

# **1. INTRODUCCIÓN**

## 1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La escasez de recursos naturales, debido al exponencial crecimiento demográfico, es uno de los temas más preocupantes de los últimos años.

A lo largo del siglo XX, se ha multiplicado por más de 4 veces la población mundial y, aunque haya disminuido la tasa de crecimiento de población, sigue aumentando año tras años, pudiendo duplicarse de nuevo en pocas décadas (Joan Alberich, 2010). Es preciso, por ello, valorar el papel de esta explosión demográfica que, unido al elevado consumismo de la sociedad occidental, y cada vez más de los países emergentes, se está llegando a una situación auténtica emergencia planetaria.

Para sostener ese crecimiento en el consumo, el uso de las fuentes de energía también se ha incrementado. Las fuentes de energía son los recursos naturales que el hombre utiliza para extraer energía con la que realizar un trabajo para hacer funcionar las máquinas, las industrias y los transportes. Y, como todo en la historia, las fuentes de energía han ido variando (Fig. 1-1), pero siempre con una predominancia de las de origen fósil.

Se pueden clasificar en 2 grandes grupos: las fuentes de energía no renovables, y las fuentes de energía renovables:

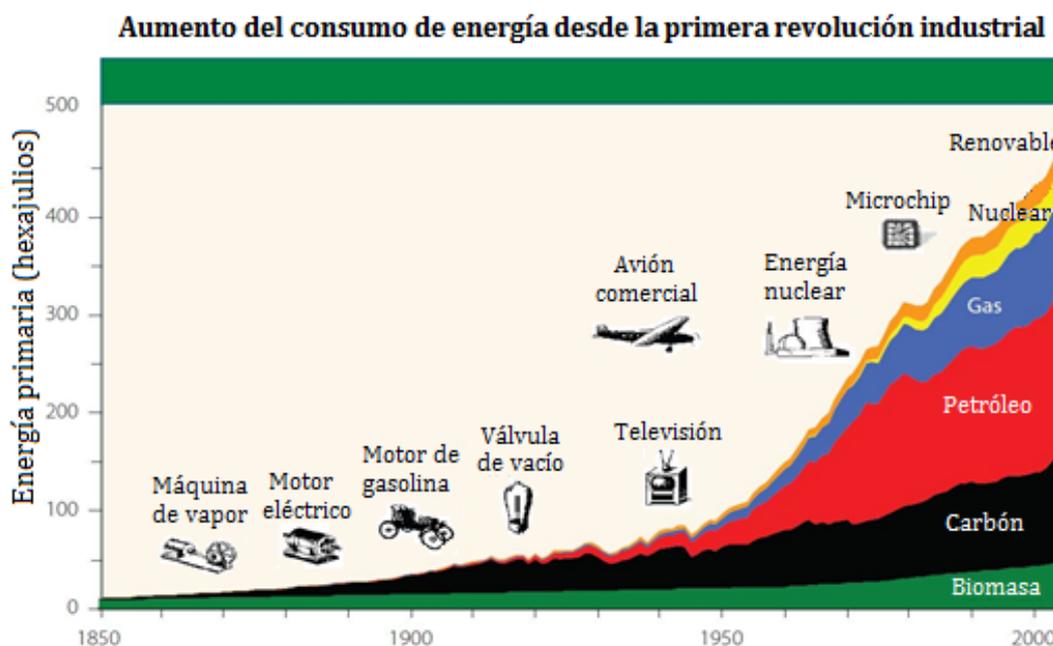


Fig. 1-1 Evolución demanda y fuentes de energía histórica (Planetsave, 2014)

## 1.1 Fuentes de energía no renovables

Las fuentes de energía no renovables son aquellas que se encuentran de forma limitada en el planeta y se consumen a mayor velocidad de la que se producen, por lo que tienen una vida limitada.

Entre ellas destacan el carbón, formado a partir de la acumulación de vegetales, el petróleo, principal fuente de energía en la actualidad, cuyo origen es similar al del carbón, el gas natural, mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros de composición variable, y la energía nuclear, obtenida en forma de calor, al llevar a cabo la fisión o fusión de los átomos.

Al consumirse a mayor velocidad de la que se generan, se puede calcular el tiempo restante de su aprovechamiento según las reservas estimadas, como se puede comprobar en la Fig. 1-2. Sin embargo, debido al avance de la tecnología con el paso de los años, suelen ser rentables el aprovechamiento de reservas que antes no lo eran, por lo que se incrementa el número de años de aprovechamiento.

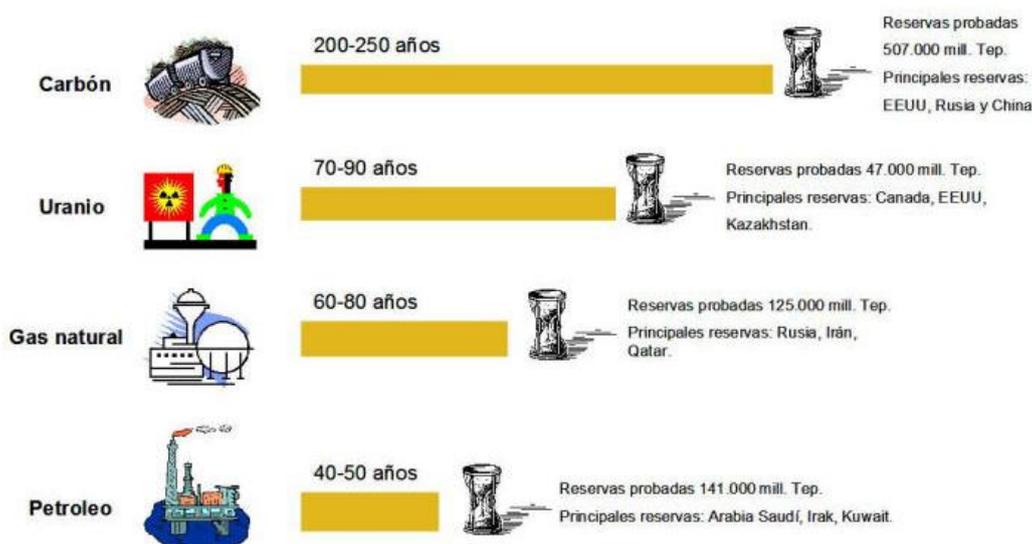


Fig. 1-2 Reservas fuentes de energía (AF, 2015)

## 1.2 Fuentes de energía renovables

Las energías renovables son las procedentes de fuentes naturales virtualmente inagotables (sol, viento, etc.) o su velocidad de generación es mayor a la de su consumo.

Las más destacables en la actualidad son la hidráulica, obtenida a partir del agua retenida en embalses o pantanos a gran altura, la solar (térmica o fotovoltaica), producida por la energía que llega del sol, y la eólica, que aprovecha la fuerza del viento.

## 2. EFECTOS CLIMÁTICOS

Debido al crecimiento exponencial de la demanda energética en el último siglo, las emisiones también se han visto incrementadas, ocasionando un aumento de la temperatura global del planeta superior al natural, como se puede observar en la Fig. 1-3

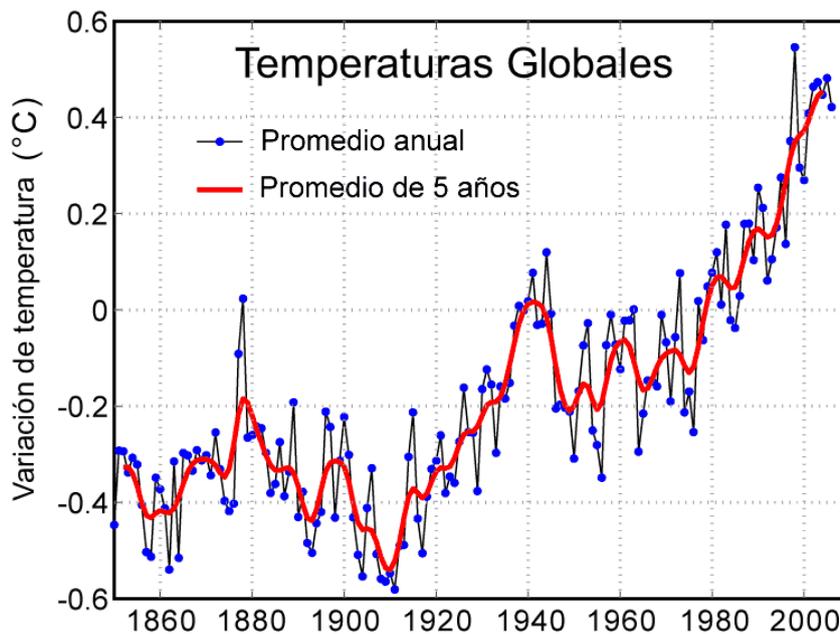


Fig. 1-3 Variación temperatura planeta (CCG, 2015)

En los países desarrollados, el aumento de las emisiones ocasionado por la cada vez mayor demanda energética se ha visto paliado gracias al empleo de procesos más eficientes, pero en países cuya industrialización se está dando en la actualidad, el uso de materias primas con un mayor porcentaje de emisiones, como es el carbón, hace que las emisiones globales aumenten (Fig. 1-4).

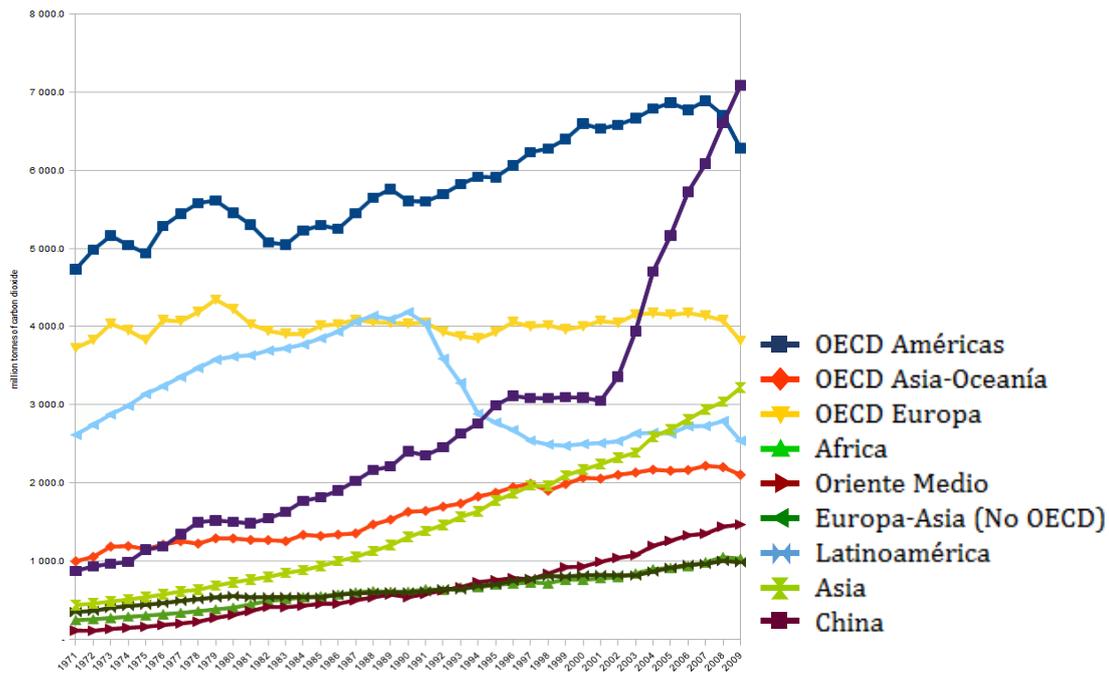


Fig. 1-4 Emisión CO2 por países

El descenso de las reservas petrolíferas y la consecuente subida de precio del producto, unido al incremento de la conciencia social acerca del medio ambiente, ha ocasionado que en las últimas décadas se haya ido incentivando la obtención de energía por otras vías (no fósiles).

Los sectores que más emisiones producen, y los que más energía consumen, son la producción de energía eléctrica (centrales térmicas), el transporte y la industria.

Europa se ha posicionado con una política muy restrictiva en cuestión de emisiones. Por eso, se ha adoptado la conocida estrategia de 20-20-20, que pretende alcanzar los siguientes objetivos en 2020 (respecto a las cifras de 1990):

- Reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en un 20 %.
- Ahorrar el 20% del consumo de energía mediante una mayor eficiencia energética; además, en cada país el 10% de las necesidades del transporte deberán cubrirse mediante biocombustibles.
- Promover que el uso de energías renovables alcance el 20 %.

No obstante, estas cifras denotan cierto optimismo, y el cumplimiento de los objetivos aún se encuentra lejos en la actualidad (EUR-Lex, 2012).

### **3. BIOCOMBUSTIBLES**

A diferencia de los combustibles fósiles que provienen de la energía almacenada durante largos períodos en los restos fósiles, los biocombustibles provienen de la biomasa, que es una fuente de energía renovable.

Entre los cultivos que se pueden utilizar para la elaboración de biocombustibles están los de alto contenido en carbohidratos (caña de azúcar, maíz, mandioca), las oleaginosas (soja, girasol, palma) y las esencias forestales (eucalipto, pino).

Todos ellos reducen el volumen total de CO<sub>2</sub> que se emite en la atmósfera, ya que lo absorben a medida que crecen y emiten prácticamente la misma cantidad que los combustibles convencionales cuando se queman, por lo que se produce un proceso de ciclo cerrado.

Los biocombustibles suelen mezclarse con otros combustibles en pequeñas proporciones (5 o 20 %), proporcionando una reducción útil pero limitada de gases de efecto invernadero. En Europa y Estados Unidos, se ha implantado una legislación que exige a los proveedores mezclar biocombustibles hasta unos niveles determinados (BD, 2008).

Los biocombustibles, además de la reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, permiten mejorar la seguridad energética de un país disminuyendo la dependencia de importar combustibles convencionales y de la volatilidad de su precio, además de la creación de empleo que supone en las zonas rurales.

Los biocombustibles tienen como función principal sustituir a los combustibles convencionales en el transporte (Fig. 1-5), con la cualidad, de que no es necesario sustituir el sistema de combustión completo para el cambio de combustible.

Los exponentes de esta sustitución son el bioetanol, producido a partir de la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas; el biodiésel, obtenido a partir de la esterificación o transesterificación de los ácidos grasos que poseen las semillas oleaginosas; el DME, gas derivado del metano para sustituir al propano y gases licuados del petróleo, y el gas de síntesis, que se considera biocombustible al gasificar la biomasa.

<p>Etanol</p>  <p>26.9 MJ/kg</p>	<p>Biodiesel</p>  <p>37.5 MJ/kg</p>	<p>DME</p>  <p>28.9 MJ/kg</p>	<p>Gas natural "sintético"</p> <p>CH<sub>4</sub></p> <p>49.5 MJ/kg</p>
<p>Gasolina</p>  <p>43.4 MJ/kg</p>	<p>Diésel</p>  <p>42.8 MJ/kg</p>	<p>Propano</p>  <p>46.3 MJ/kg</p>	<p>Gas natural</p> <p>CH<sub>4</sub></p> <p>49.5 MJ/kg</p>

Fig. 1-5 Comparación combustibles fósiles:biocombustibles (BF, 2013)

Tanto el bioetanol como el biodiésel están pensados para sustituir a la gasolina y al diésel convencional en el sector transporte fundamentalmente. En la actualidad, se pueden incorporar a los motores en una pequeña proporción (5-20 %), sin necesidad de alterar su diseño. Pero con leves modificaciones, como el cambio de las tuberías hechas a partir de elastómeros, que pueden desgastarse con el metanol contenido en el biodiésel, por ejemplo, se pueden utilizar en concentraciones del 100 % (JTF, 2008).

Además de los biocombustibles, existen otras alternativas a los combustibles convencionales para el transporte, principalmente la pila de hidrógeno y el coche eléctrico. Pero, debido al elevado coste de las pilas de hidrógeno, el mercado se ha decantado por la utilización de coches eléctricos en la actualidad, existiendo ya modelos comerciales o incluso fabricantes enteros, como por ejemplo los coches Tesla.

La producción de estos “sustitutos”, así como la de otras energías renovables, se clasifica según su madurez tecnológica, clasificándose en 3 grupos: primera, segunda y tercera generación.

Los de primera generación son aquellos que actualmente se encuentran comercializadas, ya que es una tecnología madura y rentable. Utilizan como materias primas la biomasa, especialmente de cultivos agrícolas destinados a la alimentación humana, para diferenciarlos de la segunda generación que no compite con la producción de alimentos (Fig. 1-6).

El bioetanol de primera generación se obtiene a partir de material vegetal diverso, y puede utilizarse en motores de gasolina convencionales mezclado hasta el 15%.



Fig. 1-6 Comparación materias primas biocombustibles 1ª y 2ª generación (SS, 2014)

En mayores proporciones (hasta un 85%) sólo puede emplearse en vehículos específicos, denominados de “flex fuel”. Sin embargo, el biodiésel que se obtiene a partir de semillas oleaginosas, aceites vegetales o grasas de animales, puede emplearse en motores diésel en estado puro o mezclado con gasóleo convencional en diferentes proporciones (5, 10, 20, etc.) (AAE, 2012)

Las tecnologías segunda generación son muy prometedoras por su potencial para reducir costes de producción. Se producen a partir de materias primas con coste nulo o reducido pero de elevado potencial, como biomazas lignocelulósicas o residuos orgánicos, siendo esta la alternativa utilizada para este proyecto.

Los biocarburantes de tercera generación utilizan materias primas no comestibles, similar a los de segunda generación, pero usando una biotecnología más avanzada (a menudo por medio de técnicas de biología molecular) para mejorar la conversión de biomasa a biocombustible.

El uso de cualquier tipo de alimento como materia prima para la producción de biocarburantes supone un peligro en la seguridad alimentaria global. En los países con menos recursos, que emplean la mayoría de los mismos en la alimentación, si aumenta la demanda de materia prima, provoca una elevación de su precio, y hace que ciertos alimentos se conviertan en inaccesibles para un segmento de la población. Por ello, se valora más la fabricación de biocombustibles a partir de productos que no compitan con el mercado alimentario como, por ejemplo, residuos de otros procesos.

Actualmente, los biocarburantes más comercializados, tanto en España, como en el resto del mundo son el biodiésel y el bioetanol, debido a su facilidad a la hora de introducirse en el mercado actual de motores.

En España el número de biorefinerías creadas, principalmente de biodiésel es elevado, tal como se puede apreciar en la Fig. 1-7. Actualmente existen 36 plantas de producción de biodiésel en España (BDO, 2015).



*Fig. 1-7 Plantas de biodiésel en España (2015)*

## **4. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL**

### **4.1 Materia prima**

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción de biodiésel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soja (Estados Unidos) y el coco (Filipinas); y los aceites de frutos oleaginosos como la palma (Malasia e Indonesia). Por razones climatológicas, la colza (*Brassica napus*) se produce principalmente en el norte de Europa y el girasol (*Helianthus annuus*) en los países mediterráneos del sur, como España o Italia (BD, 2009).

La utilización de estos aceites para producir biodiésel en Europa ha estado asociada a las regulaciones de retirada obligatoria de tierras de la Política Agraria Común (PAC) que permite el cultivo de semillas oleaginosas a precios razonables. Sin embargo, la dedicación de sólo las tierras de retirada para la producción de materias primas energéticas supone un riesgo por cuanto estas superficies varían en el tiempo, ya que el régimen de retirada de tierras depende de la oferta y la demanda de cereales alimentarios, lo que implica que este índice está sujeto a alteraciones. En España, tanto el uso de cultivos tradicionales como energéticos está condicionado por la producción del aceite, ya que la producción media por hectárea de aceite de girasol resulta poco atractivo, desde el punto de vista del agricultor, para elegir este cultivo como fuente de obtención de biocarburantes (ML, 2013).

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. En este sentido, destacan la utilización, como materias primas de la producción de biodiésel, de los aceites de *Camelina sativa*, *Crambe abyssinica* y *Jatropha curcas*. Existen otros cultivos que se adaptan mejor a las condiciones de España y que presentan rendimientos de producción mayores. En concreto, se trata de los cultivos de *Brassica carinata* y *Cynara cardunculus*. La *Brassica carinata* es una alternativa real al secano y regadío extensivo. La *Cynara cardunculus* es un cultivo plurianual y permanente, de unos diez años de ocupación del terreno, y orientado fundamentalmente a la producción de biomasa, aunque también pueden aprovecharse sus semillas para la obtención de aceite. Se obtienen de 2.000 a 3.000 kilogramos de semillas, cuyo aceite sirve de materia prima para la fabricación de biodiésel (Vicente 1998, 2001).

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiésel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costes de tratamiento como residuo. Además, como valor añadido, la utilización de aceites usados significa la buena gestión y uso del residuo.

La estructura de los ácidos grasos es comúnmente denotada por el nombre del hidrocarburo del cual proviene, por su nombre común o por su nomenclatura abreviada la cual muestra el número de átomos de carbono y el número de dobles enlaces presentes, seguida del nombre sistemático del ácido.

La longitud de cadena de los ácidos grasos varía entre cuatro y veinticuatro átomos de carbono y un contenido de hasta tres dobles enlaces. Los ácidos grasos más comunes son el ácido laurico (C-12:0), el ácido mirístico (C-14:0), el ácido palmítico (C-16:0), el ácido esteárico (C-18:0), el ácido araquídico (C-20:0), el ácido behénico (C-22:0) y el ácido lignocérico (C-24:0). Asimismo, los ácidos grasos mono-insaturados más importantes son el ácido oleico (C-18:1) y el ácido yerúico (C-22:1) y entre los ácidos poli-insaturados resalta el ácido linoleico (C-18:2) y el ácido linolénico (C-18:3).

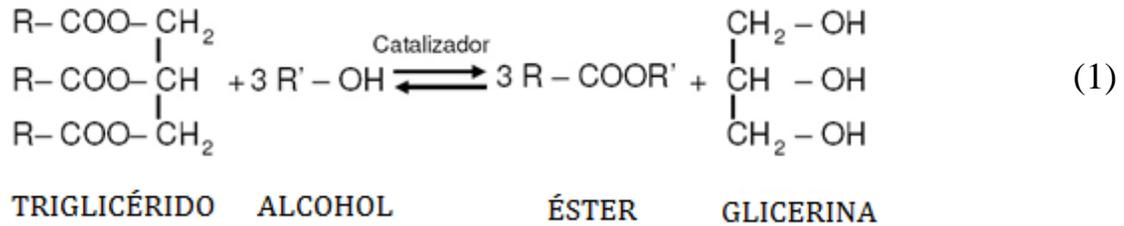
La composición de ácidos grasos presentes en los aceites y las grasas naturales varía ampliamente dependiendo no sólo de la planta o especie animal sino entre las mismas especies. Entre los factores que pueden afectar la composición de ácidos grasos de los aceites se encuentran las condiciones climáticas, el tipo de suelo, la estación de cultivo, la salud de la planta, las condiciones microbiológicas, la ubicación de la semilla en relación con la flor y la variación genética de la planta. Asimismo, la composición de la grasa y el aceite animal varía dependiendo del animal, su dieta, su salud, la localización de la grasa y la madurez del animal. Los diferentes ácidos grasos que se encuentran en el triglicérido componen el perfil de ácidos grasos o la composición de ácidos grasos del aceite vegetal o de la grasa animal. Debido a que los ácidos grasos tienen distintas propiedades físicas y químicas, el perfil de ácidos grasos es uno de los parámetros más importantes que determina las propiedades correspondientes del aceite vegetal o de la grasa animal (EHU, 2009).

En general, el biodiésel producido a partir de aceites vegetales está formado por una mezcla de ésteres de ácidos grasos con un número de átomos de carbono que varían entre 14 y 22 y varios niveles de insaturación.

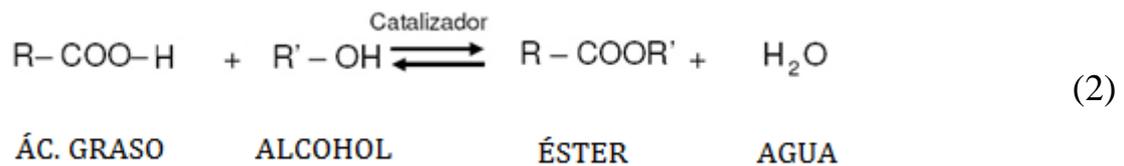
## **4.2 Reacción**

El biodiésel puede ser producido a partir de una reacción de esterificación, de transesterificación (el más extendido comercialmente) o mediante una combinación de las mismas para aprovechar el subproducto de ácidos grasos.

La más extendida comercialmente es la transesterificación (Ec. 1), que consiste en la reacción entre aceites (triglicéridos de aproximadamente 18 C) y alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol), en una relación de 1:3, dando como productos esteres y glicerina.



En la esterificación (Ec. 2), sin embargo, lo que reacciona es un ácido graso libre reacciona con alcohol dando éster y agua.



En ambas reacciones se deben usar catalizadores para que la operación se dé con mayor rapidez y efectividad. El catalizador usado puede ser homogéneo (líquido) o heterogéneo (sólido), y dentro de estas existen catalizadores ácidos y básicos (Gurski, et al. 2012)).

- **Catalizador homogéneo básico**

El método clásico y más usado para producir biodiésel es a través del uso de este tipo de catalizador. Las ventajas que aporta este método son su reducido precio y la rapidez con la que se da la reacción. Sin embargo, este catalizador tiene una seria limitación: los ácidos grasos libres (FFA) contenidos en la materia prima no deben exceder el 0,5% en peso, porque de lo contrario se produce jabón, que requiere unidades de proceso para su eliminación, lo que aumenta los costes de producción y operación aguas abajo del reactor. Otras desventajas son la dificultad a la hora de separar el catalizador líquido del producto y que el catalizador no puede ser reciclado, debiéndose añadir catalizador fresco

continuamente al proceso. Los catalizadores básicos homogéneos más comunes son soluciones al 0,1 % de hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH).

- **Catalizador homogéneo ácido**

Otra opción usual para la producción de biodiésel es utilizar un catalizador ácido homogéneo, que también posee un precio reducido, aunque a diferencia del anterior, la reacción es más lenta. Se puede incrementar la velocidad de reacción añadiendo más metanol, aunque ello supone un incremento en el coste de producción. Por otra parte, el catalizador ácido no produce jabón como subproducto. El catalizador ácido homogéneo también es difícil de separar, y no puede ser reutilizado tras su uso. Esto conduce a un problema con la generación de residuos, así como una gran necesidad de añadir catalizador nuevo continuamente. El catalizador ácido líquido más utilizado y eficaz es el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

- **Catalizador heterogéneo básico**

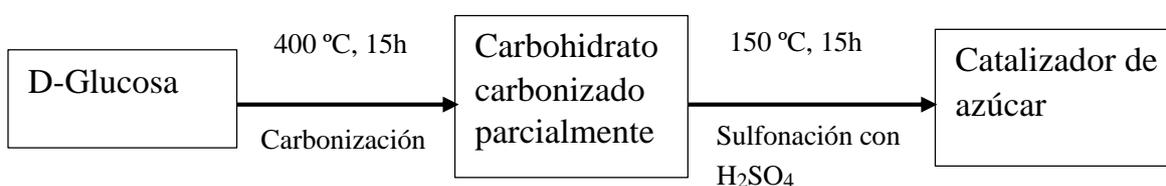
Con el fin de reducir la cantidad de residuos generados al utilizar catalizadores básicos líquidos, se desarrollaron catalizadores alcalinos heterogéneos, que pueden ser introducidos de nuevo en el proceso de producción. Las ventajas adicionales de este tipo de catalizador son una fácil separación del producto, y un menor riesgo para los operarios respecto a los anteriores. Las principales desventajas son el alto coste del catalizador y la velocidad de reacción relativamente más lenta que con los catalizadores homogéneos. Aunque la adición de metanol extra a la reacción puede mejorar la velocidad de reacción, el proceso de reacción todavía seguirá siendo más lento que cuando se usan catalizadores homogéneos, ya sean ácidos o básicos. Otro factor a considerar es que al reutilizar el catalizador heterogéneo tiende a degradarse y perder su actividad debido al “leaching” (lixiviación del catalizador). Algunos catalizadores básicos heterogéneos son el óxido de magnesio (MgO), el metóxido de calcio  $Ca(CH_3O)_2$ , y el óxido de zinc (ZnO).

- **Catalizador heterogéneo ácido**

Los catalizadores ácidos heterogéneos son más seguros para la salud humana que sus homólogos homogéneos, ya que son menos corrosivos. Además, reducen la producción de residuos ya que se pueden reciclar pero, desafortunadamente, también puede darse el antes comentado “leaching”, degradando el catalizador. Otras desventajas son que los costes de producción y de recuperación tienden a ser muy altos. La tasa de producción de biodiésel también disminuye en comparación con el uso de catalizador líquido. Algunos catalizadores ácidos heterogéneos populares que se utilizan incluyen Amberlyst-15, Nafion y zeolitas.

### 4.3 Obtención del catalizador

Recientemente, se ha hallado un método para la producción de un catalizador heterogéneo ácido a partir de la carbonización incompleta de carbohidratos, seguidos de una sulfonación con ácido sulfúrico (Fig. 1-8).



*Fig. 1-8 Proceso producción catalizador en base azúcar (Zong, et al., 2007)*

Este catalizador es el elegido para la producción de biodiésel en este proyecto, ya que ha demostrado experimentalmente ser más efectivo que sus homólogos convencionales en aceites usados, además de tener un coste mucho más reducido, lo que le supone una importante ventaja, ya que uno de los inconvenientes de los catalizadores ácidos heterogéneos es su precio.

En el estudio realizado por Min-Hua Zong (Zong, et al., 2007) se observa que los resultados obtenidos con este catalizador son muy prometedores para la industria del biodiésel, y su rentabilidad. Se puede disminuir el tiempo necesario considerablemente si se aumenta la temperatura de reacción y la relación metanol:aceite (Fig. 1-9).

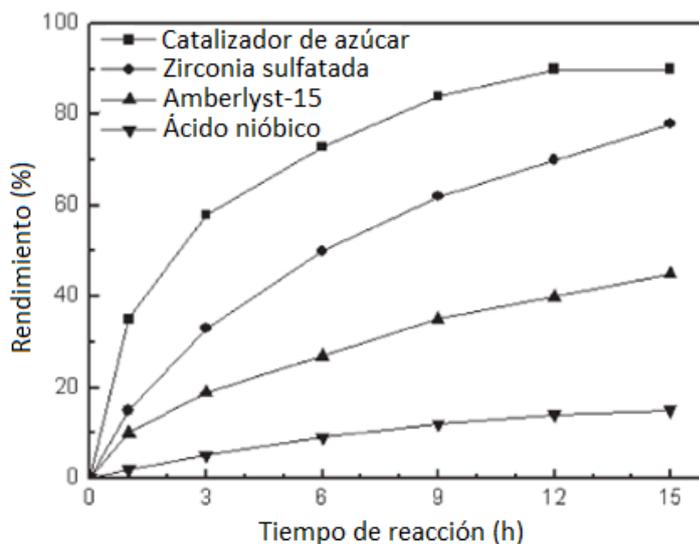


Fig. 1-9 Comparación rendimientos de producción de biodiésel (Zong, et al., 2007)

## 5. NORMAS

Una norma es un documento que ha sido desarrollado y establecido dentro de los principios de consenso de la organización, y que cumple los requisitos de los procedimientos y regulaciones de la organización en cuestión. Las normas elaboradas por consenso se elaboran con la participación de todas las partes que tienen intereses en el desarrollo o uso de las normas.

Se van a emplear las normas ASTM, debido a su predominancia frente al resto en el ámbito de la ingeniería.

### 5.1 Biodiésel

La norma empleada para la producción de biodiésel es la ASTM D6751, que cubre mezclas de biodiésel con una pureza del 100 %, en los grados S15 y S500 para uso como componente de mezcla con los combustibles destilados medios. Esta especificación establece las propiedades requeridas de los combustibles diésel en el momento y lugar de entrega. El biodiesel especificado será ésteres de mono-alquilo de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales y grasas animales (ASTM, 2015).

<b>PROPIEDADES</b>	<b>MÉTODO ASTM</b>	<b>LÍMITE</b>
<b>Calcio y Magnesio</b>	<b>EN 14538</b>	<b>5 máx.</b>
<b>Punto de flash</b>	<b>D93</b>	<b>93 mín.</b>
<b>Monoglicéridos</b>	<b>D6584</b>	<b>0,4 máx.</b>
Contenido metanol	<b>EN 14110</b>	<b>0,2 máx.</b>
Flash Point	<b>D93</b>	<b>130 mín.</b>
<b>Agua y sedimentos</b>	<b>D2709</b>	<b>0,05 máx.</b>
<b>Viscosidad cinemática</b>	<b>D445</b>	<b>1,9-6,0</b>
<b>Ceniza sulfatada</b>	<b>D84</b>	<b>0,02 máx.</b>
<b>Sulfuro</b>	<b>D5453</b>	
Grado S15		<b>0,0015 máx.</b>
Grado S500		<b>0,05 máx.</b>
<b>Corrosión de tiras de cobre</b>	<b>D130</b>	<b>3 máx.</b>
<b>Cetanos</b>	<b>D613</b>	<b>47 mín.</b>
<b>Residuo de carbón</b>	<b>D4530</b>	<b>0,05 máx.</b>
<b>Número ácido</b>	<b>D664</b>	<b>0,5 máx.</b>
<b>Glicerina libre</b>	<b>D6584</b>	<b>0,02 máx.</b>
<b>Glicerina total</b>	<b>D6584</b>	<b>0,24 máx.</b>
<b>Contenido fósforo</b>	<b>D4951</b>	<b>0,001 máx.</b>
<b>Destilación</b>	<b>D1160</b>	<b>360 máx.</b>
<b>Sodio/Potasio</b>	<b>EN 14538</b>	<b>5 máx.</b>
<b>Estabilidad de oxidación</b>	<b>EN 15751</b>	<b>3 mín.</b>
<b>Filtración fría</b>	<b>D7501</b>	<b>200 máx.</b>
<b>Hechura</b>	<b>Visual/D4176</b>	<b>Limpio</b>

*Tabla 1-1 Especificaciones para el biodiésel según ASTM D6751*

## 5.2 Tuberías

La normativa requerida en las tuberías diseñadas es la ASTM A-53, siendo la más extendida entre tuberías de acero al carbono. Esta especificación trata sobre tubos de acero galvanizados por inmersión en caliente, negro, soldado y sin costura en NPS 1/8 hasta NPS 26 [DN 6 hasta DN 650] (ASTM, 2015).