anteriores y lo adelantado en epígrafe 1.2.4.2 de este trabajo.

En cuanto a la utilidad de estos modelos, no sólo sería la de validar un experimento concreto, sino la de obtener un modelo más lineal de un proceso de producción que nos permita aplicar estrategias de control. En este sentido, se puede estimar para el proceso, en que tiempo de reacción se alcanza la mayor transformación en biodiésel o cual sería el catalizador óptimo para los diferentes tiempos de reacción entre otros, al objeto de estimar tiempos de producción, cantidad de producto en función de reactivos, lo que permitiría actuar sobre válvulas, sensores y demás dispositivos de un sistema de producción automatizado.

2.6 Referencias

- [1] Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. (2003). *Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil*" Fuel 82(11): 1311-1315.
- [2] Dorado, M. P., F. Cruz, et al. (2006). *An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain*. Renewable Energy 31(8): 1231-1237.
- [3] Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. *Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine*. Energy & Fuels 2003, 17, 1560-1565
- [4] Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. (2004). *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production*" Energy & Fuels 18(1): 77-83.
- [5] Gerpen, J. V. (2005). *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology 86(10): 1097-1107.
- [6] Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. (2004). *Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil* Energy & Fuels 18(5): 1457-1462.
- [7] Pisarello, M.L., et al. *Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(9): p. 1005-1014.
- [8] Berrios, M., et al. *A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil*. Fuel, 2007. 86(15): p. 2383-2388.
- [9] Bambase, M.E., et al. *Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007. 82(3): p. 273-280.
- [10] Narvaez, P.C., S.M. Rincon, and F.J. Sanchez, *Kinetics of palm oil methanolysis*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2007. 84(10): p. 971-977.

- [11] Karmee, S.K., et al., *Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from Pongamia oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2006. 83(10): p. 873-877.
- [12] Vicente, G., M. Martinez, and J. Aracil, *Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis*. Energy & Fuels, 2006. 20(4): p. 1722-1726.
- [13] Vicente, G., et al., *Kinetics of sunflower oil methanolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44(15): p. 5447-5454.
- [14] Nouredini, H. and D. Zhu, *Kinetics of transesterification of soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1997. 74(11): p. 1457-1463

Anexo. Tablas de selección para k_i

Tabla 1a. Constantes de velocidad de reacción resultantes para la esterificación (SFO, aceite de girasol; COO, aceite de coco; Me, Metanol; Et, Etanol; OA, ácido oleico).

Tipo de aceite	COO [7]	SFO[7]	SFO[7]	SFO[7]	SFO[7]	SFO[7]	SFO[7]
Tª (°C)	60	60	60	60	70	70	70
Catalizador	H ₂ SO ₄						
Concent. catalizador (%peso)	0.5	0.2	0.2	1	0.2	0.5	1
Alcohol:OA (ratio molar)	8:1(Me:OA)	15:1(Me:OA)	15:1(Et:OA)	15:1(Et:OA)	15:1(Et:OA)	15:1(Et:OA)	15:1(Et:OA)
Velocidad de rotación (rpm)	no disponible						
k_1 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00031667	0.00021667	0.00003333	0.0004000	0.00016667	0.00028333	0.00048333
k_2 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00020000	0.00020000	0.00008333	0.00098333	0.00041667	0.00058333	0.00076667

Tipo de aceite	SFO[8]	SFO[8]
Tª (°C)	60	60
Catalizador	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Concent. catalizador (%peso)	5	10
Alcohol:OA (ratio molar)	10:1(Me:OA)	10:1(Me:OA)
Velocidad de rotación (rpm)	600	600
k_1 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.031460	0.04009158
k_2 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.000507	0.00013867

[7] M.L.Pisarello et al., 2010

[8] M. Berrios et al., 2007

Tabla 1b. Constantes de velocidad de reacción resultantes para la transesterificación (SFO, aceite de girasol; PoO, aceite de pongamia; COO, aceite de coco; BCO, aceite de brássica carinata; PO, aceite de palma; SO, aceite de soja; Me, Metanol).

Tipo de aceite	SFO [9]								
Tª (°C)	60	60	25	40	60	60	60	60	60
Catalizador	NaOH								
Concent. catalizador (% peso)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	1.0	0.5	0.5	0.5
Metanol:aceite (ratio molar)	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	10:1	15:1	15:1
Velocidad de rotación (rpm)	400	600	400	400	400	400	400	400	400
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00149167	0.00219333	0.00012333	0.00036333	0.00082500	0.00385667	0.00123000	0.00057167	0.00057167
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00015667	0.00032750	0.00002333	0.00004833	0.00224500	0.00027667	0.00011167	0.00005333	0.00005333
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00580000	0.00537833	0.00033833	0.00108500	0.00167000	0.00748000	0.00135167	0.00143167	0.00143167
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00214167	0.00411667	0.00018167	0.00053167	0.00684833	0.00178000	0.00133000	0.00005167	0.00005167
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00814000	0.01435167	0.00229000	0.00380000	0.00171333	0.01461667	0.00578667	0.00278000	0.00278000
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00064167	0.00101833	0.00009833	0.00022167	0.00100667	0.00106167	0.00090333	0.00065833	0.00065833

Tipo de aceite	SFO [9]	PO [10]	PoO [11]	BCO [12]					
Tª (°C)	60	50	60	25	25	25	25	35	35
Catalizador	NaOH	NaOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
Concent. catalizador (% peso)	0.5	0.2	1.0	0.5	1.0	1.5	1.5	0.5	1.0
Metanol:aceite (ratio molar)	20:1	6:1	10:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	400	400	not available	600	600	600	600	600	600
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00049833	0.00081667	0.00047667	0.01000000	0.01132075	0.01386555	0.04625000	0.02955975	0.02955975
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00006500	0.00186667	0.00024000	0.05250000	0.05157233	0.04201681	0.22875000	0.14654088	0.14654088
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00142667	0.00376667	0.00009667	0.04125000	0.03647799	0.03865546	0.32500000	0.25597484	0.25597484
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00006667	0.00221667	0.00355000	0.01875000	0.03144654	0.05546218	4.78750000	0.33018868	0.33018868
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00251833	0.00203333	0.00018500	0.04125000	0.03459119	0.03277311	0.05250000	0.03899371	0.03899371
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00070167	0.00026667	0.00000852	0.00228750	0.00105031	0.00034874	0.00208750	0.00045912	0.00045912

Tabla 1b. Constantes de velocidad de reacción resultantes para la transesterificación (SFO, aceite de girasol; PoO, aceite de pongamia; COO, aceite de coco; BCO, aceite de brassica carinata; PO, aceite de palma; SO, aceite de soja; Me, Metanol). Continuación

Tipo de aceite	BCO[12]	BCO[12]							
T ^a (°C)	35	45	45	45	55	55	55	55	65
Catalizador	KOH	KOH							
Concent. catalizador (%peso)	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5
Metanol:aceite (ratio molar)	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.02815126	0.08375000	0.05786164	0.05588235	0.15625000	0.16666667	0.20294118	0.27125000	
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.17857143	0.41500000	0.31320755	0.34957983	1.41000000	1.01257862	0.78445378	3.02125000	
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.32647059	0.83125000	0.72327044	0.70714286	2.10375000	2.25345912	2.06596639	4.58375000	
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.34327731	0.91625000	1.05849057	0.91050420	3.54125000	2.50503145	2.02394958	8.83375000	
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.04201681	0.05625000	0.04402516	0.04705882	0.81250000	0.06289308	0.05588235	0.85000000	
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00002941	0.00140000	0.00031447	0.00002101	0.00010000	0.00011321	0.00001261	0.00053750	

Tipo de aceite	BCO[12]	BCO[12]	SFO [13]	SFO [13]					
T ^a (°C)	65	65	25	25	25	35	35	35	35
Catalizador	KOH	KOH							
Concent. catalizador (%peso)	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	1.5
Metanol:aceite (ratio molar)	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.32515723	0.28907563	0.01458333	0.02096436	0.02591036	0.16666667	0.15723270	0.00770308	
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	2.56792453	1.97478992	0.05208333	0.10272537	0.12955182	1.23958333	1.43605870	0.02941176	
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	3.42767296	3.88655462	0.03125000	0.17505241	0.26260504	2.18750000	2.41090147	0.02380952	
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	6.23710692	4.47478992	0.02916667	0.22851153	0.30462185	3.31250000	4.33962264	0.01470588	
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.05220126	0.06428571	0.04583333	0.02830189	0.02240896	0.07083333	0.04192872	0.01820728	
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00006289	0.00000840	0.00333333	0.01153040	0.00053922	0.00072917	0.00027254	0.00091036	

Tabla 1b. Constantes de velocidad de reacción resultantes para la transesterificación (SFO, aceite de girasol; PoO, aceite de pongamia; COO, aceite de coco; BCO, aceite de brassica carinata; PO, aceite de palma; SO, aceite de soja; Me, Metanol). Continuación

Tipo de aceite	SFO [13]	SFO [13]							
Tª (°C)	45	45	45	55	55	55	55	65	65
Catalizador	KOH	KOH							
Concent. catalizador (%peso)	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0
Metanol:aceite (ratio molar)	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.06250000	0.05241090	0.10854342	0.63750000	0.01572327	0.02801120	0.15416667	0.21488470	
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.30208333	0.31970650	0.59523810	4.97916667	0.06918239	0.14005602	1.03541667	1.14255765	
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.51250000	0.72851153	1.43557423	6.77083333	0.04402516	0.30112045	2.47916667	3.15513627	
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.63541667	1.04821803	1.57563025	11.9791666	0.03668763	0.32913165	2.62500000	3.09224319	
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.07708333	0.04716981	0.04271709	0.11250000	0.05136268	0.04201681	0.15416667	0.08700210	
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00160417	0.00031447	0.00008403	0.00018750	0.00041929	0.00003501	0.00012500	0.00001048	

Tipo de aceite	SFO [13]	SFO [14]
Tª (°C)	65	50
Catalizador	KOH	NaOH
Concent. catalizador (%peso)	1.5	0.2
Metanol:aceite (ratio molar)	6:1	6:1
Velocidad de rotación (rpm)	600	300
k_3 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.28011204	0.00083333
k_4 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.54061625	0.00183333
k_5 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	3.85154062	0.00358333
k_6 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	4.58683473	0.02046667
k_7 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.06372549	0.00403333
k_8 (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	0.00000700	0.00011667

- [9] ME Bambase et al., 2007
- [10] Narváez et al., 2007
- [11] Karmee et al., 2007
- [12] Vicente et al., 2006
- [13] Vicente et al., 2005
- [14] Nouredini and Zhu., 1997

Capítulo 3.

Uso de biodiésel en motores diesel.

Modelo empírico para la estimación del rendimiento económico y para la estimación del consumo específico.

3.1 Resumen

Las potencias del ciclo diesel con biodiésel, en comparación con gasóleo, muestran cierta controversia, algunos autores indican una reducción, otros autores indican que la mantienen, mientras que otros autores indican un aumento. En lo que se refiere al consumo específico de combustible, todos los autores coinciden en un aumento del biodiésel con respecto al gasóleo, si no es similar. Esto está correlacionado con el poder calorífico que depende de la materia prima como se ha mencionado anteriormente.

En esta tesis se propone un modelo matemático empírico que describe el funcionamiento de un motor diésel. El modelo describe los cambios en una variable que consideramos dependiente en función de otras dos variables consideradas. El rendimiento económico en función de la potencia y de las revoluciones es una de las propuestas. Para la validación de este modelo, se tomaron los datos resultantes del ensayo de un motor diésel testado en un banco de pruebas del que se obtuvieron entre otros datos la el par motor, la velocidad de giro y el consumo horario de combustible, para diferentes condiciones y diferentes combustibles (gasóleo, biodiésel y sus mezclas).

El modelo se ha simplificado para que resulte una expresión fácil de utilizar y aplicar a diferentes motores mediante un procedimiento sencillo. Para el análisis de los datos y graficar los resultados se ha utilizado una hoja de cálculo y el programa de cálculo MATLAB 5.3 (The Math Works Inc.).

Adicionalmente se propone otro modelo matemático igualmente empírico, que estima el consumo específico también en función de la potencia y de las revoluciones del motor.

Finalmente se comprueba que los modelos propuestos se adaptan muy bien dando una representación muy acertada de las prestaciones mecánicas que simulan lo que proporciona una herramienta útil para la toma de decisiones reduciendo costos.

3.2 Introducción

El motor de combustión interna es el dispositivo ingenieril que proporciona la mayor conversión de energía térmica contenida en un combustible en energía mecánica, que además hay que añadirle sus dimensiones y pesos inferiores respecto a los motores de combustión externa para unas determinadas condiciones. La conversión directa de energía, su alto rendimiento térmico y su peso, los convierte en los motores térmicos más utilizados. Dentro de estos motores de combustión interna, los motores diésel son actualmente los más usados en la propulsión para transporte, mecanización agraria y producción localizada de energía mecánica (generadores eléctricos y bombas hidráulicas).

El incremento progresivo de los precios, su eficiencia y su mayor compatibilidad con los combustibles alternativos a los fósiles, el biodiésel, hacen del motor diésel el más fabricado actualmente. En la búsqueda para encontrar un bajo consumo en los motores es clave el conocimiento de su comportamiento frente a las condiciones de funcionamiento a la que el motor está o será sometido. Uno de estos comportamientos viene del conocimiento de la relación existente entre la demanda de consumo de combustible en función del régimen del motor y de la potencia. Para conocer estos comportamientos, los motores son testados en bancos de pruebas para obtener entre otros datos el par motor (M), la velocidad de giro (n) y el con-

sumo horario de combustible (Q) para diferentes condiciones y diferentes combustibles compatibles.

Los parámetros, tales como el rendimiento y el consumo dependen de las propiedades físicas y químicas del biodiésel que a su vez dependen de las características de la materia prima, tales como la longitud de cadena de carbono, la saturación, la ubicación y el tipo de doble enlace etc. Por esta razón, las prestaciones mecánicas deben estar correlacionadas con el tipo de biodiésel.

Algunos autores coinciden que existe una ligera pérdida de potencia en los motores con el uso de biodiésel [1-7]. Otros indican un aumento de la potencia [8-11] mientras que otros la consideran similar [12-15]. En cuanto al consumo específico la mayoría coinciden en que se produce un aumento [3-2, 5-9, 11-22], aunque hay algunos autores que detectan un descenso [8, 16, 23].

Del estudio de estos autores, vemos que, como se ha indicado, los resultados difieren dependiendo del tipo de combustible y su procesado.

El objetivo principal de este capítulo ha sido evaluar la utilización de los biodiésel en los motores, para ello se han comparado datos experimentales de funcionamiento y se ha buscado un modelo matemático sencillo que permita estimar parámetros para la evaluación del desempeño de un motor diésel para posteriormente validarlo e intentar comparar su funcionamiento ante un biodiésel.

En base a datos experimentales extraídos de un ensayo en un motor diésel, adecuadamente tratados para eliminar posibles errores de medición, se propone un modelo que con el conjunto de datos medidos para M , n y Q , permite evaluar el rendimiento económico así como el valor del mismo ante el uso de combustibles alternativos. De igual manera se ha propuesto otro modelo que permite evaluar el consumo específico así como el valor del mismo ante el uso de biodiésel.

Los modelos de predicción de parámetros mecánicos, se han establecido más en la línea de la estimación de las emisiones contaminantes (gases y ruido) mediante redes neuronales [14, 24-28], no encontrándose autores que

busquen predicciones de rendimientos y de consumos por métodos sencillos y de rápida aplicación.

En la búsqueda de soluciones económicas para el estudio del comportamiento de motores diésel ante las prestaciones que se les demandan y el uso en los mismo de biodiésel, el modelo matemático es una herramienta indiscutible que puede ayudar a la toma de decisiones y que permite predecir el rendimiento y el consumo de un combustible sin la necesidad de extensas pruebas experimentales.

3.3 Materiales y Métodos

3.3.1. Equipo de ensayo para la prueba.

Como se indicó anteriormente, el ensayo de un motor térmico alternativo requiere de un banco de pruebas en el que obtener, entre otras cosas, el consumo de combustible para una potencia en el eje del motor y una velocidad de rotación.

Las pruebas de combustible se realizaron con un motor Diesel (Perkins modelo AD 3-152) de 2500 cm³, de tres cilindros, de cuatro tiempos, la relación de compresión de 18.5:1, refrigerado por agua, inyección directa. El par de torsión máximo fue de 162.8 Nm a 1300 rpm, y la potencia máxima del motor fue 34 kW a 2250 rpm (DIN 6270-A) [1].

Las condiciones funcionamiento se simularon en un dinamómetro. El dinamómetro usado en la prueba fue eléctrico (Froment, modelo XT200), para una potencia máxima de 136 kW, con una precisión de ± 1.44 kW a 100% de la velocidad del motor [1]. El combustible se dosificó usando un monitor de flujo de combustible electrónico (Froment, modelo FM502) que había sido instalado en la línea de combustible entre el tanque y el filtro de combustible del motor. El combustible de retorno desde el motor se hace recircular de nuevo en la línea de suministro del motor, tal como se describe por Dorado y otros [29].

La velocidad de giro fue medida por el dispositivo de prueba Froment y controlado electrónicamente en el entorno de 5 rpm. Los datos en una serie de condiciones atmosféricas se recogieron con el fin de corregir el consumo específico y la potencia, siguiendo la norma SAE J1349.

3.3.2. Pruebas de rendimiento del motor.

Las potencias del motor en marcha estuvieron en el rango de 8-15 kW (correspondientes aproximadamente al 25% -50% de la potencia máxima del motor) y de 1800 a 2100 rpm (en el rango de 75% -90% de la velocidad máxima del motor). Para obtener los rendimientos se ajustaron diferentes cargas y velocidades, incluidos los valores máximos.

Una primera prueba se llevó a cabo con un combustible diésel de destilación directa (prueba 1), seguido por una segunda a prueba con biodiésel procedente de aceite usado (prueba 2). Después de que el motor había estado funcionando durante 50 h, se realizó una nueva prueba con este biodiésel (prueba 3) Por último se realizó una prueba con combustible diesel (prueba 4), para comparar el rendimiento del motor con los dos combustibles y para determinar si el uso del biodiésel había afectado el rendimiento del motor. En cada ensayo se midió la velocidad n (registrado en unidades de rpm), el consumo de combustible Q (en unidades de l/h), el par M (en unidades de Nm), la temperatura ambiente T_r (en Kelvin) y la presión atmosférica P_r (en kPa).

El freno se fue accionando manualmente hasta obtener la velocidad deseada, tomando los valores de par de torsión, los valores de la velocidad de rotación y los valores de tiempo necesario para consumir una cierta cantidad de combustible [1].

$$\begin{aligned} M \text{ (Nm)} \\ n \text{ (rpm)} \\ Q \text{ (l/h)} \end{aligned} \tag{3.1}$$

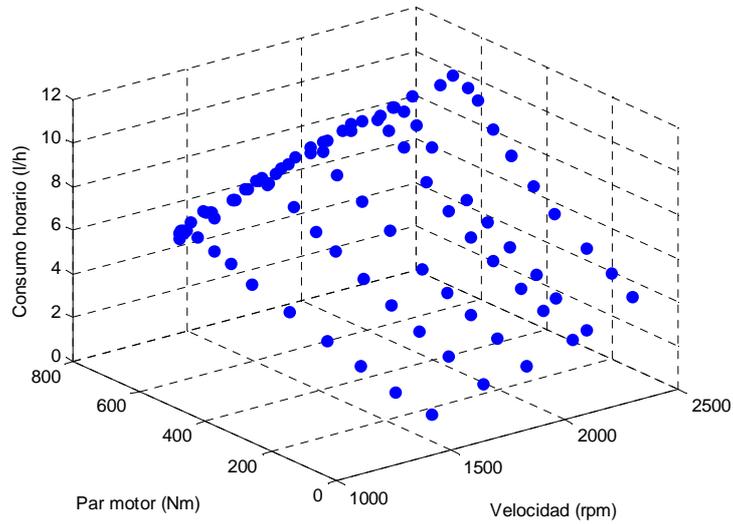


Figura 3.1. Resultado gráfico del ensayo del motor (prueba 4), relacionando el consumo horario de combustible en función del par (25% -50% de la potencia máxima y en el rango de 75% -90% de la velocidad máxima).

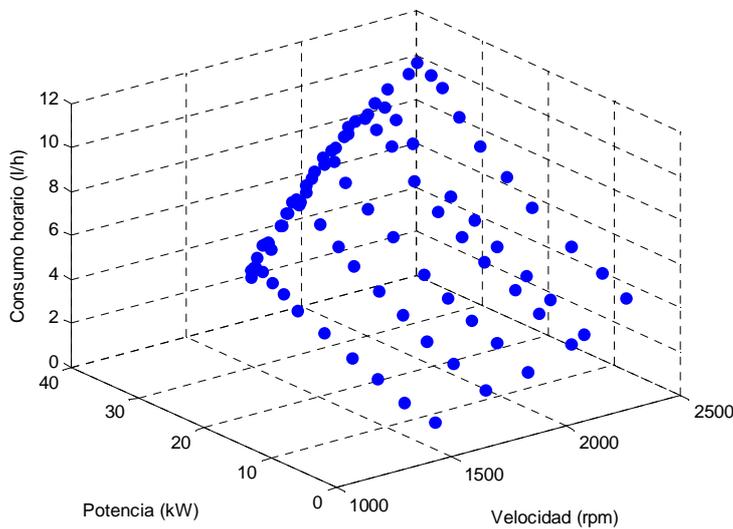


Figura 3.2. Resultado del ensayo del motor (prueba 4), consumo horario de combustible en función de la potencia al freno y las revoluciones (25% -50% de la potencia máxima y en el rango de 75% -90% de la velocidad máxima).

Capítulo 3. Uso de biodiésel en motores diésel. Rendimiento y consumo

A partir de los datos suministrados por Dorado y otros [1] y obtenidos en las diferentes pruebas, se han tratado y representado gráficamente en la figura 3.1 para mostrar el consumo de combustible en l/h en función de la velocidad de rotación en rpm y el par en Nm. Igualmente se muestra en la figura 3.2 el consumo de combustible (l/h) en función a la velocidad de rotación (rpm) y la potencia (kW).

Tabla 3.1. Caracterización de los combustibles empleados según Dorado y otros [1].

Propiedad	Unidad	Gasoil EN-590	Biocombustible de aceite usado
Índice de acidez	mgKOH/g	–	0'1
Densidad a 15 °C	kg/m ³	820–860	882'3–887'4
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	2–4'5	5'29–6'46
Contenido en agua	mg/kg	<200	<50
Residuo carbonoso (en 10% del residuo de la destilación)	% (m/m)	<0'3	–
Poder calorífico superior	MJ/kg	–	39'67
Número de cetano		46	58'7
Punto de niebla	°C	–	–1 y –2
Punto de vertido	°C	–	–6
Residuo carbonoso	% (p/p)	0'15	1'38
Corrosión al cobre (3 h a 50 °C)	° de corrosión	1	1a
Punto de inflamación	°C	55	169
Agua y sedimentos	% vol.	–	<0'005
Índice de yodo	–	–	79
Contenido en S	mg/kg	0'2–0'3	–
Estabilidad a la oxidación	h	<25	5'3–15'5
Contenido en cenizas	% (m/m)	<0'01	–

En la tabla 3.1 se muestran las características de los combustibles empleados para este estudio según los datos suministrados por Dorado y otros [1].

3.3.3. Análisis matemático.

En primer lugar, de los resultados numéricos de los experimentos y en base a la ecuación 3.1, se ha establecido como parámetro, el rendimiento del motor

en términos de la potencia disponible en el eje del motor N_f (potencia la freno) con relación a la potencia que tendría que suministrar el combustible N_i (potencia ideal). Este parámetro es el rendimiento económico (expresión 3.2), siendo $N_f = f(M, n)$, $N_i = f(Q, H_u)$ y H_u el poder calorífico inferior del combustible. En segundo lugar, se han analizado las relaciones matemáticas que pueden estar presentes en el rendimiento económico en función de otros parámetros (ecuaciones 3.3).

$$\eta_e = \frac{N_f (kW)}{N_i (kW)} \quad (3.2)$$

$$N_i (kW) = \frac{N_f (kW)}{\eta_e} \quad (3.3)$$

$$q_e (g / kWh) = \frac{3600(s / h)1000(W / kW)}{\eta_e H_u (J / kg)}$$

En este sentido se ha considerado que, el rendimiento económico es el parámetro más representativo para la caracterización del funcionamiento del motor ya que se relaciona directamente con la potencia y por otro lado también lo hace inversamente con el consumo específico de combustible.

La presentación de unos parámetros en función de otros suele hacerse mediante una representación plana normalmente denominadas curvas, como curva de rendimiento en función del régimen de velocidad, curvas de consumo específico, etc. Una representación más completa, aunque menos intuitiva es mediante la presentación de los parámetros en tres ejes de coordenadas teniendo así una representación axonométrica del comportamiento de motor.

En la figura 3.3 se muestra el resultado gráfico de la relación del rendimiento económico con la potencia al freno y el régimen de revoluciones del motor, de acuerdo con la prueba 4. Esta presentación nos muestra el resultado como una superficie, normalmente curva, con la que se puede trabajar de forma más completa.

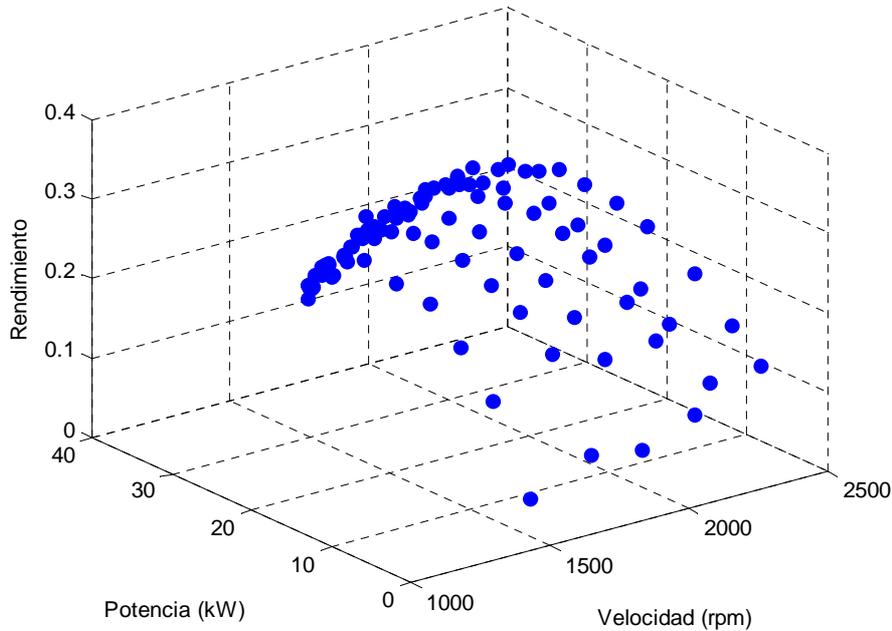


Figura 3.3. Resultado del ensayo del motor (prueba 4), rendimiento económico de combustible en función de la potencia y las revoluciones (25% -50% de la potencia máxima y en el rango de 75% -90% de la velocidad máxima).

3.3.4. Modelo matemático del rendimiento económico.

Después de varias aproximaciones, se ha establecido una ecuación empírica reducida que, en función únicamente de dos parámetros, nos modela el rendimiento económico en función de la potencia al freno y la velocidad de rotación obtenida en las pruebas del motor (expresión 3.4).

$$\eta_e = k_0 + nk_1 + N_f k_2 + n^2 k_3 + N_f^2 k_4 + nN_f k_5 \quad (3.4)$$

Donde k_0 , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y k_5 son los coeficientes de regresión, n la velocidad de giro en rpm y N_f la potencia al freno en kW.

Se ha considerado como prueba estándar para establecer el modelo, la prueba realizada con combustible diesel después de que el motor ha estado funcionando durante 50 h (prueba 4). Validado el modelo con los datos de este ensayo, se observó que había pocos valores que diferían de nuestro enfoque. Estos valores que diferían eran debidos a errores de medición y también por haber alcanzado las condiciones de potencia máxima. Eliminado estos errores, los resultados de la regresión se muestran en la tabla 3.2

Tabla 3.2. Coeficientes de regresión y su estadística para la expresión 3.4 (rendimiento económico estimado)

Expresión	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
(3.4)	0.20049	$-6.23 \cdot 10^{-06}$	0.00997	$-3.05 \cdot 10^{-08}$	-0.00039	$4.23 \cdot 10^{-06}$
<i>Estadísticas de la regresión</i>						
Coeficiente de correlación múltiple						0.98699161
Coeficiente de determinación R^2						0.97415244
R^2 ajustado						0.9714027
Error típico						0.00717605
Observaciones						53

3.3.5. Modelo matemático del consumo específico.

De la misma manera se ha establecido una ecuación empírica reducida para estimar el consumo específico en función de los mismos parámetros n y N_f (expresión 3.5).

$$q_e = k_0 + nk_1 + N_f k_2 + \frac{n}{N_f} k_3 + n^2 k_4 + N_f^2 k_5 \quad (3.5)$$

Se ha validado el modelo con los datos de la prueba 4 e igualmente fueron eliminados los errores de medición detectados. Los resultados de la regresión se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Coeficientes de regresión y su estadística para la expresión 3.5 (consumo específico estimado)

<i>Expresión</i>	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
(3.5)	439.19626	-0.26371	-1.20266	0.8193	$7.23 \cdot 10^{-05}$	0.07237
<i>Estadísticas de la regresión</i>						
Coeficiente de correlación múltiple						0.99399211
Coeficiente de determinación R^2						0.98802031
R^2 ajustado						0.98735477
Error típico						17.9499212
Observaciones						96

Los coeficientes k_0 , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y k_5 varían para cada modelo según los datos utilizados de las pruebas, de forma que si los obtenemos para cada una de ellas, aunque son valores muy similares, dan como resultado errores inferiores a 1% en la mayoría de los datos comparados entre lo obtenidos de forma experimental y los estimados mediante la simulación.

3.4 Resultados y Discusión

3.4.1. Comparación de la potencia y del consumo específico entre un combustible diesel y un biodiésel.

En base a los datos suministrados por Dorado y otros, se han comparado los resultados de la potencia entre los dos combustibles según las cuatro pruebas indicadas.

En la figura 3.4 se muestra la comparación de la potencia del motor en base a un régimen de revoluciones para la prueba 1 y la prueba 2 (Diésel 0h vs Biodiésel 0h). En estas pruebas puede comprobarse que, para este motor, este biodiésel de aceite usado y las condiciones iniciales indicadas, la potencia desarrollada es menor cuando se utiliza el biodiésel, tanto menor conforme aumenta el régimen de giro, lo que coincide con [1-7]. También puede comprobarse que la curva de régimen para alimentación máxima es muy similar.

En la figura 3.5 se muestra la comparación de la potencia del motor en base a un régimen de revoluciones para la prueba 3 y la prueba 4 (Diésel 50h vs Biodiésel 50h). Con estas pruebas puede comprobarse que, para este motor y este biodiésel de aceite usado después de 50h de funcionamiento, la potencia desarrollada es menor cuando se utiliza el biodiésel, pero solo en condiciones de régimen de giro intermedio, observándose un ajuste similar a altas revoluciones y un aumento de la potencia a bajas revoluciones. Aquí la curva de régimen para alimentación máxima es también muy similar.

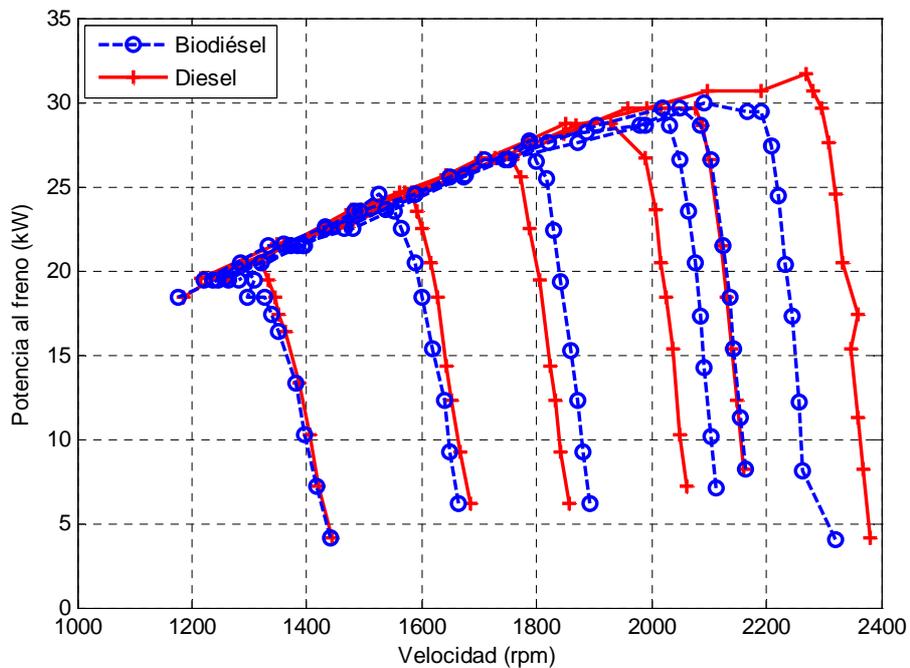


Figura 3.4. Comparación de la potencia desarrollada por el motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado a las 0h de funcionamiento.

En la figura 3.6 se muestra la comparación del consumo específico de combustible en el motor en base a un régimen de revoluciones para la prueba 1 y la prueba 2 (Diésel 0h vs Biodiésel 0h). En estas pruebas puede

comprobarse que, para este motor, este biodiésel de aceite usado y las condiciones iniciales indicadas, el consumo específico se mantiene similar a bajas revoluciones, resulta ligeramente menor a velocidades intermedias y aumenta a elevadas revoluciones. En cuanto al régimen de alimentación máxima se observa que el consumo específico es mayor en el caso del biodiésel, lo cual esta en consonancia con [3-2, 5-9, 11-22].

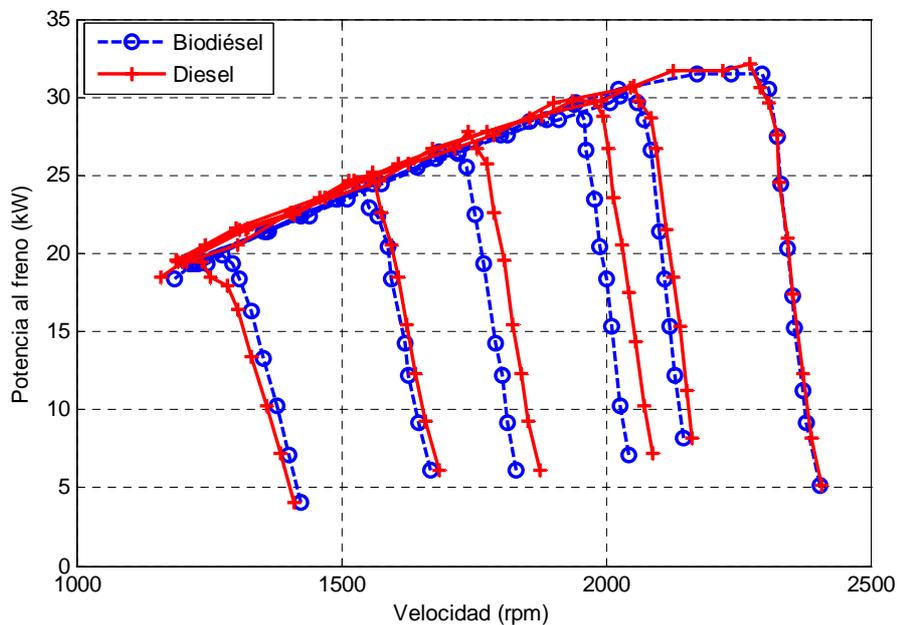


Figura 3.5. Comparación de la potencia desarrollada por el motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado tras 50h de funcionamiento.

En la figura 3.7 se muestra la comparación del consumo específico de combustible en el motor en base a un régimen de revoluciones para la prueba 3 y la prueba 4 (Diésel 50h vs Biodiésel 50h). En estas pruebas puede comprobarse que, para este motor, este biodiésel de aceite usado y después de 50h de funcionamiento, el consumo específico se mantiene similar a bajas revoluciones, resulta ligeramente menor a velocidades intermedias y aumenta a elevadas revoluciones. Para el régimen de alimentación máxima se observa que el consumo específico es también mayor en el caso del biodiésel.

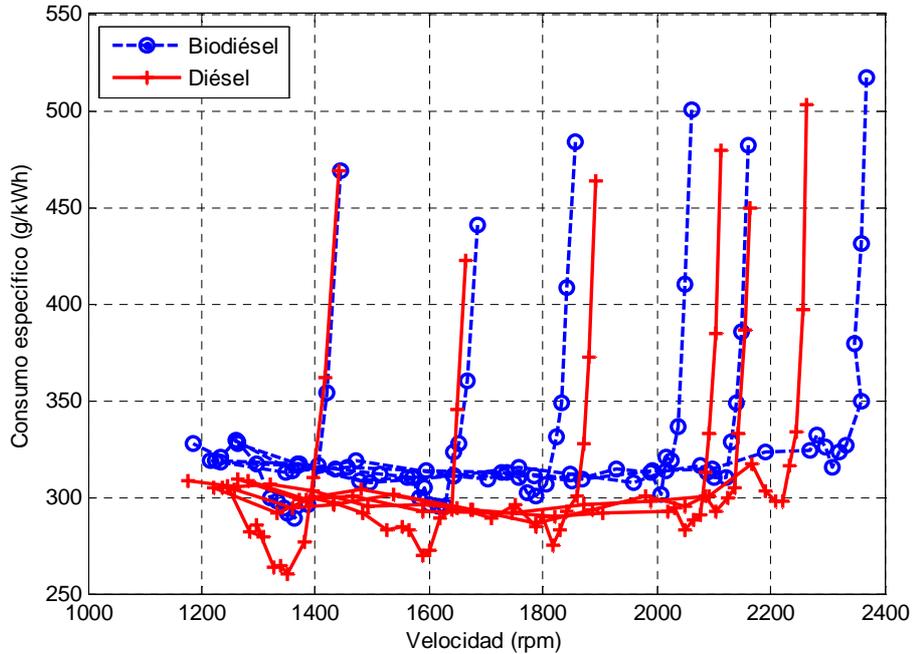


Figura 3.6. Comparación del consumo específico de combustible del motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado a las 0h de funcionamiento.

Mediante estas comparaciones podemos afirmar que la potencia obtenida ha resultado muy similar, si bien al principio podemos observar que con biodiésel parece que se produce una disminución, esta situación que se corrige con el tiempo de funcionamiento.

En cuanto al consumo específico podemos comprobar que en general el consumo específico en alimentación máxima resulta mayor al utilizar biodiésel y se suele mantener con el tiempo, mientras que para el combustible diésel parece disminuir con el tiempo de funcionamiento. También podemos comprobar que fuera de la alimentación máxima, el consumo se mantiene alterado.

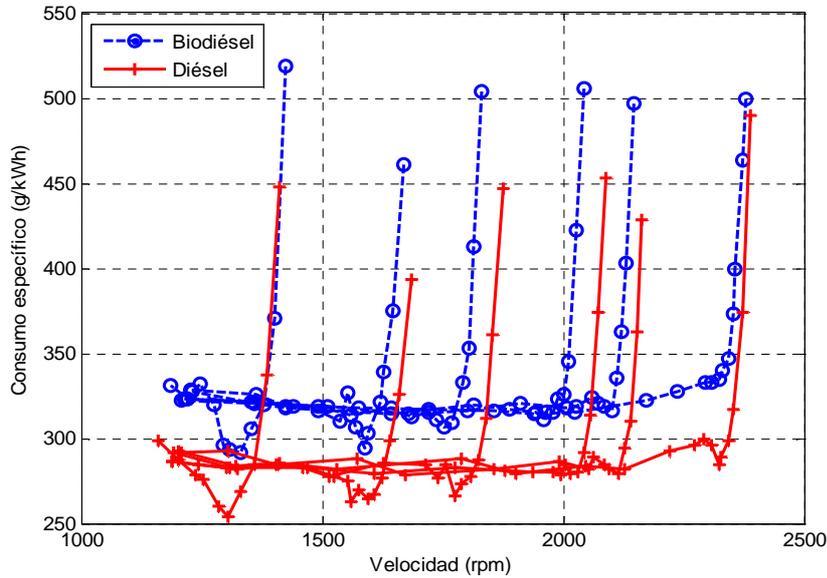


Figura 3.7. Comparación del consumo específico de combustible del motor en función de las revoluciones para un combustible diésel y un combustible biodiésel de aceite usado tras 50h de funcionamiento.

3.4.2. Validación del modelo estimativo del rendimiento económico

Usando el modelo matemático dado por la expresión 3.4 para estimar el rendimiento económico, se ensayaron los datos experimentales de las 4 pruebas. Los datos obtenidos a partir de las estimaciones, tenían variaciones inferiores al 10% con respecto a los datos experimentales, incluso para las pruebas 1, 2 y 3.

En la figura 3.8 se muestra el resultado de la estimación del rendimiento económico en función del régimen de potencia para la prueba 4. Podemos observar que se ajusta bastante bien, dando una representación más linealizada de los resultados del experimento. Igualmente en la figura 3.9 se muestra el mismo resultado de la estimación en función del régimen. Esta muestra una extrañeza debida a que se unen los valores mínimos de rendimiento económico con el valor siguiente conforme aumenta el régimen de velocidad, pero que es debida a que se ha elegido la representación mediante un grafico de líneas. Su objeto ha sido mostrar la bondad de la simulación.

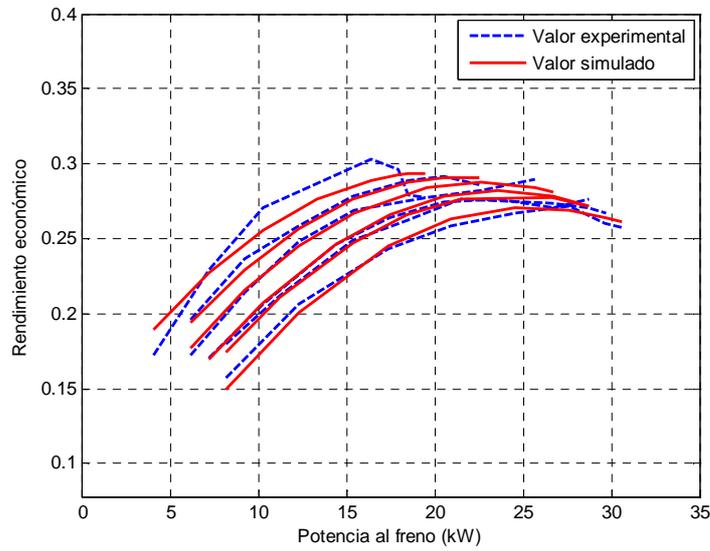


Figura 3.8. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico para la prueba 4 (rendimiento económico vs potencia al freno).

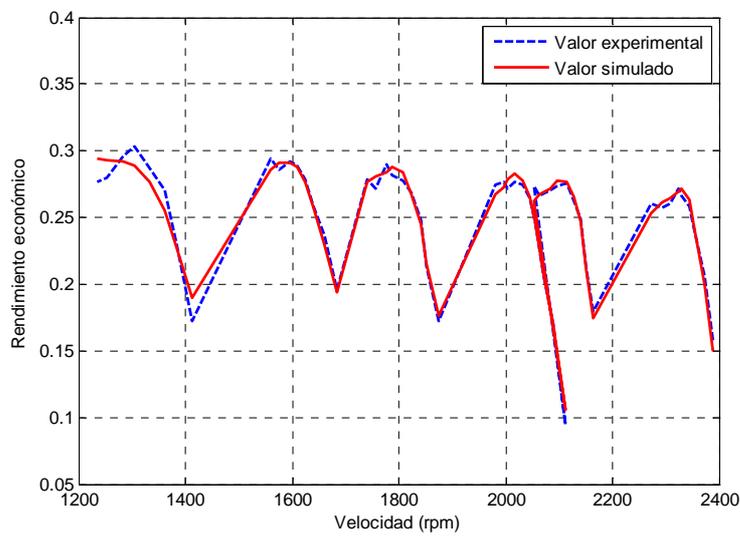


Figura 3.9. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico para la prueba 4 (rendimiento económico vs velocidad).

En la figura 3.10 se muestra el resultado de la estimación del rendimiento económico en función del régimen de potencia para la prueba 2 y en la figura 3.11 se muestra el rendimiento estimado en función del régimen de velocidad para la misma prueba. Al igual que se comenta de la figura 3.9, los valores mínimos de rendimiento económico se han unido con el valor siguiente conforme aumenta el régimen de velocidad.

3.4.3. Validación del modelo estimativo del rendimiento económico

Usando ahora el modelo matemático dado por la expresión 3.5 para estimar el consumo específico, se ensayaron los datos experimentales de las 4 pruebas y los datos obtenidos en las estimaciones, también mostraron variaciones inferiores al 10% con respecto a los datos experimentales.

La figura 3.12 muestra el resultado de la estimación del consumo específico en función del régimen de potencia para la prueba 4. Podemos observar que se ajusta muy bien a los resultados del experimento.

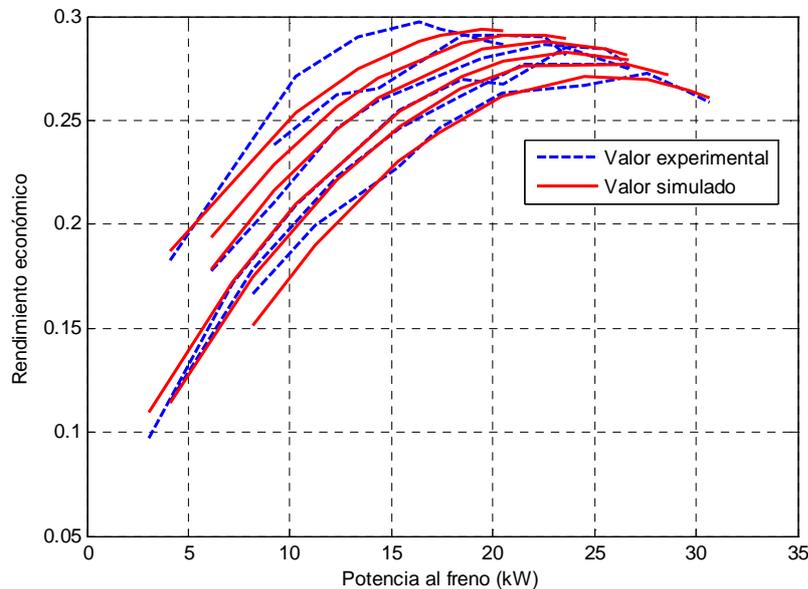


Figura 3.10. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico en función del régimen de potencia para la prueba 2.

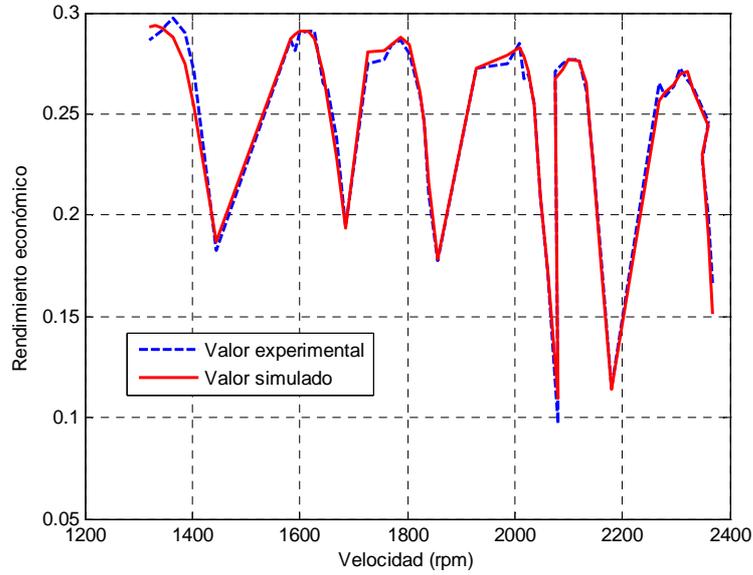


Figura 3.11. Representación gráfica de la validación del modelo de rendimiento económico en función del régimen de velocidad para la prueba 2.

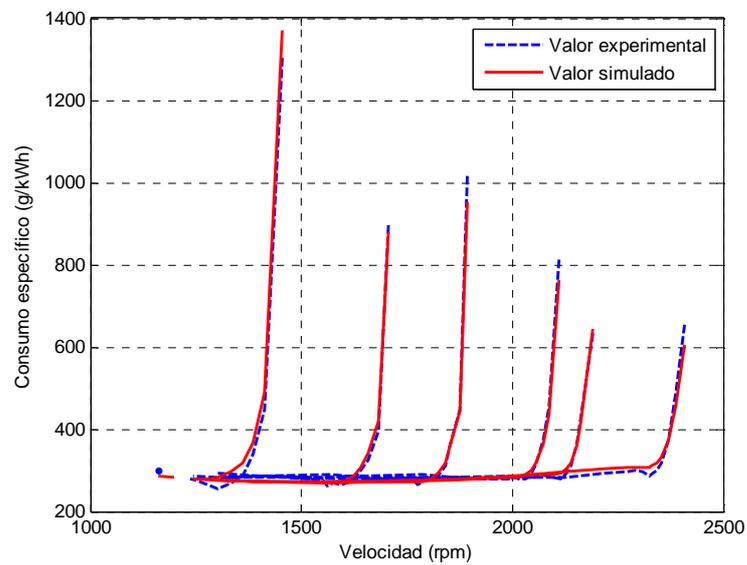


Figura 3.12. Validación del modelo de consumo específico en función del régimen de velocidad para la prueba 4.

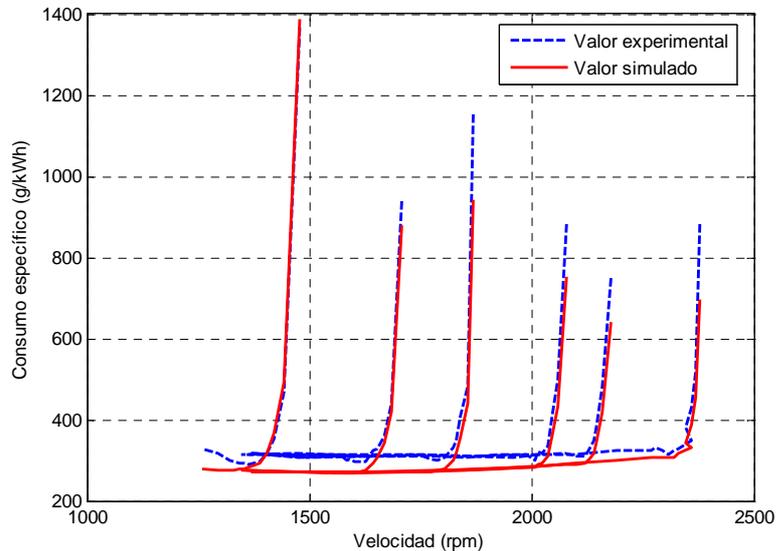


Figura 3.13. Validación del modelo de consumo específico en función del régimen de velocidad para la prueba 2.

La figura 3.13 muestra el resultado de la estimación del consumo específico en función del régimen de potencia para la prueba 2. Podemos observar que se ajusta bastante bien a los resultados del experimento.

3.4.4. Trabajos con los modelos estimativos

3.4.4.1 Modelo estimativo del rendimiento económico

Como se indicó en el epígrafe 3.3.3 una representación axonométrica de los parámetros del comportamiento de motor puede resultar más interesante a la hora de trabajar con los modelos matemáticos.

En la figura 3.14 se muestra el resultado gráfico de la estimación del rendimiento económico con los regímenes de potencia de revoluciones del motor. Así mismo se han incluido los valores experimentales resultado de la prueba 4. Esta presentación nos muestra el resultado de la simulación como una superficie, con la que se puede trabajar de forma más completa.

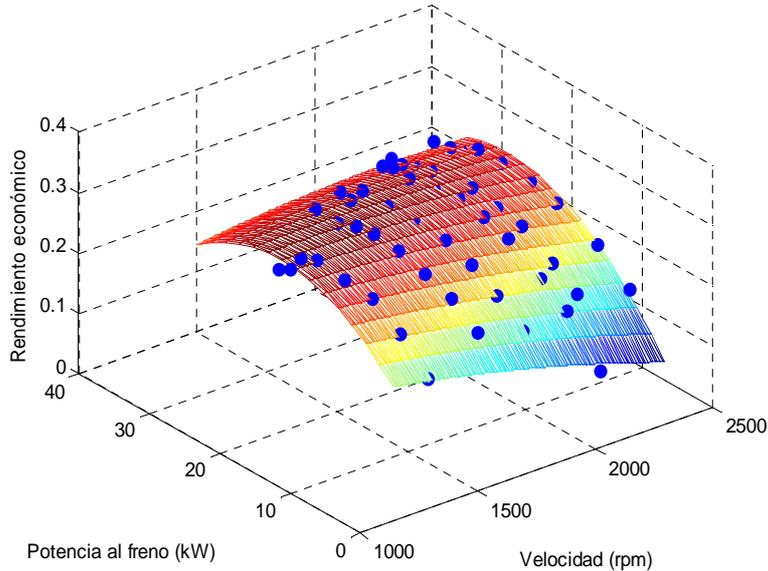


Figura 3.14. Representación axonométrica de la simulación con el modelo de rendimiento económico junto con los datos experimentales de la prueba 4.

De la observación de la figura 3.14 comprobamos que el modelo se adapta muy bien ya que los puntos que representan los valores experimentales coinciden con la superficie resultado de la simulación.

Si tratamos los resultados gráficos de manera adecuada, podemos obtener una presentación de esta superficie resultado de la simulación como una superficie acotada de forma que nos represente las distintas curvas de nivel para los valores de rendimiento económico (figura 3.15).

En la figura 3.16 se muestran las curvas de nivel anterior coincidentes sobre el plano horizontal, teniendo así una presentación de los datos simulados de rendimiento económico para los regímenes de potencia y de revoluciones, lo que corresponde con las curvas de rendimiento. Estas curvas están limitadas por la alimentación máxima, a partir de la cual un mayor consumo no lleva un aumento de potencia y/o de velocidad.

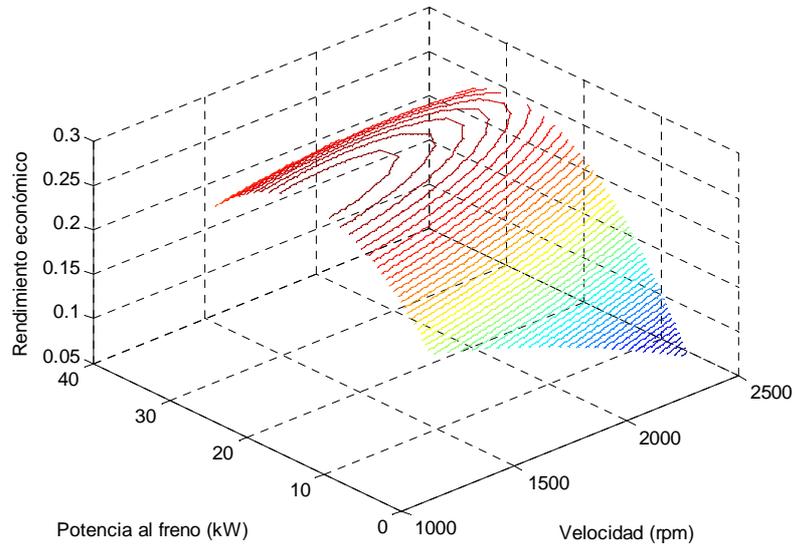


Figura 3.15. Representación con curvas de nivel resultado de la simulación con el modelo de rendimiento económico.

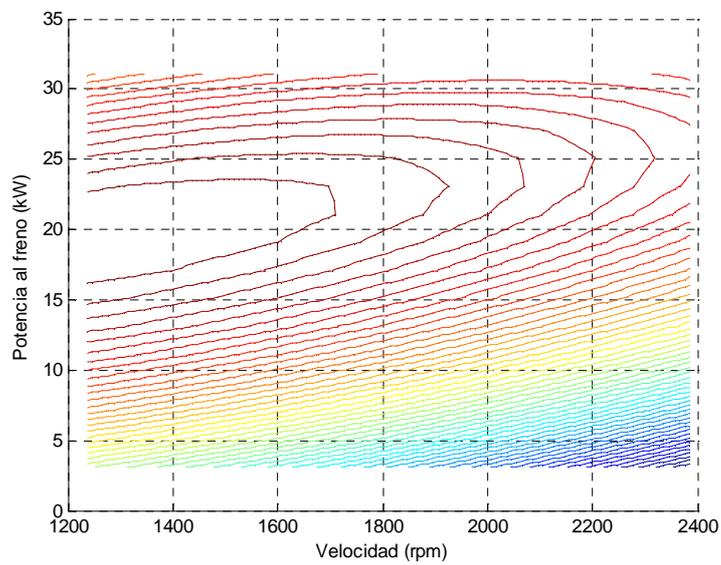


Figura 3.16. Representación plana del régimen de potencia y de velocidad en función del rendimiento económico simulado (curvas de rendimiento).

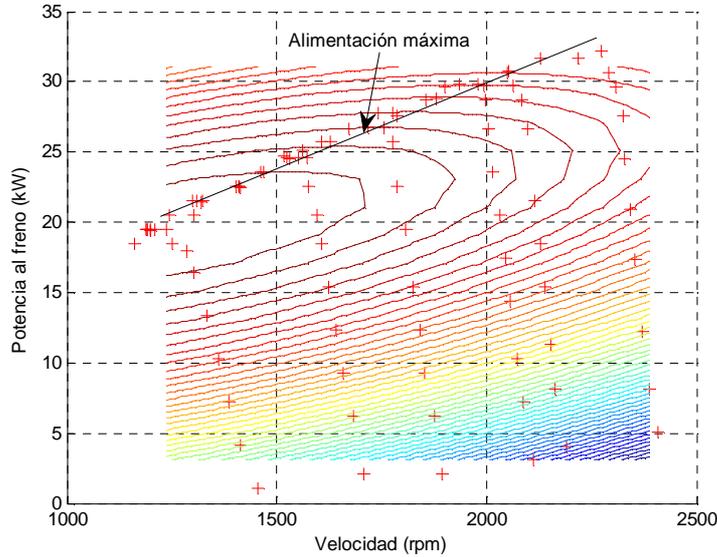


Figura 3.17. Representación de las curvas de iso-rendimiento económico estimado incluyendo la alimentación máxima.

Para ello en la figura 3.17 se ha representado las distintas líneas de iso-rendimiento económico junto con los datos experimentales permitiéndonos estos determinar donde está el límite de las prestaciones del motor para estos parámetros que se representan.

3.4.4.2 Modelo estimativo del consumo específico

En la figura 3.18 se muestra el resultado gráfico de la estimación del consumo específico para los regimenes de potencia de revoluciones del motor además de los valores experimentales resultado de la prueba 4. Comprobamos igualmente que el modelo se adapta muy bien ya que los puntos que representan los valores experimentales coinciden con la superficie resultado de la simulación.

La figura 3.19 presenta esta superficie resultado de la simulación como una superficie acotada de forma que nos represente las distintas curvas de nivel para los valores de consumo específico.

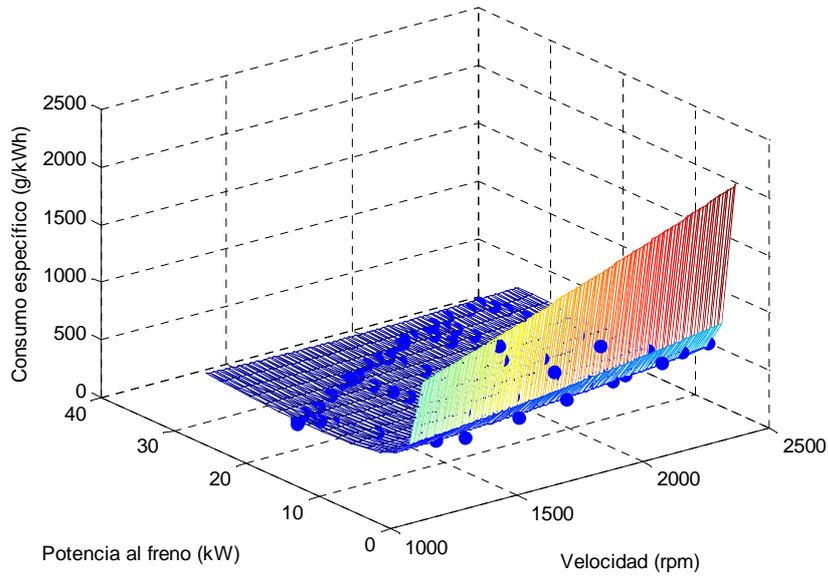


Figura 3.18. Representación axonométrica de la simulación con el modelo de consumo específico junto con los datos experimentales de la prueba 4.

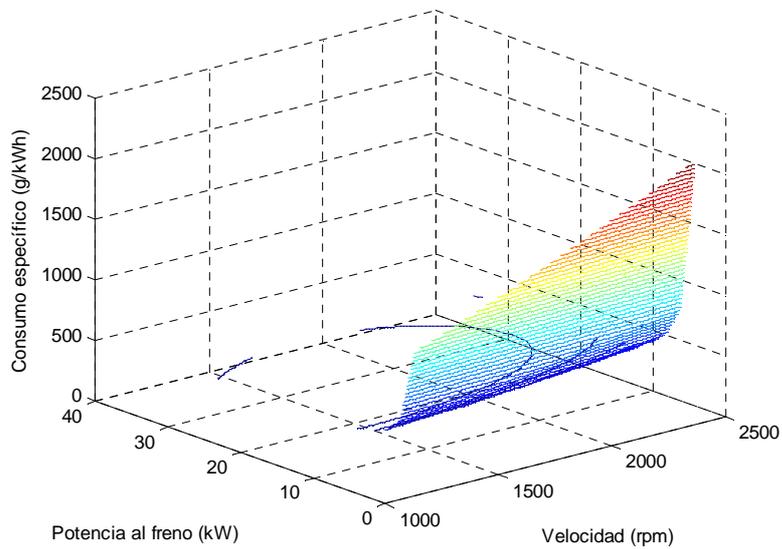


Figura 3.19. Representación con curvas de nivel resultado de la simulación con el modelo de consumo específico.

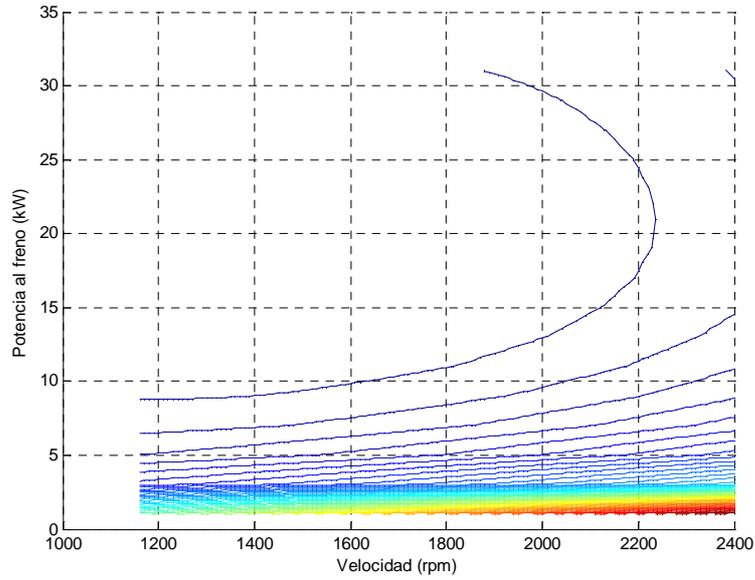


Figura 3.20. Representación plana del régimen de potencia y de velocidad en función del consumo específico.

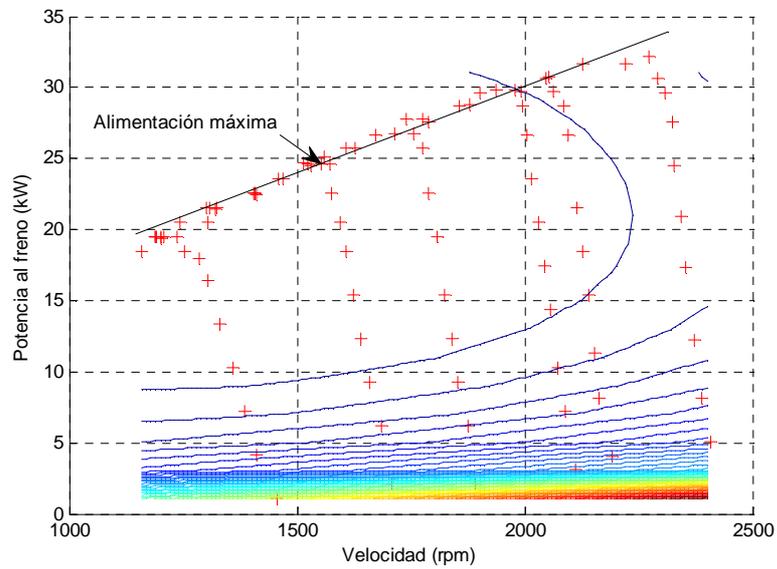


Figura 3.21. Representación de las curvas de iso-consumo específico estimado incluyendo la alimentación máxima.

En la figura 3.20 se muestran las curvas resultantes de iso-consumo específico y en la figura 3.21 se ha incluido los datos experimentales limitan la alimentación máxima, teniendo así las curvas estimadas del funcionamiento del motor.

3.5 Conclusiones

Se ha comparado el funcionamiento de un motor diésel con combustible diésel y con combustible biodiésel cuya materia prima fue aceite usado en lo que refiere a potencias y a consumo específico de combustible. En base a esto, no podemos afirmar que la potencia aumente, se mantenga o disminuya de forma general, lo que si se ha podido observar que en frío se consiguen unas potencias máximas en el uso de biodiésel inferiores al uso del diésel, situación que se corrige con el tiempo de funcionamiento. En cuanto al consumo específico podemos comprobar que en general el consumo específico en alimentación máxima resulta mayor al utilizar biodiésel y se suele mantener con el tiempo, mientras que para el combustible diésel parece disminuir con el tiempo de funcionamiento. También podemos comprobar que fuera de la alimentación máxima, el consumo se mantiene alterado.

Se ha desarrollado y se propone un modelo empírico sencillo y fácil de reproducir en otros motores, que nos ha permitido estimar por un lado el rendimiento económico y por otro lado el consumo específico de combustible sólo con valores de potencia y de velocidad de giro.

Ambos modelos se han mostrado válidos para los distintos combustibles utilizados y han permitido comparar los resultados estimados con los valores experimentales con resultado satisfactorio.

El modelo permite trabajar también gráficamente y utilizarlo para estimar las curvas de iso-rendimiento económico y de iso-consumo específico con el consiguiente resultado de obtener datos más linealizados sobre el funcionamiento del motor lo que se pueden utilizar para establecer estrategias de control para estos motores.

Capítulo 3. Uso de biodiésel en motores diésel. Rendimiento y consumo

Se demuestra que el trabajo con modelos también permiten la búsqueda de nuevos resultados de la investigación sin recurrir a método de ensayo de laboratorio continuo y repetitivo.

Nuestro trabajo proporciona un método sencillo de trabajar numéricamente en motores diésel, que permite estimar resultados en función datos experimentales y reduce costes, en el sentido de reducción del consumo de materias primas y uso de instrumental de experimentación entre otros, mejorando los resultados de investigación.

Capítulo 3. Uso de biodiésel en motores diésel. Rendimiento y consumo

3.6 Referencias

- [1] Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. *Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine*. Energy & Fuels 2003, 17, 1560-1565
- [2] Canakci M, Turkcan A, Ozsezen AN. *Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine*. Biomass and Bioenergy 2009;33(5):760-7.
- [3] HazarH, AydinH. *Performance and emission evaluation of a CI engine fuelled with preheated raw rapeseed oil (RRO)-diesel blends*. Applied Energy 2010;87:786-90.
- [4] Karabektas M, Ergen G, Hosoz M. *The effects of preheated cotton seed oil methyl ester on the performance and exhaust emissions of a diesel engine*. Applied ThermalEngineering2008;28:2136–43.
- [5] Aydin HS, Bayindir H. *Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine*. Renewable Energy 2010;35:588–92.
- [6] Oner C, Altun S. *Biodiesel production from inedible an imaltallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine*.AppliedEnergy2009;86:2114–20.
- [7] Lin L, Ying D, Chaitep S, Vittayapadung S. *Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel*. Applied Energy 2009;86:681–8.
- [8] Yusaf T.F., Yousif B.F., Elawad M.M. *Crude palm oilfuel for diesel-engines: experimental and ANN simulation approaches*.E nergy2011;36:4871–8.
- [9] Hasimoglu C, Ciniviz M, Ozsertl ,Icingur Y, Parlak A,Salman MS. *Performance characteristics of a low heat rejection diesel engine operating with biodiesel*. Renewable Energy 2008;33(7):1709-15.

- [10] Panwar N.L., Shrirame H.Y., Rathore N.S., Jindal S, Kurchania A.K. *Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil*. Applied Thermal Engineering 2010; 30:245–9.
- [11] Forson FK, Oduro EK, Hammond-Donkoh E. *Performance of jatropha oil blends in a diesel engine*. Renewable Energy 2004;29:1135–45.
- [12] Pryor RW, Hanna MA, Schinstock JL, Bashford LL. *Soybean oil fuel in a small diesel engine*. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 1983;26:333–7.
- [13] Qi DH, et al. *Combustion and performance evaluation of a diesel engine fuelled with biodiesel produced from soybean crude oil*. Renewable Energy 2009;34:2706–13.
- [14] Ghobadian B, Rahimi H, Nikbakht AM, Najafi G, Yusaf TF. *Diesel engine performance and exhaust emission analysis using waste cooking biodiesel fuel with an artificial neural network*. Renewable Energy 2009;34:976–82.
- [15] Guru M, Koca A, Can O, Cinar C, Sahin F. *Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine*. Renewable Energy 2010;35:637–43.
- [16] Sureshkumar K, Velraj R, Ganesan R. *Performance and exhaust emission characteristics of a CI engine fuelled with Pongamia pinnata methyl ester (PPME) and its blends with diesel*. Renewable Energy 2008;33:2294–302.
- [17] Srivastava PK, Verma M. *Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy*. Fuel 2008;87:1673–7.
- [18] Almeida SCA, Belchior CR, Nascimento MVG, LDSR Vieira, Fleury G. *Performance of a diesel generator fuelled with palm oil*. Fuel 2002;81:2097–102.
- [19] Baiju B, Naik MK, Das LM. *A comparative evaluation of compression ignition engine characteristics using methyl and ethyl esters of karanja oil*. Renewable Energy 2009;34:1616–21.
- [20] Canakci M. *Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fuelled with petroleum diesel fuels and biodiesel*. Bioresource Technology 2007; 98:1167–75.
- [21] Rahman H, Ghadge SV. *Performance of compression ignition engine with mahua (Madhuca indica) biodiesel*. Fuel 2007;86:2568–73.
- [22] Kalam MA, Masjuki HH. *Emissions and deposit characteristics of a small diesel engine when operated on preheated crude palm oil*. Biomass and Bioenergy 2004;27:289–97.
- [23] Agarwal AK. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 2007;33:233–71.
- [24] Abdullah Uzun. *A parametric study for specific fuel consumption of an intercooled diesel engine using a neural network*. Fuel 93 (2012) 189–199

- [25] Redel-Macias, M.D., et al., *Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl ester and petrodiesel blends*. Fuel, 2012. 95(1): p. 615-621.
- [26] Hidayet Oguz , Ismail Saritas, Hakan Emre Baydan. *Prediction of diesel engine performance using biofuels with artificial neural network*. Expert Systems with Applications 37 (2010) 6579–6586
- [27] Yusuf Çay, Çiçek, Fuat Kara, Selami Sagiroglu. *Prediction of engine performance for an alternative fuel using artificial neural network*. Applied Thermal Engineering 37 (2012) 217e225
- [28] Veli Çelik, Erol Arcakliog˘lu. *Performance maps of a diesel engine*. Applied Energy 81 (2005) 247-259
- [29] Dorado, M. P.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Gil, A.; López, F. J. Trans. ASAE 2002, 45, 519-523.

Capítulo 4.

Compatibilidad con los materiales.

4.1 Resumen

La compatibilidad de los materiales de automoción con los biocombustibles es un asunto de gran importancia, puesto que se puede dar la circunstancia de que se produzcan fallos a medio plazo y consecuentemente se puede llegar a reducir la vida útil de un motor. Este capítulo tiene como objetivo investigar parte del comportamiento a la corrosión de los materiales que constituyen las piezas de un inyector procedente de un motor diésel ante cuatro biocombustibles de diferente materia prima.

El inyector se desmontó y de cada una de las piezas constitutivas se obtuvieron probetas de muestra que fueron sumergidas en biodiésel de aceite de coco (EMCO), de aceite de colza (EMC), de aceite de palma (EMP) y de aceite de soja (EMS) a temperatura ambiente y durante 1100 h.

Al final de la prueba de inmersión estática se llevó a cabo una comparación mediante la medición del índice de acidez de los biocombustibles utilizados antes de la inmersión y después de la misma. La corrosión de las superficies metálicas se examinó mediante espectroscopía XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Los experimentos mostraron de forma general un incremento del índice de acidez del combustible expuesto a los materiales de las piezas frente a su valor antes de la inmersión. Además se comprobó que ciertas piezas, sufrían más corrosión que otras independientemente del biodiésel. La espectroscopia mostró la presencia de corrosión de la superficie metálica pudiendo determinar el compuesto resultante. Sin embargo la corrosión no fue muy

importante, lo que indicó que los materiales que constituyen las partes del inyector eran bastante compatibles para el uso de estos biodiésel.

4.2 Introducción

El biodiésel como mezcla de ésteres se considera químicamente estable y posee muchas propiedades que lo hacen un buen combustible, un punto de inflamación alto y buenas propiedades de lubricación respecto al diésel fósil, pero posee otras propiedades como su oxidación, la degradación de materiales plásticos y la corrosión de materiales metálicos con los que puede llegar a estar en contacto, que lo alejan de ser un combustible ideal. El estudio de los distintos biodiésel en base a su materia prima y a su proceso de obtención así como el estudio de los materiales con los que puede llegar a interactuar, se hace imprescindible para llegar a un compromiso en lo referente a la compatibilidad entre combustibles, sistemas de almacenaje y distribución y motores u otros dispositivos de consumo.

En el motor diésel, dentro del circuito de combustible (epígrafe 1.2.6.3.1) los componentes que entran en contacto con el combustible son el depósito de combustible, la bomba de alimentación de combustible, las líneas de combustible, los filtros de combustible, la bomba inyectora, los inyectores, las válvulas y las cabezas del cilindro, camisas y cabezas de pistones. Estos dispositivos son fabricados en materiales metálicos y sus aleaciones y en materiales plásticos y elastómeros.

El estudio de la corrosión metálica es extremadamente importante, ya que muchas de las piezas de un motor son conjuntos de diferentes materiales, que pueden verse alterados por el agua, los ácidos e incluso por microorganismos presentes en el combustible [1-3].

Cuando se acelera la oxidación de biodiésel se produce un aumento en la viscosidad y la densidad, lo que produce la formación de sedimentos y sales que colmatan filtros y produce incrustaciones en los inyectores, entre otros efectos, así como la degradación y la corrosión de los componentes del motor [4-7].

En los motores de los automóviles, los componentes de la bomba de combustible, de algunos filtros, de las juntas, de la bomba inyectora, de los inyectores y de la cámara de combustión se fabrican de aleaciones que incluyen cobre. La corrosión puede reducirse aumentando la cantidad de diésel fósil para el caso de las mezclas [8] o mediante el uso de inhibidores de la corrosión o antioxidantes [1].

La norma EN ISO 2160 en Europa y la norma ASTM D130 en USA establecen el método para realizar en ensayo para el efecto de la corrosión del *Cu* por el biodiésel y es el método estándar y único, normalizado, al que se hace referencia en lo referido a compatibilidad de materiales con biodiésel, sin embargo existen materiales metálicos distintos al *Cu* y no metálicos a los que no hacen referencia las normas y que pueden verse afectados.

Todo lo anterior ha llevado a diversos autores a investigar la compatibilidad de los materiales con el uso de los biodiésel. El proceso de corrosión de las superficies metálicas expuestas al biodiésel se ha atribuido principalmente a una corrosión química, siendo principalmente los productos de la corrosión sales de ácidos grasos u óxidos metálicos, dependiendo del metal estudiado [9].

Las aleaciones y compuestos de *Cu* y de *Fe* actúan como catalizadores que descomponen el biodiésel, ya que favorecen que diversas reacciones químicas ocurran con facilidad. También se ha estudiado que los metales como el latón y el aluminio actúan como catalizadores para la oxidación del biodiésel [1,10] en cuanto a la velocidad de corrosión se encontró que dentro de unos rangos, depende de la temperaturas, se dan velocidades de corrosión alta a temperaturas altas [11]. También observó que las tasas de corrosión de materiales metálicos frente a biodiésel de diferente materia prima presentaba un comportamiento diferente correlacionando la composición química de cada biodiésel [3].

Con relación al acero inoxidable se comprobó que es menos reactivo con el biodiésel en comparación con otras aleaciones, pero también afecta cambiando las propiedades del combustible [3].

El biodiésel también es un excelente solvente que puede disolver elastómeros y provocar el taponamiento del filtro de combustible y del inyector [12].

La mayoría de los autores han realizado sus estudios en base a elementos metálicos comercialmente puros, pero existen escasos estudios realizados sobre piezas reales y/o en uso. Estas piezas no solo son en su mayoría aleaciones metálicas sino que además se ven afectadas por procesos de conformado, tratamientos térmicos, tratamientos superficiales y otras técnicas propias de fabricación que pueden afectar adicionalmente a su reactividad con el biodiésel. Esto plantea la necesidad indiscutible de seguir estudiando las compatibilidades de los distintos biocombustibles con los distintos materiales a los que pueden estar expuestos.

4.3 Materiales y Métodos

4.3.1 Materiales

4.3.1.1 Biodiésel

Los combustibles utilizados para las pruebas han sido éster metílico de coco (EMCO), de colza (EMC), de palma (EMP) y de soja (EMS) producidos por el grupo PAIDI de investigación de la Junta de Andalucía TEP169, BIOSAHE.

Las propiedades evaluadas para los cuatro biodiésel utilizados se presentan en la Tabla 4.1. Cabe destacar que el contenido de éster de todos los biodiésel investigados no alcanzaban el 96.5% establecido en la norma siendo el EMC el que presenta un valor más bajo 81.37%. Con respecto a las impurezas tales como monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y glicerina estaban de forma generaliza por encima de la norma. El contenido en agua si estaba en los cuatro biodiésel por debajo de las 500 ppm establecidas en la norma. En lo referente al índice de acidez, excepto el EMS, estaban por debajo de los 0.5 mgKOH/g requeridos por la norma. Aunque algunas de las características no están dentro de la norma, no se considera un problema ya que dará severidad a los ensayos.

Capítulo 4. Compatibilidad con los materiales.

Tabla 4.1. Propiedades de origen del biodiésel de aceite de coco (EMCO), de aceite de colza (EMC), de aceite de palma (EMP) y de aceite de soja (EMS).

Propiedad	Standard	EMCO	EMC	EMP	EMS
Monoglicéridos (%w/w)	UNE EN 14105 Max: 0.8	4.11	0.55	1.31	0.42
Diglicéridos (%w/w)	UNE EN 14105 Max: 0.2	1.57	0.61	1.62	0.69
Triglicéridos (%w/w)	UNE EN 14105 Max: 0.2	10.37	2.15	3.21	6.03
Glicerina (%w/w)	UNE EN 14105 Max: 0.25	0.22	0.66	0.84	0.88
Contenido de éster (%w/w)	UNE EN 14103 Min: 96.5	81.37	95.03	93.08	94.66
Metiléster linolénico (%w/w)	UNE EN 14103 Max: 12	-	10.48	-	6.58
Punto de inflamación (°C)	UNE EN ISO 2719 Min: 120	108	175.5	131.5	169
Poder calorífico superior (J/kg)	ASTM D240	38064.66	39786.33	38338	39683.66
Contenido en agua (ppm)	EN ISO 12937 Max: 500	485.17	303.21	463.32	412.2
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	UNE EN ISO 3401 Min: 3.5; Max: 5	3.2	4.62	5.63	4.7
Densidad a 25 °C (kg/m ³)	UNE EN ISO 3675 Min: 860; Max: 900	863	882	874	883
Índice de acidez (mgKOH/g)	UNE EN 14105 Max: 0.5	0.2868	0.4137	0.4272	0.5051

4.3.1.2 Inyector

Los materiales utilizados para la prueba de corrosión fueron el despiece de un inyector KCA 30 S 79 tipo 068 130 202 fabricado en Francia similar al representado en la figura 4.1.



Figura 4.1. Inyector y su despiece

Los componentes del despiece se han denominado como:

1. Pieza 1 que se corresponde con la carcasa del inyector.
2. Pieza 2 que se corresponde con la arandela estabilizadora que separa la cabeza de la carcasa del muelle del inyector.
3. Pieza 3 que se corresponde con el muelle del inyector.
4. Pieza 4 que se corresponde con el perno de presión.
5. Pieza 5 que se corresponde con el disco intermediario o colector del inyector.
6. Pieza 6 que se corresponde con el conjunto canal y aguja del inyector.

El conjunto de piezas del inyector esta fundamentalmente fabricado en acero inoxidable.

4.3.2 Métodos

4.3.2.1 Preparación de muestras de metal

Las piezas fueron cortadas mediante disco de corte circular refrigerado con agua y con un avance lento para evitar transformaciones en las superficies de las piezas a estudiar. Las muestras fueron lavadas con agua y las superficies a ensayar se pulieron mecánicamente en una pulidora usando papeles abrasivos de carburo de silicio (400 y 1200 micras) para producir un acabado superficial fino. Posteriormente las muestras fueron rápidamente lavadas con agua destilada y desengrasadas con acetona. Se secaron con aire a presión y

se introdujeron en los botes en lo que previamente se habían depositado los distintos biodiésel. El proceso de preparación para cada una de las muestras desde el pulido hasta la inmersión estática no superó los 10 minutos

Del mismo modo después, de la exposición a los biodiésel, las muestras se sacaron rápidamente de la solución mediante una varilla magnética para evitar la contaminación de los líquidos, se lavaron con agua jabonosa y enjuagaron con agua destilada, seguida por una inmersión en acetona durante 1 minuto. Para eliminar los productos de corrosión de las superficies de muestra se frotó la superficie con un cepillo de polímero para evitar la abrasión mecánica a continuación, se enjuagó nuevamente con agua destilada, con acetona y después se secaron con aire a presión.

Se reservaron los líquidos en sus botes cerrados para el análisis del índice de acidez y las muestras de las piezas para el análisis de superficie se introdujeron en bolsas de plástico con autocierre para su conservación.

4.3.2.2 Ensayo de inmersión estática

Comportamiento a la corrosión se estudió utilizando el ensayo de inmersión estática a temperatura ambiente ($27^{\circ}\text{C} \pm 5$) durante 1100 h. Los botes fueron llenados con los diferentes biodiésel mediante pipeta y fueron tapados para aislar el sistema del entorno. La nueva apertura y cierre de los botes para la introducción de las probetas fue de unos segundos. Las probetas sumergidas fueron manipuladas mediante unas pinzas metálicas.

4.3.2.3 Medición de la acidez.

Los índices de acidez como propiedad del combustible resultan interesantes para comparar los combustibles expuestos a diferentes metales. El aumento de su valor puede ser una indicación de la interacción del biodiésel con los metales.

La medición del índice de acidez de los biodiésel antes y después de la prueba de inmersión se realizó en el laboratorio de biocombustibles del grupo PAIDI de investigación de la Junta de Andalucía TEP169, BIOSAHE. Se llevó a cabo para cada muestra mediante la preparación de una solución de 150 ml de

tolueno-2propanol a partes iguales y 0.5 ml de feniltafleina por cada 20 g de biodiésel y se contrasto mediante KOH 0.11N.

4.3.2.4 *Espectroscopio XPS.*

La espectroscopía XPS es una técnica de caracterización y análisis que se utiliza para investigar la composición química de superficies y permite explorar las primeras capas de átomos.

La espectroscopía XPS se realizó en un equipo PHOIBOS 150 MCD de SPECS del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la UCO. Se trabajó con rayos X de Al K α (1486.6 eV). Las muestras se introdujeron y fueron analizadas tal y como llegaron después de la limpieza posterior de la prueba de inmersión y después se analizaron en diferentes intervalos tras la aplicación de varios barridos de Ar durante 5 min., 10 min., 20 min. y 35 min.

4.4 Resultados y Discusión

4.4.1 *Índice de acidez*

Los cambios en la composición de los combustibles y existencia de corrosión ha podido observarse a simple vista en los diversos experimentos comparando, para cada biodiésel, las distintas muestras con piezas sumergidas con respecto a la muestra original. Después de 1100 h se observaron cambios en las tonalidades del líquido así como ligeras picaduras en las superficies metálicas.

En la figura 4.2 se muestran las distintas piezas del experimento sumergidas en biodiésel de aceite de coco (EMCO). Se observa claramente el cambio de tono en el líquido del bote sin pieza frente al resto. Puede verse el cambio de tono fundamentalmente en el líquido de la pieza 1, seguido de las piezas 3,4 y 5. La figura 4.3 muestra lo mismo para el biodiésel de aceite de colza (EMC) en el que puede con probarse que para las piezas 1,3 y 5 está la mayor diferencia de tono. La figura 4.4 presenta el biodiésel de aceite de palma (EMP) siendo el líquido de la pieza 1 el que más cambia de tono. La figura 4.5 muestra el biodiésel de aceite de soja (EMS) donde las piezas 1,3 y 5 aparecen como las más afectadas.



Figura 4.2. Muestras en EMCO tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.



Figura 4.3. Muestras en EMC tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.



Figura 4.4. Muestras en EMP tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.



Figura 4.5. Muestras en EMS tras 1100h de experimento. De derecha a izquierda, sin pieza, pieza 1, pieza 2, pieza 3, pieza 4, pieza 5 y pieza 6.

La figura 4.6a muestra el resultado de comparar los índices de acidez de los distintos biodiésel para las distintas muestras. Se puede comprobar que en origen la acidez máxima la tiene el EMS y la mínima el EMCO. Tras las 1100h del experimento todos los índices han subido destacando la gran subida de acidez del EMCO. El que más estable resultó ser fue el EMC, que se mantuvo por debajo de 0.5 mgKOH/g y por tanto dentro de los límites establecidos en la EN 14214.

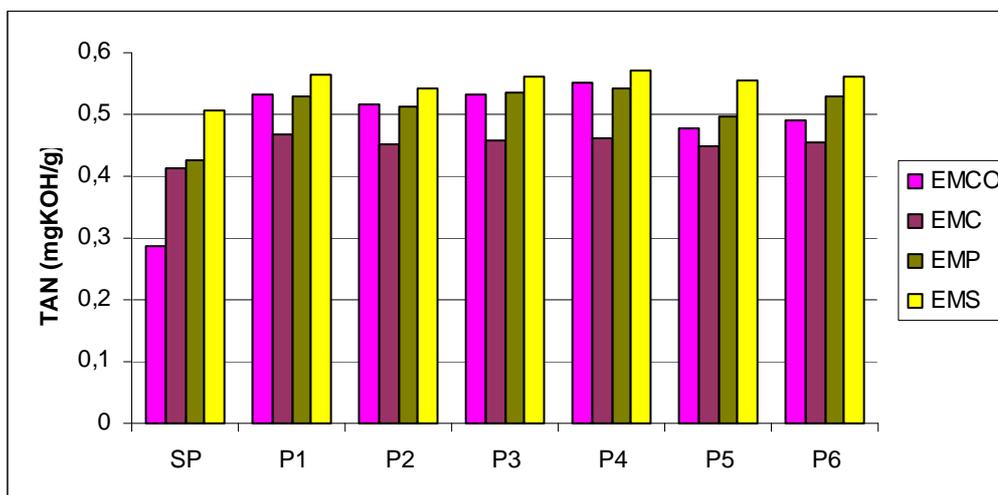


Figura 4.6a. Variación de índice de acidez (TAN) de los distintos biodiésel (EMCO: Coco; EMC: Colza; EMP: Palma; EMS: Soja) tras 1100 h de inmersión para cada tipo de pieza (SP: sin inmersión; P1: con pieza 1; P2: con pieza 2; P3: con pieza 3; P4: con pieza 4; P5: con pieza 5; P6: con pieza 6; P7: con pieza 7).

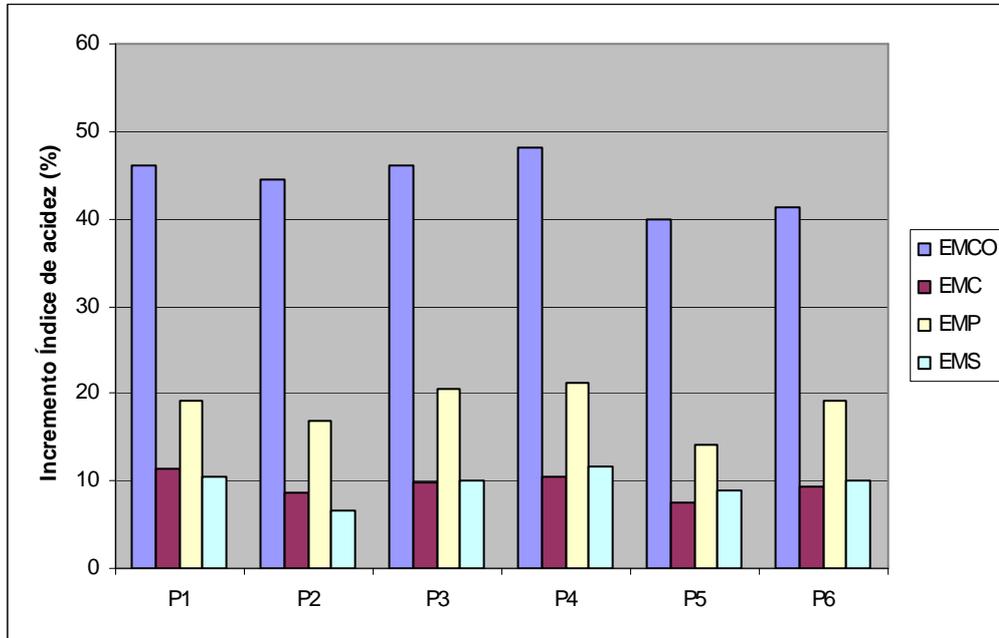


Figura 4.6b. Incremento de índice de acidez (%) de los distintos biodiésel (EMCO: Coco; EMC: Colza; EMP: Palma; EMS: Soja) tras 1100 h de inmersión para cada tipo de pieza (P1: con pieza 1; P2: con pieza 2; P3: con pieza 3; P4: con pieza 4; P5: con pieza 5; P6: con pieza 6; P7: con pieza 7).

La figura 4.6b muestra el incremento sufrido por los índices de acidez de los distintos biodiésel para las distintas muestras.

A igual que Haseeb y otros [3] se comprobó que el acero inoxidable también afecta cambiando las propiedades del combustible, aumentando el valor, entre otras propiedades, del índice de acidez.

4.4.2 Análisis de superficie

Dada la existencia de 24 muestras se escogió como muestra la pieza 2 tras la prueba de inmersión en EMS para el análisis de la superficie y su afectación a la corrosión por el citado biodiésel.

La figura 4.7 muestra el espectro XPS de la superficie tal y como llega al equipo de análisis. En este primer análisis destaca la presencia de elementos como *Fe*, *O*, *N* y *C*. Dado que este equipo trabaja en alto vacío, los elementos detectados se encuentran en estado sólido, bien disueltos o formando com-

puestos. Posteriormente se fueron aplicando varios barridos con *Ar*, para ir ahondando en las capas de átomos más próximas a la superficie. Estos barridos se aplicaron durante 5 min., 10 min., 20 min. y 35 min y se fueron adquiriendo los datos. En cada etapa de barrido se fueron acotando los elementos detectados en base a su energía de enlace (binding energy).

En la figura 4.8 se representa el espectro tras la aplicación del último barrido con *Ar*. En estas etapas fueron apareciendo nuevos elementos detectados con los diferentes barridos, como *Co*, *Cu*, *Mn* y *Zn*.

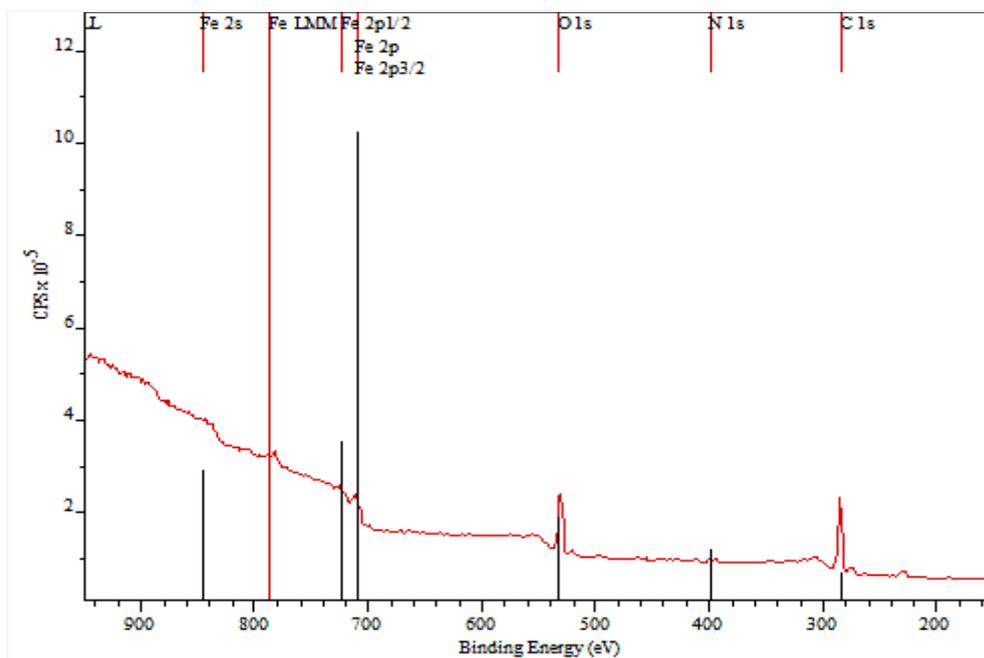


Figura 4.7. Espectro XPS de la superficie de la pieza 2 en EMS tras la limpieza posterior a la prueba de inmersión.

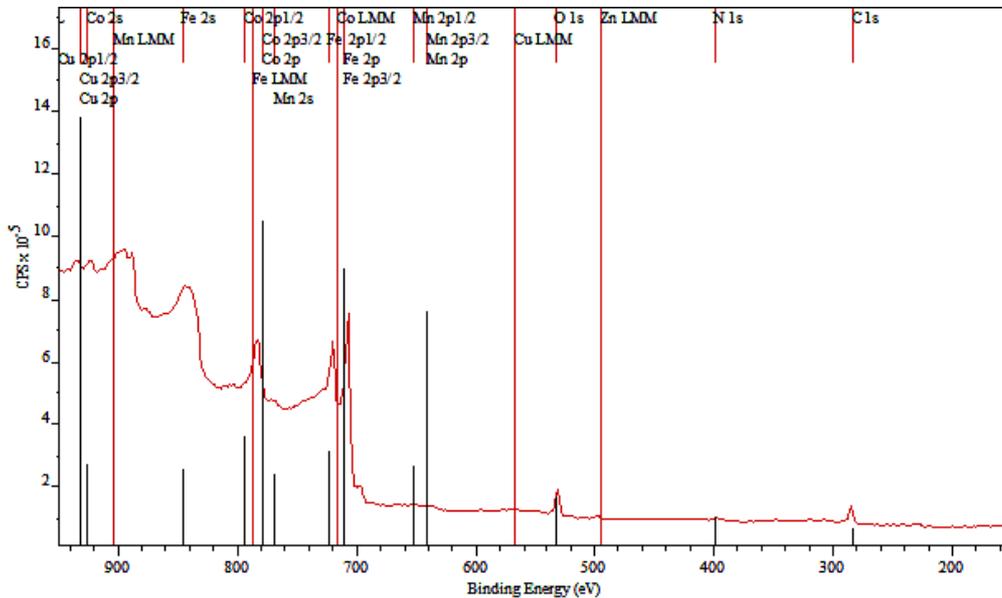


Figura 4.8. Espectro XPS de la superficie de la pieza 2 en EMS tras el último barrido con *Ar*.

La presencia de *Fe* y *C* confirman que el material está fabricado en acero. Sin embargo el *C* aparece en más cantidad de la que se disuelve en *Fe* (0.05% a 0.25%), esta es debida fundamentalmente a la contaminación ambiental y a restos del biodiésel que no se han eliminado tras el lavado. La presencia de *N* indica la existencia de nitruraciones por algún tratamiento térmico cuyo objeto es aumentar la dureza superficial de la pieza. También aumenta la resistencia a la corrosión y a la fatiga. Con los posteriores barridos aparece *Co* que se emplea casi exclusivamente en los aceros rápidos de más alta calidad. Este elemento, al ser incorporado a los aceros, se combina con la ferrita, aumentando su dureza y resistencia. Aparece *Cu*, que se suele emplear para mejorar la resistencia a la corrosión de ciertos aceros. El *Mn* aparece prácticamente en todos los aceros, debido, principalmente, a que se añade como elemento de adición para neutralizar la perniciosa influencia del azufre y del oxígeno que suelen contener los aceros cuando se encuentran en estado líquido. El *Zn* indica la presencia de un galvanizado del acero.

Una vez caracterizado el material como un acero aleado de alta resistencia se investigó la superficie. La presencia de *O* desde el principio indica la presencia de óxidos, fundamentalmente metálicos dado el carácter metálico de la pieza.

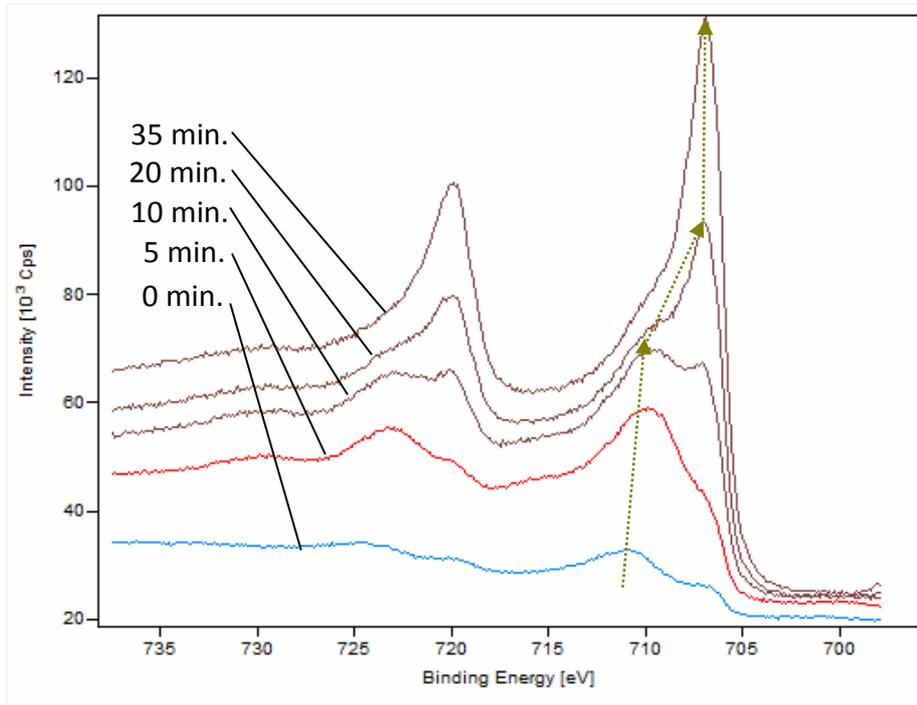


Figura 4.9. Espectro XPS para el Fe de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con Ar.

Compound Type	2p _{3/2} Binding Energy (eV)							
	706	707	708	709	710	711	712	713
Fe		■						
FeS							■	
FeS ₂ (markasite, pyr)	■							
FeCl ₂						■		
FeCl ₃						■		
FeO				■				
Fe ₂ O ₃						■		
FeOOH							■	
FeSO ₄							■	
K ₃ Fe(CN) ₆				■				
K ₄ Fe(CN) ₆		■	■					

Tabla 4.2. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de Fe [13].

En la figura 4.9 se representa el espectro XPS del *Fe* para la superficie con los distintos barridos. Se ha dibujado en la misma la una línea discontinua que muestra con la profundidad el cambio de energía de enlace. Utilizando la tabla 4.2 podemos determinar en función del intervalo de energía de enlace el compuesto. Desde la superpie hacia el interior hay un paso de Fe_2O_3 a FeO y posteriormente en la capa más interna de *Fe* sin formar compuestos.

El *C* a medida que profundizamos en la muestra va disminuyendo rápidamente lo que indica que efectivamente se trataba de contaminante inicial (figura 4.10). El proceso de nitruración ha permitido que se forme compuestos de carbono con nitrógeno como puede deducirse del por el intervalo de energía de enlace (tabla 4.3) También se indica la presencia de oxígeno con carbono.

En el análisis del *O* (figura 4.11) aparece inicialmente fosfatos, hidróxidos y sulfatos que podrían tratarse de contaminante inicial, ya que después del barrido se muestra claramente la presencia de Fe_2O_3 y otros óxidos metálicos que se mantiene incluso en la profundidad (tabla 4.4).

Del análisis del *Co* (figura 4.12), se detecta claramente un sulfato, $CoSO_4$ (tabla 4.5). Cabría por tanto realizar un análisis de *S* ya que con el *O* también se detectó. Con respecto al espectro de *Cu* (figura 4.13) también indica la presencia de *S* y también oxido de cobre (tabla 4.6). El espectro del *Zn* (figura 4.14) indica claramente el óxido ZnO (tabla 4.7).

Elementos como *Al* y *Mo* no se pudieron detectar dado que se trabajó con rayos X de $Al K\alpha$ y los portamuestras usados para el análisis de las muestras eran de molibdeno. El espectro XPS mostró la presencia de *Mo* pero no pudo atribuirse ya que podría estar presente tanto en la muestra como en el portamuestras.

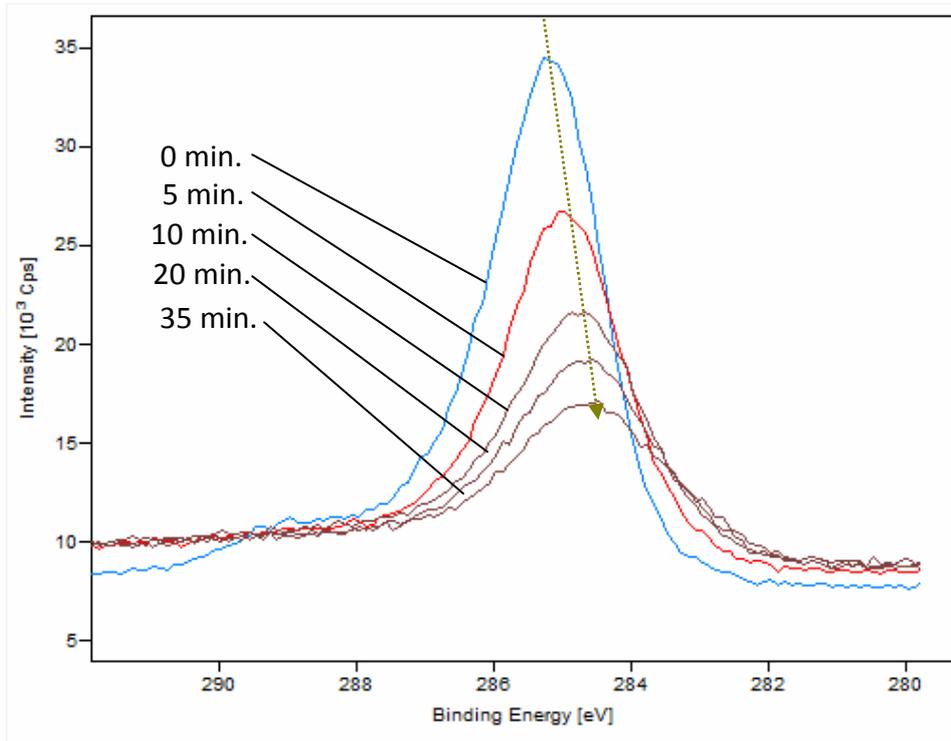


Figura 4.10. Espectro XPS para el C de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con Ar.

Compound Type	1s Binding Energy (eV)							
	280	282	284	286	288	290	292	294
Carbide		█						
Carbon			█					
C with N				█				
C with S				█				
C with O				█				
Alcohols					█			
Ethers					█			
Ketones/Aldehydes					█			
Carboxyls						█		
Carbonates						█		
C with Cl							█	
C with F								█
CHF								█
CF ₂								█
CF ₃								█

Tabla 4.3. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de C [13].

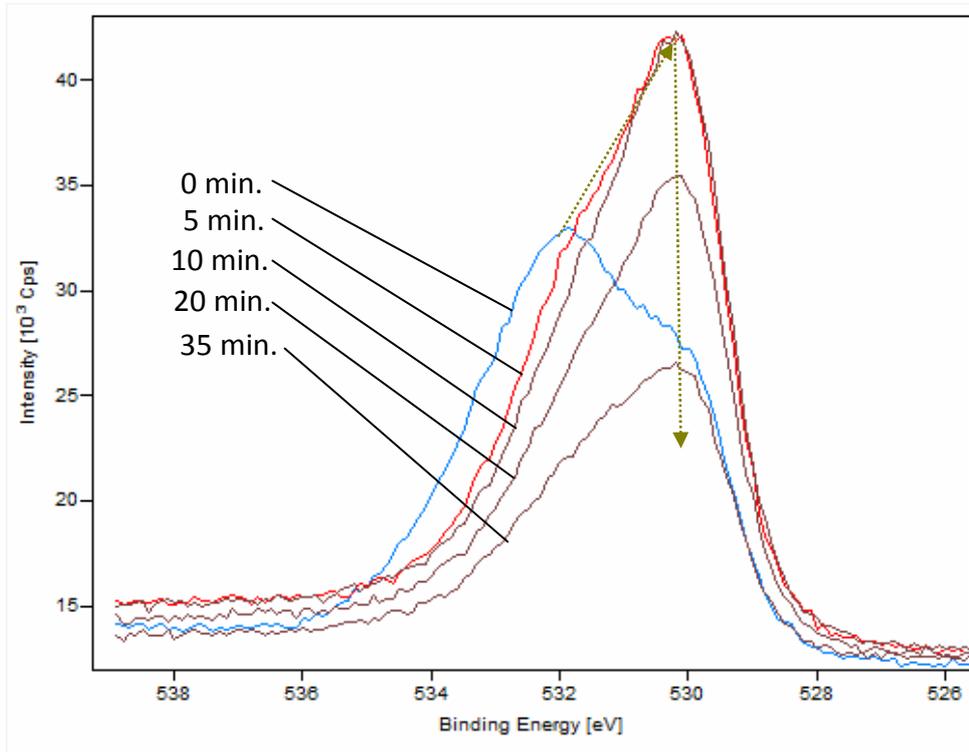


Figura 4.11. Espectro XPS para el O de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con Ar.

Compound Type	1s Binding Energy (eV)						
	528	529	530	531	532	533	534
Metal Oxides	[Bar chart showing ranges for various metal oxides]						
Fe ₂ O ₃							
SiO ₂							
Hydroxides							
Phosphates							
Nitrates							
Sulfates							
Carbonates							
Chlorates							
Al ₂ O ₃							
Silicones							

Tabla 4.4. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de O [13].

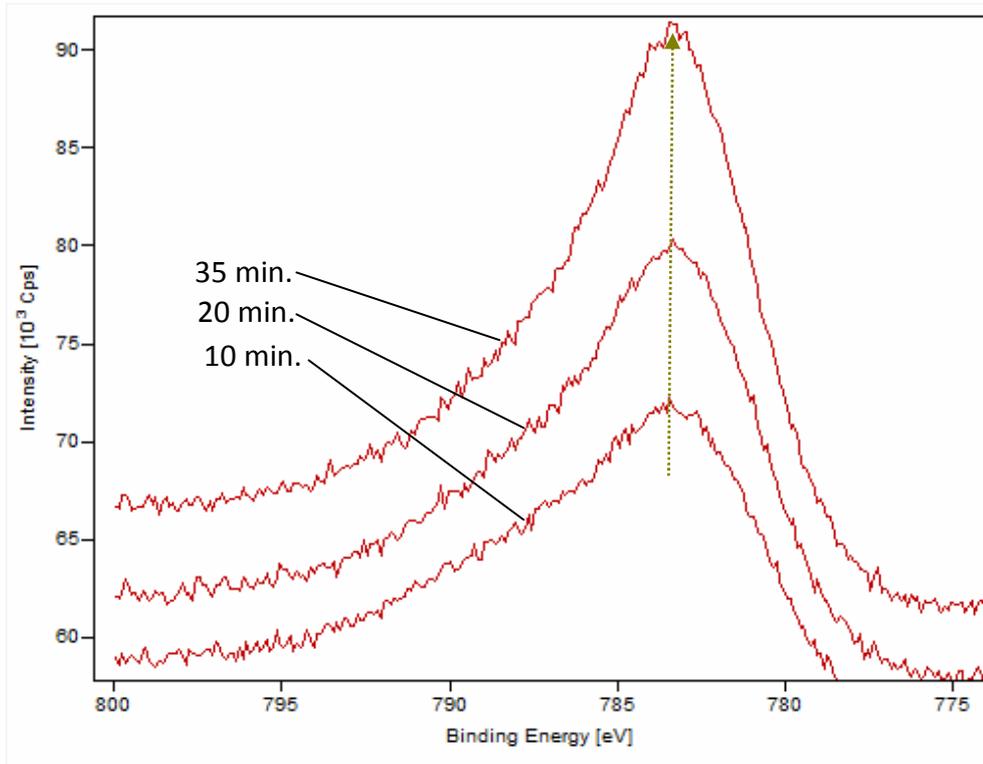


Figura 4.12. Espectro XPS para el Co de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras varios barridos con Ar.

Compound Type	$2p_{3/2}$ Binding Energy (eV)						
	778	779	780	781	782	783	784
Co	■						
CoF ₂						■	
CoF ₃					■		
CoO			■				
Co ₃ O ₄		■	■				
Co ₂ O ₃			■				
CoOOH			■				
Co(OH) ₂				■			
CoSO ₄							■
Co(NH ₃) ₃ Cl ₃				■	■		

Tabla 4.5. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de Co [13].

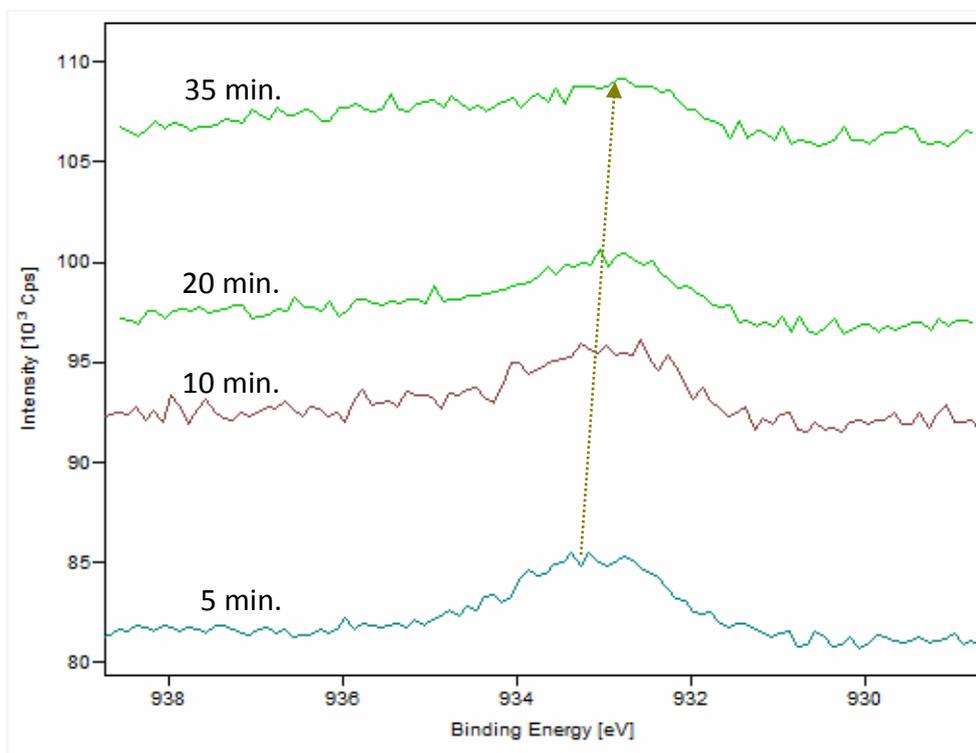


Figura 4.13. Espectro XPS para el *Cu* de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con *Ar*.

Compound Type	$2p_{3/2}$ Binding Energy (eV)					
	931	932	933	934	935	936
Cu			■			
Cu ₂ S		■	■			
CuS		■	■			
CuCl			■			
CuCl ₂					■	■
Cu ₂ O		■	■			
CuO				■		
Cu(OH) ₂					■	■
CuSO ₄					■	■
Cu(OAc) ₂		■	■	■	■	■
Cu(salicylaldoxime)				■		

Tabla 4.6. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de *Cu* [13].

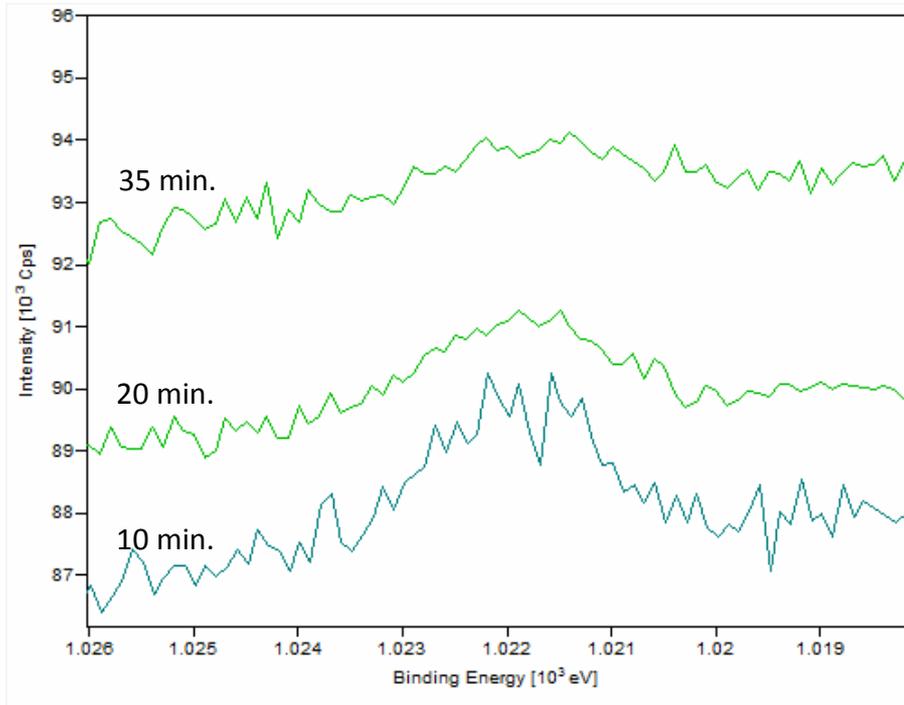


Figura 4.14. Espectro XPS para el Zn de la superficie de la pieza 2 en EMS inicial y tras cada uno de los barridos con Ar.

Compound Type	2p _{3/2} Binding Energy (eV)				
	1020	1021	1022	1023	1024
Zn					
ZnS				■	
Phosphide	■				
Halides				■	
ZnO			■		
Zn(acac) ₂		■			
(Me ₄ N) ₂ ZnBr ₄		■			
ZnSO ₄				■	
Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ · 2H ₂ O			■		
ZnCr ₂ O ₄			■		
ZnRh ₂ O ₄			■		

Tabla 4.7. Intervalo de energía de enlace para los diferentes compuestos de Zn [13].

4.5 Conclusiones

La degradación del biodiésel y la corrosión metálica son un problema real en el uso de biodiésel en los motores diesel y por lo tanto es necesaria su investigación. El estudio de la compatibilidad de los biocombustibles y los materiales con lo que pueden estar en contacto puede proporcionar información útil para la toma de decisiones tanto en la producción del combustible como en la fabricación de motores.

Existen pocos trabajos sobre la compatibilidad entre los biocombustibles y los materiales, pero todos coinciden en la degradación de los biocombustibles y en la corrosión o alteración de los materiales más allá de lo recogido en las normas que regulan los biocombustibles y que además los resultados son variables tanto por la naturaleza de los biocombustibles como por la variedad de los materiales.

La mayoría de los autores estudian los efectos sobre los biodiésel de materiales como *Cu* y *Al* comercialmente puros o con aceros pero no estudian los efectos sobre piezas reales que puedan ser funcionales. Dado lo anterior no caracterizan las superficies expuestas ni identifican los elementos aleantes, algo que resulta fundamental para el caso de la respuesta del material.

En este trabajo se ha investigado el comportamiento a la corrosión de las piezas que conforman un inyector de un motor diésel mediante inmersión estática y a temperatura ambiente en cuatro biodiésel de diferente materia prima; de aceite de coco, de aceite de colza, de aceite de palma y de aceite de soja.

Los resultados de las pruebas evidenciaron inicialmente por inspección visual una diferente corrosión tanto en la diferencia de combustible como por la variedad de las piezas estudiadas.

La degradación de biodiésel se confirmó por comparación de los índices de acidez sobre cada uno de los biodiésel en origen y tras la inmersión de las distintas piezas. Los resultados mostraron una degradación generalizada de los biodiésel siendo el de coco el que más se degradó. Todos los combustibles

ensayados, después de la prueba realizada, incumplieron el valor de los índices máximo permitidos por las normas.

Con respecto a las piezas se comprobó visualmente una ligera presencia de picaduras. Las piezas degradaron de forma diferente a los biocombustibles pero mostraron un cierto patrón siendo el muelle y el perno de presión los que más degradaron, seguido de la carcasa. La arandela mostró la menor interacción con los distintos biodiésel.

El análisis de la superficie expuesta al biodiésel se realizó sobre la arandela del inyector que estuvo sumergida en biodiésel de aceite de soja mediante la técnica espectroscópica XPS, permitiendo caracterizar la pieza como un acero alta resistencia aleado, entre otros elementos, con cobalto, cobre, manganeso y zinc. Además de tener un tratamiento de nitruración para aumentar sus propiedades mecánicas.

La técnica XPS también ha permitido identificar la presencia de la corrosión evidenciada tanto de forma visual como por la degradación del biodiésel, mostrando la existencia de Fe_2O_3 , FeO , CuO , ZnO y otros óxidos metálicos. De igual manera se identificó la presencia de sulfatos como $CoSO_4$ y sulfuros de Cu y Zn .

La técnica XPS ha permitido escanear la superficie de la pieza ahondando en varias capas atómicas lo que ha mostrado la variación de los elementos y compuestos en profundidad resultado ser una herramienta indiscutible para el análisis de superficies de materiales expuestos a tratamientos superficiales, corrosión así como la identificación de compuestos formados en las misma como carburos, nitruros y óxidos entre otros muchos.

4.6 Referencias

- [1] Almeida ES, Portela FM, Sousa RMF, Daniel D, Terrones MGH, Richter EM, et al. *Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel*. Fuel 2011;90:3480-4.
- [2] Haseeb ASMA, Masjuki HH, Ann LJ, Fazal MA. *Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel*. Fuel Process Technol 2010;91:329-34.
- [3] Haseeb ASMA, Masjuki HH, Ann LJ, Fazal MA. *Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials*. Fuel Process Technol 2010;91:1308-15.
- [4] Jain S, Sharma MP. *Stability of biodiesel and its blends: a review*. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:667-8.
- [5] Knothe G, Dunn RO. *Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals*. J Amer Oil Chem Soc 2003;80:1021-6.
- [6] Sarin A, Arora R, Singh NP, Sharma M, Malhotra RK. *Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel*. Energy 2009;34:1271-5.
- [7] Sarin A, Arora R, Singh NP, Sarin R, Malhotra RK. *Oxidation stability of palm methyl ester: effect of metal contaminants and antioxidants*. Energy Fuel 2010;24:2652-6.
- [8] Norouzi S, Eslami F, Wyszynski ML, Tsolakis A. *Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper*. Fuel Processing Technology 104 (2012) 204-210
- [9] Hu E, Xu Y, Hu X, Pan L, Jiang S. *Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol*. Renewable Energy 2012; 37 371-378.

- [10] McCormick R.L., Ratcliff M, Moens L., Lawrence R.. *Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests*. Fuel Process and Technology 88 (2007) 651–657.
- [11] Fazal MA, Haseeb ASMA, Masjuki HH. *Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel*. Energy 2011;36 3328-3334.
- [12] Baranescu R., *Biodiesel research-engine warranty policy*, Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties, University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology, 1994, pp. 102–106.
- [13] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc.
- [14]. Watts J.F., Wolstenholme J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.

Capítulo 5.

Conclusiones.

5.1 Conclusiones

En la presente tesis se ha estudiado distintos aspectos de la producción y uso del biodiésel, desarrollándose varios modelos de predicción, como el Modelo cinético de las reacciones de esterificación y de transesterificación catalizadas de aceites vegetales, que se desarrollan en el capítulo 2 o los Modelos empíricos para la estimación del rendimiento económico y para la estimación del consumo específico, que se desarrollan en el capítulo 3.

Dentro del uso del biodiésel también se ha estudiado la compatibilidad de los materiales de automoción con los biodiésel a través de una serie de análisis sobre un inyector sometido a la acción de distintos biodiésel obtenido partir aceites de diferentes vegetales.

Las conclusiones más importantes de este trabajo son las siguientes:

- Los modelos matemáticos resultan ser herramientas versátiles que permiten estudiar con un bajo coste, en el sentido de reducción del consumo de materias primas y uso de instrumental de experimentación entre otros, los resultados de investigación. El modelo cinético de las reacciones de esterificación y de transesterificación catalizadas de aceites vegetales desarrollado en este trabajo considera la presencia del catalizador, lo que permite trabajar con él. El mayor inconveniente que presentan estos modelos es la de la determinación de las constantes de velocidad de forma previa para poder simular, lo que viene de la mano de tener que hacer un experimento previo, fijando las variables afectan al proceso de producción o disponer de una base de datos donde queden establecidas estas constantes de velocidad para las referidas variables.

Comparando los estudios realizados por otros autores y aplicando sus datos experimentales al este modelo, puede comprobarse que efectivamente, el modelo es válido y además demuestra que la reacción depende de una serie de variables que van desde el tipo de aceite vegetal utilizado, hasta la velocidad de agitación de la reacción y que estos parámetros son determinantes y diferenciadores, en la transformación de aceites y alcoholes en biodiésel lo que lleva de la mano un estudio previo de selección y adecuación de estas variables, para la búsqueda de un producto que resulte lo más rentable posible.

Esta parte del trabajo ha permitido una revisión de otros estudios de modelos cinéticos citados en la bibliografía y ha permitido reunir y comparar una pequeña colección de constantes de velocidad para distintos aceites vegetales con sus respectivas variables, que se incluyen en un anexo en el capítulo 2.

- En lo que se refiere al uso de biodiésel se ha comparado el funcionamiento de un motor diésel con combustible diésel y con combustible cuya materia prima fue aceite usado. En lo referente a potencias y a consumo específico, no podemos afirmar que la potencia aumente, se mantenga o disminuya de forma general, lo que si se ha podido observar es que en frío se consiguen unas potencias máximas en el uso de biodiésel inferiores al uso del diésel, situación que se corrige con el tiempo de funcionamiento. En cuanto al consumo específico podemos comprobar que en general el consumo específico en alimentación máxima resulta mayor al utilizar biodiésel y se suele mantener con el tiempo, mientras que para el combustible diésel parece disminuir con el tiempo de funcionamiento.

Para evaluar las prestaciones mecánicas se ha desarrollado y se propuesto un modelo empírico sencillo y fácil de reproducir en otros motores, que nos ha permitido estimar por un lado el rendimiento económico y por otro lado el consumo específico de combustible sólo con valores de potencia y de velocidad de giro. Ambos modelos se han mostrado válidos tanto para el combustible diésel fósil como para el biodiésel utilizado y han permitido comparar los resultados estimados con los valores experimentales con resultado satisfactorio. Esto nos ha permitido trabajar también gráficamente y utilizarlo para estimar las curvas de iso-rendimiento económico y de iso-consumo específico con el consiguiente resultado de

obtener datos más linealizados sobre el funcionamiento del motor lo que se pueden utilizar para establecer estrategias de control para estos motores. Nuestro trabajo ha proporcionado un método sencillo de trabajar numéricamente en motores diésel, que permite estimar resultados en función de datos experimentales con lo que se vuelve a concluir sobre la utilidad de los modelos como herramientas para la investigación.

- La degradación del biodiésel y la corrosión metálica son un problema real en el uso de biodiésel en los motores diesel lo que hace necesaria la investigación en esta línea para proporcionar información útil para la toma de decisiones tanto en la producción de combustibles como en la fabricación de motores. Las normas que regulan los biodiésel sólo tienen en cuenta la corrosión del *Cu* pero la degradación de los biocombustibles y la corrosión o alteración de los materiales va más allá dando variables que se pueden estudiar tanto por la naturaleza de los biocombustibles como por la variedad de los materiales.

En este trabajo se ha investigado el comportamiento a la corrosión de las piezas que conforman un inyector de un motor diésel mediante inmersión estática y a temperatura ambiente en cuatro biodiésel de diferente materia prima; de aceite de coco, de aceite de colza, de aceite de palma y de aceite de soja. Los resultados de las pruebas evidenciaron inicialmente por inspección visual una diferente corrosión tanto en la diferencia de combustible como por la variedad de las piezas estudiadas. La degradación de biodiésel se confirmó por comparación de los índices de acidez sobre cada uno de los biodiésel en origen y tras la inmersión de las distintas piezas. Los resultados mostraron una degradación generalizada de los biodiésel siendo el de coco el que más se degradó. Todos los combustibles ensayados, después de la prueba realizada, incumplieron el valor de los índices máximo permitidos por las normas. Con respecto a las piezas se comprobó visualmente una ligera presencia de picaduras. Las piezas degradaron de forma diferente a los biocombustibles pero mostraron un cierto patrón siendo el muelle y el perno de presión los que más degradaron, seguido de la carcasa. La arandela mostró la menor interacción con los distintos biodiésel.

El análisis de la superficie expuesta al biodiésel se realizó sobre la arandela del inyector que estuvo sumergida en biodiésel de aceite de soja mediante

la técnica espectroscópica XPS, permitiendo caracterizar la pieza como un acero alta resistencia aleado, entre otros elementos, con cobalto, cobre, manganeso y zinc. Además de tener un tratamiento de nitruración para aumentar sus propiedades mecánicas. Esta técnica ha permitido identificar la presencia de la corrosión evidenciada, mostrando la existencia de Fe_2O_3 , FeO , CuO , ZnO y otros óxidos metálicos. De igual manera se identificó la presencia de sulfatos como $CoSO_4$ y sulfuros de Cu y Zn . Se ha podido escanear la superficie de la pieza ahondando en varias capas atómicas lo que ha mostrado la variación de los elementos y compuestos en profundidad resultado ser una herramienta indiscutible para el análisis de superficies de materiales expuestos a tratamientos superficiales, corrosión así como la identificación de compuestos formados en las misma como carburos, nitruros y óxidos entre otros muchos.

Futuras líneas de investigación

La investigación llevada a cabo en esta tesis doctoral se incluye como un nuevo estudio, ya que hay evidencias de trabajos similares en la literatura. Sin embargo tras el trabajo desarrollado en la misma y a la vista de las conclusiones consideradas se plantean proponer unas nuevas líneas:

- Modelos cinéticos que permitan estimar las variables que afectan a la reacción sin tener que asumirlas como parámetros previamente fijados en las constantes de velocidad.
- Comportamiento del motor diésel frente a biodiésel de diferente materia prima fuera del régimen de alimentación, potencia o velocidad máxima.
- Compatibilidad de biocombustibles y materiales con los que puedan interaccionar.
- Uso de técnicas XPS para el estudio de superficies en contacto con biocombustibles.
- Desarrollo y normalización de nuevos procedimientos para la compatibilidad de los biocombustibles y con los materiales.

Referencias

A

- Abdullah Uzun. *A parametric study for specific fuel consumption of an intercooled diesel engine using a neural network*. Fuel 93 (2012) 189–199
- Agarwal AK, Bijwe J, Das LM. *Wear assessment in biodiesel fuelled compression ignition engine*. J Eng Gas Turbine Power (ASME J) 2003;125(3):820-6.
- Agarwal AK, Srivastava DK, Dwivedi D, Kawatra G, Kumer MR, Bhardwaj OP, et al. *Field trial of biodiesel (B100) and diesel fuelled common rail direct injection Euro-III compliant sports utility vehicles in India condition*. SAE Technical Paper No. 2008-28-77.
- Agarwal AK. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 2007;33:233–71.
- Albuquerque, M. C. G., Machado, Y. L., Torres, A. E. B., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr, C. L., Firmiano, L. R., Parente Jr, E. J. S., *Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends*. Renewable Energy, 2009. 34(3): p. 857-859.
- Almeida ES, Portela FM, Sousa RMF, Daniel D, Terrones MGH, Richter EM, et al. *Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel*. Fuel 2011;90:3480-4.
- Almeida SCA, Belchior CR, Nascimento MVG, LDSR Vieira, Fleury G. *Performance of a diesel generator fuelled with palm oil*. Fuel 2002;81:2097–102.
- Anggraini, A. A. *Wiederverwertung von Gebrauchten Speiseo*. Energetisch-Technischen Bereich -ein Verfahren und Dessen Bewertung; Dep. AgrarTechnik, Universitat Gesamthochschule Kassel: Witzenhausen, Germany, 1999; p 193.

- ASTM International (ASTM, 1994f, ASTM, 1994j). *Standard specification for biodiesel fuel, blend stock (B100) for distillate fuels*; 2002. Available from: <http://www.ast-m.org>
- Aydin HS, Bayindir H. *Performance and emission analysis of cottonseed oil methyl ester in a diesel engine*. *Renewable Energy* 2010;35:588–92.
- Azam, M. M., Waris, A., Nahar, N. M., *Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India*. *Biomass and Bioenergy*, 2005. 29: p. 293–302.

B

- Baiju B, Naik MK, Das LM. *A comparative evaluation of compression ignition engine characteristics using methyl and ethyl esters of karanja oil*. *Renewable Energy* 2009;34:1616–21.
- Bambase, M.E., et al. *Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007. 82(3): p. 273-280.
- Baranescu R., *Biodiesel research-engine warranty policy*, Presented at Commercialization of Biodiesel: Establishment of Engine Warranties, University of Idaho National Center for Advanced Transportation Technology, 1994, pp. 102–106.
- Berrios, M., et al. *A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil*. *Fuel*, 2007. 86(15): p. 2383-2388.
- Bessee, G.B. and J.P. Fey. *Compatibility of Elastomers and Metals in Biodiesel Fuel Blends*. SAE 971690. 1997.
- Biodiesel Handling and Use Guide*. National Renewable Energy Laboratory *Innovation for Our Energy Future* Fourth Edition NREL/TP-540-43672 Revised January 2009. Available electronically at <http://www.osti.gov/bridge>
- Bosch. *VP44 endurance test with E diesel*. Farmington Hills, MI, USA: Robert Bosch Corporation; 2001 [Internal report no. 00/47/3156].
- Bozbas, K., *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008. 12(2): p. 542-552.

C

- Canakci M, Turkcan A, Ozsezen AN. *Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine*. Biomass and Bioenergy 2009;33(5):760-7.
- Canakci M, Van Gerpen J. *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. Trans ASAE 2001;44(6):1429–36.
- Canakci M. *Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fuelled with petroleum diesel fuels and biodiesel*. Bioresource Technology 2007; 98:1167–75.
- Cano, Y. L., *Viabilidad de los biocombustibles: biodiésel y bioetanol - estudio de mercado*. Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Ciencia y Tecnología Agroforestal y Genética, 2009.
- Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., García-Contreras, R., *Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties*. Renewable Energy, 2010. 35(1): p. 208-217.
- Chemical Resisitance Guide*, Wilden Pump & Engineering Co., Grand Terrace, CA, 2005.
- Clark SJ, Wagner L, Schrock MD, Piennaar PG. *Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines*. JAOCS 1984;61(10):1632–8.
- Connemann, J.; Fischer, J. Biodiesel processing technologies. In International Liquid Biofuels Congress (unpublished). Curitiba, Parana, Brazil, July 19-22, 1998; 12 pp. <http://www.biodiesel.de>.
- Coteron, A.; Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. *Recent Res. Dev. Oil Chem.* 1997, 1, 109-114.
- Crouse WH, Angle DL. *Automotive mechanics*. 10th international ed. New York: Macmillan/McGraw-Hill; 1993.

D

- Dambiski, L., *Síntese de biodiesel de óleo de nabo Forrageiro empregando metanol Supercrítico*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- Daryl LR, Peterson C. *Biodiesel testing in two on-road pickups*. SAE Technical Paper No. 1995-952757.
- Demirbas, A., *Importance of biodiesel as transportation fuel*. Energy Policy, 2007. 35(9): p. 4661-4670.

- Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., Santacesaria, E., *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 239(1-2): p. 111-115.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. Fuel, 2008. 87(17-18): p. 3572-3578.
- Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003* Diario Oficial de la Unión Europea, 2003.
- Directiva de 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009*.
- Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. (2003). *Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil*" Fuel 82(11): 1311-1315.
- Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. (2004). *Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil* Energy & Fuels 18(5): 1457-1462.
- Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. (2004). *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production*" Energy & Fuels 18(1): 77-83.
- Dorado, M. P., E. Ballesteros, et al. *Testing Waste Olive Oil Methyl Ester as a Fuel in a Diesel Engine*. Energy & Fuels 2003, 17, 1560-1565
- Dorado, M. P., F. Cruz, et al. (2006). *An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain*. Renewable Energy 31(8): 1231-1237.
- Dorado, M.P., et al., *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Brassica carinata oil for biodiesel production*. Energy & Fuels, 2004. 18(1): p. 77-83.
- Dzida, M. ,Prusakiewicz, P., *The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel*. Fuel, 2008. 87(10-11): p. 1941-1948.

E

- Evera, T., Rajendran, K., Saradha, S., *Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions*. Renewable Energy, 2009. 34(3): p. 762-765.
- Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. 44(15): p. 5491-5499.

Referencias

- Encinar, J. M., González, J. F., Rodríguez-Reinares, A., *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. Fuel Processing Technology, 2007. 88(5): p. 513-522.
- Encinar, J. M., González, J. F., Sabio, E., Ramiro, M. J., *Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L. Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. 38(8): p. 2927-2931.
- Enweremadu, C. C. ,Mbarawa, M. M., *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(9): p. 2205-2224.

F

- Fazal MA, Haseeb ASMA, Masjuki HH. *Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel*. Energy 2011;36:3328-3334.
- Forson FK, Oduro EK, Hammond-Donkoh E. *Performance of jatropha oil blends in a diesel engine*. Renewable Energy 2004;29:1135-45.
- Fraer R, Dinh H, Kenneth Proc, McCormick RL, Chandler K, Buchholz B. *Operating experience and teardown analysis for engines operated on biodiesel blends (B20)*. SAE Technical Paper No. 2005-01-3641.
- Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. JAOCS 1984;61:1638-43.

G

- Geller DP, Adams TT, Goodrum JW, Pendergrass J. *Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity*. Fuel 2008;87:92-102.
- Gerpen, J. V. (2005). *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology 86(10): 1097-1107.
- Ghobadian B, Rahimi H, Nikbakht AM, Najafi G, Yusaf TF. *Diesel engine performance and exhaust emission analysis using waste cooking biodiesel fuel with an artificial neural network*. Renewable Energy 2009;34:976-82.
- Gui, M. M., Lee, K. T., Bhatia, S., *Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock*. Energy, 2008. 33(11): p. 1646-1653.
- Guru M, Koca A, Can O, Cinar C, Sahin F. *Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine*. Renewable Energy 2010;35:637-43.

H

- Haseeb ASMA, Masjuki HH, Ann LJ, Fazal MA. *Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials*. Fuel Process Technol 2010;91:1308-15.
- Haseeb ASMA, Masjuki HH, Ann LJ, Fazal MA. *Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel*. Fuel Process Technol 2010;91:329-34.
- Hasimoglu C, Ciniviz M, Ozsertl ,Icingur Y, Parlak A,Salman MS. *Performance characteristics of a low heat rejection diesel engine operating with biodiesel*. Renewable Energy 2008;33(7):1709-15.
- HazarH, AydinH. *Performance and emission evaluation of a CI engine fuelled with preheated raw rapeseed oil (RRO)-diesel blends*. Applied Energy 2010;87:786-90.
- Hidayet Oguz , Ismail Saritas, Hakan Emre Baydan. *Prediction of diesel engine performance using biofuels with artificial neural network*. Expert Systems with Applications 37 (2010) 6579–6586
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., Natarajan, M., *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(1): p. 143-169.
<http://www.ebb-eu.org/stats.php>. (25/10/2011).
- Hu E, Xu Y, Hu X, Pan L, Jiang S. *Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol*. Renewable Energy 2012; 37 371-378.

I

- Isigigür, A.; Karaosmanoglu, F.; Aksoy, H. A. *Appl. Biochem., Biotechnol.* 1994, 45, 103-112.

J

- Jain S, Sharma MP. *Stability of biodiesel and its blends: a review*. Renew Sustain Energ Rev 2010;14:667-8.

K

- Kalam MA, Masjuki HH. *Biodiesel from palmoil, an analysis of its properties and potential*. Biomass Bioenergy 2002;23:471–9.
- Kalam MA, Masjuki HH. *Emissions and deposit characteristics of a small diesel engine when operated on preheated crude palm oil*. Biomass and Bioenergy 2004;27:289–97.
- Karabektas M, Ergen G, Hosoz M. *The effects of preheated cotton seed oil methyl ester on the performance and exhaust emissions of a diesel engine*. Applied Thermal Engineering 2008;28:2136–43.
- Karmee, S.K., et al., *Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from Pongamia oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2006. 83(10): p. 873-877.
- Knothe G, Dunn RO. *Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals*. J Amer Oil Chem Soc 2003;80:1021-6.
- Knothe, G., *“Designer Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Biodiesel and renewable diesel: A comparison*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. 36(3): p. 364-373.
- Knothe, G., *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. Fuel Processing Technology, 2005. 86(10): p. 1059-1070.
- Knothe, G.; Dunn, R. O. *Biofuels Derived from Vegetable Oils and Fats*. In *Oleochemical Manufacture and Applications*; Gunstone, F. D., Hamilton, R. J., Eds.; Sheffield Academic Press: Sheffield, U.K., 2001; pp 107-163
- Krawczyk, T. In *International news on fats, oils and related materials*; American Oil Chemists Society Press: Champaign, IL, 1996; Vol. 7, p801.

L

- Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B., *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils*. Bioresource Technology, 2001. 80(1): p. 53-62.
- Lee, J.-S., Saka, S., *Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies*. Bioresource Technology, 2010. 101(19): p. 7191-7200.
- Leung, D. Y. C., Wu, X., Leung, M. K. H., *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. 87(4): p. 1083-1095.

- Lin L, Ying D, Chaitep S, Vittayapadung S. *Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel*. Applied Energy 2009;86:681–8.
- Liu K. *Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials*. JAOCS 1994;71(11): 1179–87.

M

- Ma F, Clements LD, Hanna MA. The effect of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. Trans ASAE 1998;41(5):1261–4.
- Ma, F. ,Hanna, M. A., *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 1999. 70(1): p. 1-15.
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. 11(6): p. 1300-1311.
- Mazzoleni C, Kuhns HD, Moosmüller H, Witt J, Nussbaum NJ, Chang MCO, et al. *A case study of real-world tailpipe emissions for school buses using a 20%*
- McCormick R.L., Ratcliff M, Moens L., Lawrence R..*Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests*. Fuel Process and Technology 88 (2007) 651–657.
- Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. Renew Sust Energy Rev 2006;10(3):248–68.
- Mittelbach M, Pokits B, Silberholz A. *Diesel fuel derived from vegetable oils, IV: production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. Liquid fuels from renewable resources, Proceedings of the alternative energy conference*. Michigan (USA): American Society of Agricultural Engineers; 1994. p. 74.
- Mittelbach, M., *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*. Bioresource Technology, 1996. 56(1): p. 7-11.
- Mittelbach, M.; Pokits, B.; Silberholz, A. *International Winter Meeting of the American Society of Agricultural Engineers*, Nashville, TN, December 14-15, 1992; American Society of Agricultural Engineers St. Joseph, MI, 1992; pp 431-434.
- Moulder J.F.,Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc.
- Muniyappa, P. R.; Brammer, S. C.; Noureddini, H. *Bioresour. Technol.* 1996, 56, 19-24.
- Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., Nedunchezian, N., *Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines--A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(3): p. 653-662.

N

- Narvaez, P.C., S.M. Rincon, and F.J. Sanchez, *Kinetics of palm oil methanolysis*. Journal of the American Oil Chemists Society, 2007. 84(10): p. 971-977.
- Norouzi S, Eslami F, Wyszynski ML, Tsolakis A. *Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper*. Fuel Processing Technology 104 (2012) 204–210
- Nouredini H. and D. Zhu, *Kinetics of transesterification of soybean oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1997. 74(11): p. 1457-1463
- Nye, M. J.; Williamson, T. W.; Deshpande, S.; Schrader, J. H.; Snively, W. H. *JAACS* 1983, 60, 1598-1601.

O

- Oner C, Altun S .*Biodiesel production from inedible an imaltallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine*.*AppliedEnergy*2009;86:2114–20.
- O-Ring Chemical Compatibility Guide*, www.efunda.com. accessed July 12, 2008.

P

- Panwar NL, Shrirame HY, Rathore NS, Jindal S, Kurchania AK. *Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil*. *Applied Thermal Engineering* 2010; 30:245–9.
- Parker O-Ring Handbook*, Parker Hannilin Corporation, O-Ring Division, Lexington, KY, 2007.
- Peña, R., Romero, R., Martínez, S. L., Ramos, M. J., Martínez, A., Natividad, R., *Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(3): p. 1186-1189.
- Peterson CL, Perkins LA, Auld DL. *Durability testing of transesterified Winter Rape Oil (Brassica napus L.) as fuel in smallbore, multi-cylinder, di, ci engine*. SAE Technical Paper No. 1991-911764.
- Peterson, C. L.; Reece, D. L.; Cruz, R.; Thompson, J. *A Comparison of Ethyl and Methyl Esters of Vegetable Oil as Diesel Fuel Substitute: Liquid-Fuels from Renewable Resources; Proceedings of Alternative Energy Conference; American Society of Agricultural Engineers*, 1992; pp 99-110.
- Pinzi, S., Garcia, I. L., Lopez-Gimenez, F. J., Luque de Castro, M. D., Dorado, G., Dorado, M. P., *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A*

- Review of Social, Economical and Technical Implications*. Energy & Fuels, 2009. 23(5): p. 2325-2341.
- Pisarello, M.L., et al. *Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(9): p. 1005-1014.
- Plan de acción nacional de energías renovables de España (PANER) 2011 - 2020*. Ministerio de Industria, Turismo y comercio, Gobierno de España.
- Prateepchaikul G, Apichato T. *Palm oil as a fuel for agricultural diesel engines: comparative testing against diesel oil*. SONGKLANAKARIN J Sci Technol 2003;25(3):317–26.
- Predojevic, Z. J., *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel, 2008. 87(17-18): p. 3522-3528.
- Pryor RW, Hanna MA, Schinstock JL, Bashford LL. *Soybean oil fuel in a small diesel engine*. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 1983;26:333–7.

Q

- Qi DH, et al. *Combustion and performance evaluation of a diesel engine fuelled with biodiesel produced from soybean crude oil*. Renewable Energy 2009;34:2706–13.

R

- Raadnui S, Meenak A. *Effects of refined palm oil (RPO) fuel on wear of diesel engine components*. Wear 2003;254:1281–8.
- Raheman H, Ghadge SV. *Performance of compression ignition engine with mahua (Madhuca indica) biodiesel*. Fuel 2007;86:2568–73.
- Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., Pérez, Á., *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. Bioresource Technology, 2009. 100(1): p. 261-268.
- RD 1088/2010, de 3 de septiembre BOE 215/2010 de 4 de septiembre de 2010.
- Redel-Macias, M.D., et al., *Air and noise pollution of a diesel engine fueled with olive pomace oil methyl ester and petrodiesel blends*. Fuel, 2012. 95(1): p. 615-621

S

- Sams, T.; Tieber, J.; Mittelbach, M. Biodiesel from used frying oil. Proceedings in ALTENER Conference: Renewable Energy Entering the 21st Century. Sitges, November 25-27, 1996; pp 1391-1408.
- Santacesaria, E., Vicente, G. M., Di Serio, M., Tesser, R., *Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges*. Catalysis Today, 2012.
- Saraf, S., Thomas, B., *Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality*. Process Safety and Environmental Protection, 2007. 85(5): p. 360-364.
- Sarin A, Arora R, Singh NP, Sarin R, Malhotra RK. *Oxidation stability of palm methyl ester: effect of metal contaminants and antioxidants*. Energy Fuel 2010;24:2652-6.
- Sarin A, Arora R, Singh NP, Sharma M, Malhotra RK. *Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel*. Energy 2009;34:1271-5.
- Schumacher L. *Engine oil impact literature search and summary, a final report for the national biodiesel board*. USA: National Biodiesel Board; 1996.
- Shahid, E. M., Jamal, Y., *A review of biodiesel as vehicular fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. 12(9): p. 2484-2494.
- Sharma, Y. C., Singh, B., *Development of biodiesel: Current scenario*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(6-7): p. 1646-1651.
- Singh, A. K., Fernando, S. D., Hernandez, R., *Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication*. Energy & Fuels, 2007. 21(2): p. 1161-1164.
- Singh, S. P., Singh, D., *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. 14(1): p. 200-216.
- Srivastava PK, Verma M. *Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy*. Fuel 2008;87:1673-7.
- Sureshkumar K, Velraj R, Ganesan R. *Performance and exhaust emission characteristics of a CI engine fuelled with Pongamia pinnata methyl ester (PPME) and its blends with diesel*. Renewable Energy 2008;33:2294-302.

T

- Terry, B., R.L. McCormick, M. Natarajan. *Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability*. SAE 2006-01-3279, 2006.
- Thomas, E., R.E. Fuller, K. Terauchi. *Fluoroelastomer Compatibility with Biodiesel Fuels*, SAE 2007-01-4061, 2007.
- Tsuchiya T, Shiotani H, Goto S, Sugiyama G, Maeda A. *Japanese standards for diesel fuel containing 5% FAME blended diesel fuels and its impact on corrosion*. SAE Technical Paper No. 2006-01-3303.

U

- UNE-EN 14214:2013 *Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo*. Disponible en <http://www.aenor.es>.
- UNE-EN 590:2009 *Combustibles para automoción. Combustibles para motor diesel (gasóleo). Requisitos y métodos de ensayo*. Disponible en <http://www.aenor.es>.

V

- Van Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol* 2004.
- Veli Çelik, Erol Arcakliog lu. *Performance maps of a diesel engine*. *Applied Energy* 81 (2005) 247-259
- Vicente, G., et al., *Kinetics of sunflower oil methanolysis*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(15): p. 5447-5454.
- Vicente, G., M. Martinez, and J. Aracil, *Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis*. *Energy & Fuels*, 2006. 20(4): p. 1722-1726.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., *Biodiésel: una alternativa real al gasóleo mineral*. *Ingeniería Química*, 2001. 377(3): p. 135-145.
- Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., *A review on FAME production processes*. *Fuel*, 2010. 89(1): p. 1-9.

W

- Watts J.F., Wolstenholme J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.

Referencias

Y

Yusaf T.F., YousifB.F., Elawad M.M. *Crude palm oil fuel for diesel-engines: experimental and ANN simulation approaches*. Energy2011;36:4871–8.

Yusuf Çay, Çiçek, Fuat Kara, Selami Sagiroglu. *Prediction of engine performance for an alternative fuel using artificial neural network*. Applied Thermal Engineering 37 (2012) 217e225

Z

Zheng, D.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* 1996, 57, 137-142.

Se terminó de escribir en Córdoba el día 28 de septiembre de 2013